

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DELLA TUSCIA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE DEI BENI CULTURALI

Corso di Dottorato di Ricerca in
MEMORIA E MATERIA DELLE OPERE D'ARTE ATTRAVERSO I PROCESSI DI
PRODUZIONE, STORICIZZAZIONE, CONSERVAZIONE, MUSEALIZZAZIONE

XXIV Ciclo

*Igialli di piombo, stagno, antimonio: colore e materia
dell'opera d'arte*
L-ART/04

Tesi di dottorato di:

Dott. ssa **Giorgia Agresti**

Coordinatore del corso

Prof. ssa Silvia Maddalo

Firma

Tutore

Dott. ssa Claudia Pelosi

Firma

Co-tutore

Prof. Ulderico Santamaria

Firma.....

INDICE	p.	1-4
INTRODUZIONE	“	5-6
1. IL GIALLOLINO NELLE FONTI LETTERARIE E MANOSCRITTE.		
1.1. IL GIALLOLINO NELLE FONTI		
1.1.1. Le fonti italiane	“	7-14
1.1. 2. Le fonti europee	“	14-15
1.2. LE TECNICHE DI PRODUZIONE DEL GIALLOLINO DESCRITTE IN MANOSCRITTI, RICETTARI E TRATTATI		
1.2. 1. IL MANOSCRITTO BOLOGNESE	“	16-19
1.2.2. TRATTATI E MANOSCRITTI DELL'ARTE CERAMICA: DA BIRINGUCCIO A PASSERI.		
1.2.2. 1. <i>De la Piroctechnia</i> Vannoccio Biringuccio,	“	19-20
1.2.2. 2. <i>Li Tre Libri Dell'Arte Del Vasaio</i> di Cipriano Piccolpasso	“	20-28
1.2.2. 3. <i>Istoria delle Pitture in Majolica fatte in Pesaro</i> di Gian Battista Passeri.	“	28-31
1.2.3. I RICETTARI VETRARI MANOSCRITTI.		
1.2.3.1. Il Manoscritto di Montpellier	“	31-33
1.2.3.2. Il manoscritto 2264 della Biblioteca Riccardiana di Firenze.	“	33-34
1.2.3.3. Il manoscritto Brunuoro: <i>Libro de secreti cavato da molti mastri di cristali et da altri homeni literati.</i>	“	35-42
1.2.3.4. Il Ricettario Darduin: <i>Secreti per fare lo smalto et vetri colorati.</i>	“	42-45
1.2.3.5. Il contenuto di alcuni manoscritti del XVIII e XIX secolo.	“	46-47
1.2. 4. L'ARTE VETRARIA DISTINTA IN LIBRI SETTE DI ANTONIO NERI	“	47-50
1.2.5. IL TRATTATO SULLA MINIATURA DI VALERIO MARIANI DA PESARO	“	50-53
1.2.6. IL MANOSCRITTO 887, FONDO CORSINI, ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI.	“	54
1.3. PER UNA CLASSIFICAZIONE DEL GIALLOLINO	“	55-56
2. I GIALLI DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO: CARATTERISTICHE STRUTTURALI, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE.		
Introduzione		
2.1. CARATTERISTICHE STRUTTURALI		
2.1.1. I GIALLI DI PIOMBO E STAGNO.		

2.1.1.1. L'evoluzione storica della caratterizzazione chimico-fisica	p.	57-65
2.1.1.2. Il giallo di piombo e stagno tipo I: caratteristiche strutturali	“	65-67
2.1.1.3. Il giallo di piombo e stagno tipo II: caratteristiche strutturali	“	67-69
2.1.1.4. Proprietà dei gialli di piombo e stagno tipo I e tipo II	“	69-70
2.1.2. L' ANTIMONIATO DI PIOMBO O GIALLO DI NAPOLI.		
2.1.2.1. L'evoluzione storica della caratterizzazione chimico-fisica.	“	70-75
2.1.2.2. Caratteristiche strutturali.	“	76-78
2.1.2.3. Proprietà dell'antimoniato di piombo o giallo di Napoli.	“	79
2.1.3. IL GIALLO DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO.		
2.1.3.1. L'evoluzione storica della caratterizzazione chimico-fisica.	“	79-82
2.1.3.2. Caratteristiche strutturali e proprietà	“	82-83
2.2. PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE: FASE SPERIMENTALE DI LABORATORIO		
Introduzione	“	83-86
2.2.1. GIALLO DI PIOMBO E STAGNO TIPO I	“	86-87
2.2.1.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“	87-89
2.2.1.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza	“	89-90
2.2.1.3. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore	“	90-92
2.2.1.4. Il giallo di piombo e stagno tipo I e le calcine di piombo e stagno preparate secondo le indicazioni di ricettari e manoscritti	“	92-95
2.2.1.4.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), spettroscopia micro-Raman.	“	95-100
2.2.1.4.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza	“	101-102
2.2.2. GIALLO DI PIOMBO E STAGNO TIPO II	“	103
2.2.2.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“	104-105
2.2.2.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza	“	105
2.2.2.3. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore	“	106-107
2.2.1.4. Il giallo di piombo e stagno tipo II preparato secondo le indicazioni del Manoscritto Bolognese.	”	108-109

2.2.1.4.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“ 109-110
2.2.1.4.2. Polveri: spettro colorimetria di riflettanza	“ 110-111
2.2.3. ANTIMONIATO DI PIOMBO (GIALLO DI NAPOLI)	“ 111-112
2.2.3.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“ 112-114
2.2.3.2. Polveri: spettro colorimetria di riflettanza	“ 115
2.2.3.3. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore	“ 116-117
2.2.1.4. Antimoniato di piombo preparato secondo le indicazioni di alcuni ricettari e trattati.	“ 117-120
2.2.1.4.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“ 120-125
2.2.1.4.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza	“ 125-127
2.2.4. GIALLO DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO	“ 128
2.2.4.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“ 128-129
2.2.4.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza	“ 129
2.2.4. 3. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore	“ 130-131
2.2.1.5. Giallo di piombo, stagno e antimONIO preparato secondo le indicazioni del Manoscritto di Danzica.	“ 131-132
2.2.1.5.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.	“ 132-133
2.2.1.5.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza	“ 133-134

3. I GIALLI DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO: DALLA “SEMANTICA” DEL COLORE ALLO “STATO DELL'ARTE”.

Introduzione	“ 135-138
3.1. IL COLORE E LA SUA STORIA.	“ 139-157
3.2. IL LEGAME DEGLI ARTISTI CON I COLORI	“ 158-166
3.3. TECNOLOGIE DI COLORE	

3.3.1. L'importanza delle botteghe vetrarie nella storia dei pigmenti.	p. 167-175
3.3.2. L'importanza dei tintori nella storia dei colori.	“ 175-178
3. 4. IL GIALLO TRA I COLORI DELLA STORIA.	“ 178-181
3. 5. IL GIALLO: UN SEGNO DISTINTIVO.	“ 182-187
3.6. I GIALLI DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO, LO “STATO DEL’ARTE”	“ 187-191
3.6.1. Il <i>giallolino</i> nel XIV e XV secolo	“ 191-219
3.6.2. Il <i>giallolino</i> nel XVI e XVII secolo	“ 219-242
3.6.3. Il <i>giallolino</i> nel XVIII-XIX secolo	“ 242-245
 CONCLUSIONE	 “ 246-250
BIBLIOGRAFIA	“ 251-275
 APPENDICE 1	
Descrizione delle tecniche di indagine impiegate e specifiche strumentali.	“ 277-279
 APPENDICE 2	
Il ritrovamento del <i>giallolino</i> in alcune opere d’arte: tabelle riassuntive	“ 280-315

Introduzione

I pigmenti gialli a base di piombo, stagno ed antimonio sono interessati da una curiosa vicenda che riguarda la loro denominazione storica: nelle fonti letterarie e nei manoscritti essi risultano citati con il comune appellativo di *giallolino* anche se numerosi sono i casi nei quali gli artisti o i trattatisti adottano ulteriori specifiche, creando in tal modo una variegata classificazione interna. La complessa terminologia variamente utilizzata riferendosi a questi pigmenti, deriva probabilmente da un'eterogeneità di ricette che, per la loro preparazione, fornisce indicazioni finalizzate ad ottenere il *giallolino* partendo da reagenti differenti che portano, di fatto, alla formazione di molteplici formule chimiche che si traducono in altrettante differenti gradazioni di tonalità.

Confrontando gli studi di carattere scientifico e le informazioni tramandate dai testi antichi è stato possibile identificare nel *giallolino* delle fonti la presenza di Pb_2SnO_4 (giallo di piombo e stagno tipo I), $PbSnO_3$ (giallo di piombo e stagno tipo II), $Pb_2Sb_2O_7$ (giallo di Napoli) e $Pb_2SnSbO_{6,5}$ (giallo di piombo stagno e antimonio). Nel XIX secolo, infatti, è stata trovata la soluzione ad problema sollevato nel secolo precedente sulla base della sola lettura delle fonti. Applicando tecniche di indagine diagnostica alle opere d'arte è stato possibile proporre per la prima volta una precisa differenziazione dei composti chimici comunemente identificati come *giallolino*.

Nonostante sia passato più di un secolo da quando è maturato l'interesse per questi pigmenti gialli di origine artificiale, allo stato attuale rimangono irrisolti numerosi quesiti legati principalmente alle ragioni che hanno condotto ad avere composti chimici differenti partendo dagli stessi reagenti, ma anche problematiche scaturite da un loro impiego alternato nei manufatti policromi a partire dal medioevo.

L'analisi comparata tra le tecniche di indagine diagnostica applicata ai manufatti policromi, la lettura delle fonti e la riproduzione in laboratorio delle indicazioni fornite dai ricettari e dai manoscritti rappresenta la metodologia che si è posta alla base della ricerca.

Il primo capitolo è dedicato alla raccolta delle fonti per la quale un importante contributo è stato fornito nel 2006 da Claudio Seccaroni. La prima parte è dedicata ai testi in cui è fatta menzione al *giallolino* con particolare riferimento alle tecniche artistiche. Nella seconda parte sono stati passati in rassegna i contenuti di alcuni manoscritti perlopiù riconducibili all'industria ceramica e vetraria in cui si descrivono le modalità di produzione del *giallolino*.

Le prime forme di documentazione scritta di ricette sono il frutto di operazioni di trascrizione e copia erano affidate ad amanuensi, completamente privi di nozioni di artigianato vetrario o ceramico. Inevitabilmente la mancanza di conoscenze e linguaggio tecnico ha causato la

comparsa di vizi e corruzioni di forma dei testi provocando la comparsa di molteplici ricette riferite alla produzione dei pigmenti gialli partendo da più reagenti.

Nel secondo capitolo si è provveduto alla descrizione dei prodotti sperimentali ottenuti in laboratorio mettendo in pratica le indicazioni presenti in alcuni dei ricettari in cui si descrivono le tecnologie di processo utili alla manifattura dei pigmenti gialli a base di piombo stagno e antimonio. In particolare la sperimentazione è stata eseguita in due fasi. La prima, finalizzata alla definizione delle condizioni sperimentali con particolare riferimento a tempi e temperature non specificati nelle ricette, è stata realizzata miscelando i reagenti in quantità dedotte dalla stechiometria dei composti chimici in cui si identificano le diverse forme di *giallolino*. Sulla base dei risultati dedotti dai primi campioni sperimentali si è provveduto alla riproduzione delle ricette 272 e 273 del Manoscritto Bolognese dalle quali si ottengono i gialli di piombo e stagno, alcuni dei precetti per l'antimoniato di piombo contenuti nei trattati di Cipriano Piccolpasso e Valerio Mariani da Pesaro ed una delle varianti che nel Manoscritto Darduin si prevedono per la produzione del giallo di piombo, stagno ed antimonio.

La caratterizzazione dei campioni sperimentali è stata effettuata mediante tecniche di indagine non distruttiva e micro invasiva.

Nel terzo capitolo, infine, si riportano i manufatti realizzati dalle maestranze artistiche tra Medioevo e XVIII secolo in cui i gialli di piombo, stagno e antimonio sono stati identificati. La descrizione delle opere d'arte è eseguita ponendo particolare attenzione alle tipologie di pigmenti impiegati in funzione del contesto storico ed il vissuto dell'artista. Questo studio è inserito in un più ampio discorso che, partendo dalle teorie del colore formulate dall'antichità al XX secolo, si prefigge l'obiettivo di identificare le ragioni che hanno condotto alla comparsa delle quattro tipologie di pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio oggi conosciuti. A tal proposito si è cercato di delineare il legame che gli artisti avevano con i materiali che impiegavano per dipingere, le tecnologie di colore legate all'arte della tintoria e del vetro, ed infine il significato che, nelle raffigurazioni pittoriche si attribuiva, al colore giallo.

CAPITOLO 1

IL GIALLOLINO NELLE FONTI LETTERARIE E MANOSCRITTE.

1.1. IL GIALLOLINO NELLE FONTI

1.1.1. Le fonti italiane

Il primo riferimento ad un *giallolino* specificatamente indicato come pigmento da impiegarsi in pittura risale al XIV secolo. Per la prima volta, infatti, ne *Il libro dell'arte* (Cennini C., 1982) di Cennino Cennini si cita un giallo, di tonalità molto chiara e luminosa, indicato per la pittura nelle tecniche a fresco e a tempera. Nel capitolo ad esso dedicato "*Della natura d'un color giallo ch'è chiamato giallorino*"¹ l'autore dichiara "[...] *che questo color sia propria prieta, nata in luogo di grande arsura di montagne: però ti dico sia colore artificiato, ma non d'archimia*" (cfr. Cennini C., 1982, pag. 49). Un'erronea interpretazione del passo di Cennini da parte di Mary Philadelphia Merrifield (Merrifield M. P., 1849, vol. I, pag. clxi) ha condotto all'ipotesi che una forma naturale di *giallorino* potesse aver origine da agenti vulcanici² derivanti dall'attività del Vesuvio (D'Arclais de Montamy D. F. 1765, pag. 151-152; Roy A. e Berrie B.H., 1998, pag. 160). Il *giallorino*, di conseguenza, fu indissolubilmente ed erroneamente associato alla città di Napoli e identificato nel pigmento giallo che da essa prende il nome.

Cennini riferisce del *giallorino* anche nel capitolo XXXVI "*Come ti dimostra i colori naturali, e come dèi macinare il negro*" (cfr. Cennini C., 1982, pp. 35-37) in cui lo annovera tra i sette colori naturali ed in particolare tra quelli che, insieme a bianco e Azzurro della Magna³, "*voglionsi aiutare artificialmente*" (cfr. Cennini C., 1982, pag. 35). Ai capitoli L "*Della natura di un giallo che si chiama àrzica*" (cfr. Cennini C., 1982, pp. 53-54) e LIV "*Del modo come si fa un verde d'azzurro e giallorino*" (cfr. Cennini C., 1982, pag. 57-58), il riferimento al nostro pigmento è strettamente connesso alla possibilità di ottenere un verde,

¹ "*Giallo è un colore che si chiama giallorino, el quale è artificiato, e è molto sodo. È griève come prieta e duro da spezzare. Questo colore s'adopera in fresco e dura sempre (cioè in muro), e in tavola con tempere. Questo colore vuole essere macinato, sì come gli altri predetti, con acqua chiara. Non molto vuole essere tritato; e innanzi che il trii, perché è molto malagevole a ridurlo in polvere, convenienti per mortaro di bronzo pestarlo, sì come de' fare del lapis amatito. Ed è, quando l'hai mettuto in opera, color molto vago in giallo: chè di questo colore con altre mescolanze, come ti dimostro, se ne fa di belle verdure e color d'erbe. E sì mi do a intendere che questo color sia propria prieta, nata in luogo di grande arsura di montagne: però ti dico sia colore artificiato, ma non d'archimia*" (cfr. Cennini C., 1982, Capitolo XLVI, pag. 48-49).

² Più specificatamente "*great volacanoes*".

³ Nel capitolo L (Cennini C., 1982, pag. 54) e nel capitolo LIV (Cennini C., 1982, pag. 57) riferisce di un *Azzurro della Magna* attualmente identificato nell'azzurrite, carbonato basico di rame.

mescolandolo ad *àrzica*⁴ ed un pigmento azzurro⁵, da impiegare campiture su muro, tavola e emulsionato in uovo.

Allo stesso modo del Cennini, tre manoscritti del XV secolo conservati a Firenze ed Oxford⁶ (Thompson D. V., 1935, pp. 411-431) riferiscono di un *zaldolino* come pigmento utile a migliorare le proprietà cromatiche del verde ed in particolare del verderame. Nel ms. Canon. Misc. 128 di Oxford, inoltre, si specifica che il pigmento giallo può essere utilizzato per produrre una tonalità verde miscelandolo ad un azzurro⁷ ma anche per rendere le lumeggiature degli incarnati emulsionandolo in albume d'uovo insieme a biacca e terra gialla.

L'utilizzo del pigmento giallo per contribuire alla definizione del più corretto colorito per le carni è suggerito da Leonardo da Vinci nel "*Libro di pittura*"⁸. In particolare nell'ambito della disquisizione sulle modalità di pittura su tela, Leonardo suggerisce di produrre una miscela a base di *giallolino*, biacca e lacca⁹ per la realizzazione degli incarnati.

Nel *Proemio* concernente la pittura di entrambe le edizioni delle *Vite* Vasari (Vasari G., 1550; Vasari G., 1568, riferisce del *giallolino* nel capitolo dedicato alla pittura ad olio, su tavola e su tela¹⁰. Il pigmento è indicato come materiale utile alla realizzazione di una mestica¹¹ di colori siccativi insieme a *biacca* e *terre de campane* da applicare sullo strato di gesso e colla quando ben asciutto.

Nel capitolo dedicato alle modalità di decorazione su tela di apparati effimeri¹², Vasari descrive l'impiego del *giallolino per lumeggiare* sul minio¹³ allo scopo di fornire maggiore

⁴ Il sostantivo nei testi antichi indicava alcune tonalità di pigmento giallo di origine naturale. Nel periodo medievale, invece, il termine sembra essere riferito all'estratto dell'*erba guada* o *reseda* impiegata soprattutto per la colorazione di tessuti (Cennini C., 1982, pag. 53).

⁵ Nello specifico, nel capitolo L, Cennini (1982) a pag. 54 e nel capitolo LIV, Cennini (1982) a pag. 57, riferisce di un "[...] azzurro della Magna [...]" attualmente identificato nell'azzurrite, carbonato basico di rame.

⁶ Si tratta di due manoscritti conservati a Firenze: ms 349 del fondo Ashburnhamiano della Biblioteca Laurenziana e ms 1247 della Biblioteca Riccardiana; ed uno, il ms. Canon. Misc. 128 della Bodleian Library di Oxford (Thompson D. V., 1935, pp. 411-431; Seccaroni C., 2006, pag. 33).

⁷ A differenza di quanto riportato da Cennino Cennini, il pigmento a cui si fa riferimento nel manoscritto di Oxford è *endigo scuro e chiaro* probabilmente riconducibile ad indaco.

⁸ Il testo ms. Lat. Urb1270, è conservato presso la Biblioteca Apostolica Vaticana, ed è databile tra 1490-1495. Seccaroni C., 2006, pp. 60, 67-68., Pedretti C. (a cura di), 1995.

⁹ c. 161 v, ms. Lat. Urb1270, "*L'incarnazione sarà biacca, lacca e giallorino*" inserita nella prescrizione "*Modo di colorire in tela*", (Pedretti C. (a cura di), 1995, pag. 348)

¹⁰ XXI *Del dipingere a olio, in tavola e su tela* (Vasari G., 1550, pag. 84-86; Vasari G., 1568, vol. I, pag. 51-52; Seccaroni C., 2006, pag. 57)

¹¹ Vasari dopo aver trattato il supporto con gesso e colla e prima di applicare lo strato pittorico ad olio suggerisce "[...] *Ma conviene far prima una mestica di colori siccativi, come biacca, giallolino, terra da campane, mescolati tutti in un corpo, & d'un color solo [...]*" (cfr. Vasari G., 1550, pag 84-86; Vasari G., 1568, vol. I pag. 51-52).

¹² capitolo XXV "*Del dipingere nelle mura di chiaro, e scuro di varie terrette e come si contraffanno le cose di Bronzo, e delle florie di terretta per archi o per feste, a colla, che è chiamato à guazzo, e tempera*" (cfr. Vasari G., 1550, pag 88-91; Vasari G., 1568, vol. I pag. 54-55)

¹³ "[...] *Giallolino per lumeggiare sopra detto minio [...]*" (cfr. Vasari G., 1550, pag 88-91; Vasari G., 1568, vol. I pag. 54-55).

brillantezza alla campitura (Vasari G., 1550, pag. 88-91; Vasari G., 1568, vol. I, pag. 54-55; Seccaroni C., 2006, pag. 61, 68).

Infine, nell'edizione giuntina della *Vita di Luca della Robbia. Scultore* (Vasari G., 1568, vol. I, pag. 262-267), Vasari fa chiaro riferimento all'impiego di piombo, stagno ed antimonio per la produzione degli smalti gialli. Il passo in questione, inserito in un dettagliato elenco di materiali impiegati per la loro manifattura, si riferisce alla descrizione delle modalità per rendere più durature le terrecotte invetriate e recita:

[...] andò tanto ghiribizzando, che trovò modo da diffenderle dall'ingiurie del tempo: perche dopo havere molte cose sperimentato, trovò che il dar loro una coperta di invetriato a dosso, fatto con stagno, terra ghetta¹⁴, Antimonio et altri Minerali, e misture, cotte al fuoco di una fornace apostata, faceva benissimo questo effetto e faceva l'opere di terra quasi eterne [...] ¹⁵ (cfr. Vasari G., 1568, vol. I, pag. 264).

A partire dalla metà del XVI secolo le fonti nelle quali il *giallorino* è riferito alla pratica pittorica, una serie di specificazioni (tabella 1) a testimonianza della consapevolezza dell'esistenza di diverse forme di *giallorino*.

Tabella 1: Principali esempi di ricorrenza del termine <i>giallorino</i> nelle fonti letterarie	
Lorenzo Lotto (metà XVI secolo)	<i>zalolin, zalolin da vasarj</i> (Zampetti pag. ed, 1963, pag. 15, 235, 244)
Borghini (1584)	<i>di Fiandra detto giallorino fine, giallorino di Vinegia, giallo in vetro</i> (Borghini, 1584, pag. 209)
Lomazzo (1584)	<i>di fornace, di Fiandra, di Alemagna</i> (Lomazzo, 1584, pag.192)
Bernardo Strozzi (1618)	<i>di vetro</i> (Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 167)
Richard Symonds (metà XVII secolo)	specie in sfumature dal giallo al rosso (Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 167)

¹⁴ Ad essa andrebbe ricondotto l'ossido di piombo per il quale Seccaroni C., riporta l'origine latina medievale "gletea". (Seccaroni C., 2006, pp. 57 e 67).

¹⁵ Dalla lettura del passo Bensi P. e Montiani Bensi M.R. in *Osservazioni tecniche e iconografiche sui colori gialli nella pittura del XVI e XVII sec.*, in «Scritti ed immagini in onore di Corrado Maltese», Roma, 1999, a pag. 167, attribuiscono al Vasari il riferimento ai gialli di vetro.

Tra 1538 e 1542 Lorenzo Lotto compila il suo “*Libro dei conti*”¹⁶ in cui compare, *zalolin*¹⁷ (Lotto L., 2003, pag. 17 e 216) citato per due volte, e *zalolin da vasarj*¹⁸ (Lotto L., 2003, pag. 212) avente un prezzo doppio rispetto al primo. Nel testo si trova anche il riferimento ad un *zalo de Fiandra*¹⁹ (Lotto 2003, pag. 213) il cui prezzo per un’uncia, corrisponde al costo di una libbra di *zalolin da vasarj* e mezza di *zalolin* (Seccaroni C., 2006, pag. 167).

Al 1584 vengono fatti risalire il *Il Riposo* di Borghini (Borghini R., 1584) e il *Trattato dell’arte della Pittura, Scultura, et Architettura* di Lomazzo (Lomazzo G. pag., 1584).

Nel Libro II de *Il Riposo* si trova:

Di Fiandra viene un giallo detto giallorino fine, che ha in sé materia di piombo e si adopera per colorire ad olio: un altro giallorino viene ancora di Vinegia composto di giallo di vetro, e giallorino fine, che etiando serve per à olio. Vi è ancora il giallo in vetro bonissimo per à fresco [...] (cfr. Borghini R., 1584, pag. 209).

Nel passo del Borghini è possibile individuare la presenza di almeno tre tipologie di *giallorino* (in tabella 1): un giallo *Di Fiandra* o *giallorino fine* che si impiega per la pittura ad olio, un *giallo in vetro* impiegato per l’affresco ed infine, *un altro giallorino viene ancora di Vinegia*, che sembrerebbe prodotto da *giallo di vetro* e *giallorino fine* anch’esso impiegato nella tecnica ad olio. All’interno della classificazione delle tre tipologie di *giallorino*, il Borghini inserisce un’ulteriore distinzione tra *giallo di vetro* e *giallo in vetro*. La discriminazione intenzionale dell’autore, sarebbe dettata dal fatto che i due pigmenti siano i prodotti di diverse tecnologie di processo. Il *giallo in vetro*, infatti, potrebbe essere ottenuto dal *giallo di vetro* disperso in una fase vetrosa (Seccaroni, 2006, pag. 65)²⁰.

Lomazzo nel capitolo dedicato ai materiali per la realizzazione dei colori, propone per il giallo la descrizione di tre tipologie di *gialolino* (Merrifield M. P., 1849, vol. I, pag. clviii; Bensi P. e Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 167; Seccaroni C., 2006, pag. 65) nonostante possa

¹⁶ Il testo, trascritto e pubblicato per la prima volta da Adolfo Venturi nel 1895 (D’Adda R., 2004), rappresenta una raccolta di informazioni che Lotto iniziò a scrivere a partire dal 1538.

¹⁷ I riferimenti sono individuabili al 6 ottobre 1542, c. 197v e ottobre 1551, c. 7.v. (Lotto, 2003, pp. 17 e 216).

¹⁸ Il riferimento è identificato a marzo 1541, c. 199v (Lotto, 2003, pp. 212)

¹⁹ Il riferimento è identificato il 10 febbraio 1542, c. 199r (Lotto, 2003, pp. 213)

²⁰ La discriminazione tra *giallo di vetro* e *giallo in vetro* è stata avanzata da Barbara H. Berrie, Senior Conservation Scientist presso la National Gallery di Washington, in un colloquio avuto con Claudio Seccaroni a Londra nel 2004. Secondo Barbara H. Berrie, inoltre, il *giallo di vetro* sarebbe riconducibile ad un antimoniato di piombo.

fuorviare l'assenza della virgola tra quello di *fornace* e di *Fiandra*. In particolare l'autore riporta:

[...] i colori che fanno il giallo sono il gialolino di fornace di Fiandra, & d'Alemagna [...] (cfr. Lomazzo G.P., 1584, lib. III, cap. IV, pag. 191).

Nella descrizione Lomazzo suggerisce l'impiego nella tecnica ad olio di tutte le tipologie di giallo citate (Lomazzo G.P., 1584, lib. III, cap.VIII, pag. 192). Per l'affresco, invece, tra i tre pigmenti non è indicato solo il *gialolino d'Alemagna* (Lomazzo G.P., 1584, lib. III, cap.VIII, pag. 192) poiché più chiaro rispetto agli altri (Lomazzo G.P., 1584, lib. III, cap.VIII, pag. 196; Bensi P.e Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 167; Seccaroni C, 2006, pag. 65-66).

Al XVI-XVII secolo viene fatto risalire il manoscritto anonimo *Ricette per far ogni sorta di colore*²¹ (Merrifield M. P., 1849, vol. II, pag. 647-717). Al capitolo dedicato ai materiali per dipingere, *De' colori in generale, e di quali materie si componghino*, a proposito dei gialli, riecheggiando il passo sopra citato di Lomazzo, si legge "*Gialdo si fa col gialdolino di fornace di Fiandra, et Alemagna [...]*"(Merrifield M. P., 1849, pag. 649).

Nel Manoscritto Padovano, inoltre, sono presenti ulteriori riferimenti al *gialdolino* nella specifica accezione di compartecipazione alla realizzazione di miscele per ottenere diverse sfumature di colore. In particolare il pigmento è: indicato insieme a biacca ed ocrea per la realizzazione del *biondo* (Merrifield M. P., 1849, vol. II, pag. 651); mescolato con la biacca per ottenere il *color paglia*; unito ad azzurrite, smaltino e biacca oppure a indaco e orpimento allo scopo di produrre una tonalità *verde*. Per il *color fiamma e splendori* si suggerisce una sua combinazione con cinabro; per raggiungere la tonalità *ranzato chiaro* si propone di aggiungere del minio (Merrifield M. P., 1849, vol. II, pag. 653); ed infine *Gialdolino, s'ombra con ocrea o terra gialla, e terra d'ombra* (Merrifield M. pag., 1849, vol. II, pag. 657).

Nel 1618 compare per opera di Bernardo Strozzi (Magnani L., 1981, vol. II, pag. 477-84; Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 167) una stima dei materiali usati nella bottega di Gio Maria Variana²², un pittore genovese, in cui si cita un *giallolino* e un *giallolino di fornace*.

²¹ Il manoscritto, altrimenti noto come *manoscritto padovano*, si identifica con il ms. 992 della Biblioteca dell'Università di Padova.

²² Nato a Roma nel 1609, si avvicinò al Domenichino fin dalla giovane età. A metà del XVII secolo fu chiamato tra i collaboratori di Pietro da Cortona per la decorazione della galleria di Alessandro VII al Quirinale ed in seguito collaborò con il Cozza alla realizzazione dei dipinti per Palazzo Doria Pamphili a Valmontone.

Alla metà del XVII secolo risale *Secrete intorno la Pittura vedute e sentite pratica del sig. Gio. Angelo Canini in Roma anno 1650, 1651, 1652, etc. discepolo del famoso Domenico Zampieri allievo de' Carracci*²³, un manoscritto attribuito a Richard Symonds (Beal M., 1984, pag. 235, 252; Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 167) che militò proprio in questi anni nella bottega del pittore romano Giovanni Angelo Canini²⁴. In esso si riscontrano “2 o 3 sorts of Giallo Lino” e “3 o 4 sorts of Giallo Lino some redder, somer yellower”. Dall’elenco di Symonds si deduce una sua conoscenza di due o tre tipologie di *Giallo Lino* alle quali potevano sommarsene altre tre o quattro caratterizzate da sfumature dal giallo al rosso.

Roberta Lappucci riporta una *Lista di colori* del 1668 (Lappucci R., 1995, pag. 32-40) ritrovata nell’Archivio di Stato di Modena, in cui compaiono ventidue tipi di colori ed una resina. Relativamente ai gialli si riferisce di: giallo santo chiaro ed una sua variante scura, orpimento²⁵, terra gialla, *litargirio* ed infine un *giallolino di Fiandra* acquistato tra Modena e Venezia (Lappucci R., 1995, pag. 33-34).

Nel 1700, nella seconda parte²⁶ del testo di Andrea Pozzo “*Prospettiva de pittori e architetti*”, si trova per la prima volta il riferimento ad un *Giallolino di fornace* che chiamasi a Roma *giallolino di Napoli* (Mora P., Mora L., Philippot P., 1977, pag. 443-449; Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 168; Seccaroni C., 2006, pag. 253). Padre Pozzo afferma di averlo utilizzato ad affresco con ottimi risultati e di non essersi dedicato alla sua sperimentazione all’esterno. Il riferimento al *giallolino di Napoli* in relazione alla stessa tipologia di pigmento congiunto alla specifica *di fornace*, chiarisce una sua origine di tipo artificiale e si

Presentato alla regina di Svezia da Giovanni Pietro Bellori, il Canini diede avvio alla messa in opera di una serie di lavori su sua commissione. La personalità dell’artista è caratterizzata anche da un interesse eclettico per le cose rare, i temi letterari e gli oggetti preziosi che lo condurranno alla redazione di un libro presentato a Colbert, a Parigi, dove il Canini si recò accompagnato dal Cardinale Flavio Chigi per il quale lavorò negli anni della sua maturità (Bellori G. P., 1664, p. 16; Pascoli L., 1736, pp. 114-125; Passeri G. B., 1748, pp. 40, 47, 364-368).

²³ Il manoscritto, ms. Egerton 1636, è conservato presso la British Library di Londra.

²⁴ Il pittore nacque a Roma nel 1606 e morì nella stessa città nel 1666. Conobbe e collaborò con il Domenichino fin da bambino. Nei primi anni del XVII secolo ottenne alcune commissioni per la chiesa di S. Martino ai Monti, la chiesa di Tivoli oltre che per il castello dei Sambuchi, nella stessa città, di proprietà del suo amico cardinale Camillo Astalli. Intorno al 1650 dipinse gli affreschi con i “Martiri” nella chiesa di Santa Francesca Romana e nel contempo fu chiamato tra i collaboratori di Pietro da Cortona per la decorazione della Galleria di Alessandro VII al Quirinale. In questi anni fu presentato da Bellori alla regina di Svezia per la quale realizza una serie di lavori. È in questo clima che si delinea il suo stile ed il suo interesse per le cose rare, i temi letterari, gli oggetti preziosi. La sua indole ormai ben definita lo porta a comporre un testo letterario “*Iconografia cioè disegni d’Immagini de’ famosissimi Monarchi, Regi, Filosofi, Poeti e Oratori dell’Antichità*”. Il testo è presentato a Colbert, in occasione del suo viaggio a Parigi con il Cardinal Flavio Chigi che lo invitò per dipingere luoghi e annotare, da intenditore, oggetti e cose di riguardo. Negli ultimi anni della sua vita, il Canini, si dedicò allo studio e ai suoi interessi dotti e di antiquariato. Bellori G.P., 1664, pag 16; Pascoli L., 1736, vol II, pp. 114-125; Passeri G. P., 1772, pp. 40, 47, 364-368.

²⁵ È un trisolfuro di Arsenico, As₂O₃. Pigmento minerale o sintetico si ottiene sciogliendo dall’arsenico in acido cloridrico in corrente di Idrogeno solforato. Ha eccellente potere coprente e resta inalterato in acido ad eccezione di quelli con Piombo e Rame. È solubile nella basi.

²⁶ La prima parte del testo veniva pubblicata nel 1693 e risultava dedicata alla *Sacra Cesarea Maestà di Leopoldo Austriaco Imperatore* (Seccaroni C., 2006, pag. 253).

contrappone a quanto affermato delle fonti antecedenti al XVIII secolo, in cui si trova associato ad un prodotto naturale connesso ai prodotti vulcanici del Vesuvio. Inoltre, il nesso tra il *giallolino di fornace e di Napoli* potrebbe essere scaturito dalla nascita di una nomenclatura dettata da esigenze di tipo commerciale (Seccaroni C., 2006, pag. 254).

Le sintetiche istruzioni relative alla tecnica *à fresco* di Pozzo, contengono un ulteriore riferimento al *giallolino*. Associato all'attributo *di Fiandra*, questa volta il pigmento giallo è annoverato tra i materiali non idonei ad essere applicati su intonaco fresco (Seccaroni C., 2006, pag. 255).

Il trattato di Padre Pozzo nel corso del XVIII secolo, probabilmente per esigenze legate alla volontà di divulgazione del sapere propagandato dallo stesso autore, venne tradotto in latino, tedesco e francese. La veloce propagazione del testo consentì alla nuova nomenclatura di essere conosciuta nei diversi luoghi europei dove la traduzione del trattato di Andrea Pozzo trovò diffusione.

Nel 1766 Fougereaux de Bonderoy, nel suo trattato *Memoire sur le giallolino ou jaune de Naples* (Fougereaux de Bonderoy, 1766, 303-314; Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, pag. 168), sfatò la leggendaria origine naturale del pigmento legato ai prodotti vulcanici del Vesuvio, rendendo esplicito che si trattava di un composto che a Napoli era noto come *giallorino*. In aggiunta, de Bonderoy descrive le modalità di preparazione del pigmento partendo da cerussa, *ammonio diaforetico*²⁷, allume e cloruro di ammonio (Wainwright I. N. M., et al 1985, pag. 231-234).

Nel 1778, Watin (Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999), descrive una varietà di giallo ottenuto calcinando la biacca. Si tratta del Massicot, pigmento a base di ossido di piombo e utilizzato in pittura principalmente per rendere più veloce l'essiccamento degli oli. Watin cita anche il *Giallo di Napoli* designandolo come un materiale proveniente dalla lava del Vesuvio e collegabile a masse di sostanze riscontrabili nei pressi delle miniere di zolfo. Paragonandolo ad orpimento, massicot ed ocre, lo definisce come pigmento caratterizzato da un colore più dolce e dalla sostanza più grassa. Specifica la sua grande capacità di legarsi ad altri colori e la particolare accortezza che necessita la sua fabbricazione.

Diversi riferimenti ai pigmenti in esame si trovano nel *Vocabolario toscano dell'arte del disegno nel quale si esplicano i propri termini e voci*, di Filippo Baldinucci. Il primo richiamo è ad un *giallo di vetro* di cui si descrive il suo impiego ad affresco. Alla voce *giallorino m.* si

²⁷ Secondo l'autore del Journal Polytechnisches di Dingler del 1828 (a pag. 224), l'*antimonio diaforetico* è associato a KSbO_3 (Wainwright I. N. M., et al 1985, pag. 234). Relativamente agli altri ingredienti citati da Fougereaux de Bonderoy, è possibile associare la cerussa al composto chimico caratterizzato dalla formula $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, l' allume a $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ed infine il cloruro d'ammonio a NH_4Cl . (Wainwright I. N. M., et al 1985, pag. 234).

illustra un pigmento impiegato ad olio e portato dalle Fiandre. Infine, compare il riferimento ad un'altra tipologia di giallo che si esporta da Venezia ed è ottenuto da *giallorino di Fiandra* e *giallo di vetro* (Baldinucci F., 1681, pag. 67).

Nella seconda edizione del *Saggio analitico sopra minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti gli smalti e le vernici*, Lorenzo Marcucci descrive le modalità di produzione di tre tipologie di pigmenti gialli tra cui *giallo di Napoli ovvero ossido di piombo mescolato ad ossido di antimonio* (Marcucci L., 1816, pag. 66-67), ottenuto da *biacca di Plaiter, antimonio diaforetico, allume brugiato e sale ammoniaco*²⁸; un *massicot o ossido di piombo* (Marcucci L., 1816, pag. 66) che considera riproducibile per ossidazione del metallo scaldando fino a raggiungere una tonalità gialla; ed infine un *giallo minerale ossia ossido giallo di piombo per l'acido muriatico fuso* (Marcucci L., 1816, pag. 67) che si ottiene dal cloruro di piombo scaldato e lavato.

1.1.2. Le fonti europee.

L'eterogeneità di termini e locuzioni con cui ci si riferisce al *giallorino* nelle fonti italiane, è ulteriormente complicata nelle fonti provenienti da ambito europeo.

Nel 1598 Haydocke, traducendo in inglese il *Trattato dell'arte della Pittura, Scultura, et Architettura* di Lomazzo, traspone con *massicot* (Haydocke R. E, 1598, pag. 83) l'originale *gialolino*.

Nelle fonti inglesi del XVI secolo il *massicot* appare spesso associato al *general*. Lo stesso Haydocke afferma che *massicot* e *general* erano prodotti in Germania e nelle Fiandre (Harley R.D., 1982, pag. 85).

Nel V & A MS. 86.L.65 (Harley R.D., 1982, pag. 85), il *masticotte* (Harley R.D., 1982, pag. 85) è citato ad un costo di sei scellini ed otto pence per libbra, mentre il *generall* (Harley R.D., 1982, pag. 85) era venduto a tre scellini e quattro pence.

Un'altra fonte inglese del XVII sec (Kühn, 1993, pag. 83) prevedeva una distinzione tra *Massicot* ed un altro pigmento simile denominato *litargirio*. I due composti saranno inoltre citati nel listino prezzi di pigmenti di John Gwillin "*The Ways of the Lynn*" (Kühn H., 1993, pag. 83) che ne indicava due costi differenti.

²⁸ Lo stesso Marcucci nella descrizione delle modalità di preparazione del pigmento esplicita oltre ai quantitativi utili al raggiungimento del giallo di Napoli, alcune indicazioni circa la composizione degli ingredienti. In particolare consiglia di produrre il pigmento partendo da due parti di *antimonio diaforetico* che definisce ossido di antimonio (Sb_2O_3); due parti di *allume brugiato* identificato nel solfato di allumina (Al_2SO_4), e mezza parte di sale ammonico individuato nel *muriato di ammoniaca* (NH_4Cl) (Marcucci L., 1816, pag. 67). Relativamente alla *biacca di Plaiter*, di cui si necessitano 12 parti nella ricetta per il giallo di Napoli, Marcucci non fornisce specifiche indicazioni ma è chiaramente identificabile nel comune carbonato basico di piombo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) (Wainwright I. N. M., et al 1985, pag. 234).

Un frequente ritrovamento nei documenti inglesi del termine plurale *masticots* (Harley R.D., 1982, pag. 86) per riferirsi al composto giallo indicano che in Inghilterra il pigmento appariva in sfumature oscillanti da una tonalità limone ad altre dai toni più intensi (Harley R.D., 1982, pag. 86)

Nei trattati di pittura spagnoli e portoghesi²⁹ (Veliz Z., 1986), si indicavano almeno due varietà di giallo a base di piombo: uno definito *Hornaza* o *Ornacha*³⁰, prodotto dalla fornace di un vetraio; l'altro era invece detto *Genuli*, *Genoli* o *Marchium* (Veliz Z., 1986), aveva caratteristiche proprie ed era disponibile in diverse tonalità e sfumature.

Anche il fisico Van Helmhont nel XVII sec. intervenne sulla questione dei gialli affermando che dallo stagno si poteva ottenere un pigmento che gli artisti definivano *massicot* (Kühn H., 1993, pag. 83).

²⁹ In una comunicazione privata ad Eastaugh Nicolas del 23 marzo 1987, Zahira Veliz afferma di non aver trovato alcun riferimento al *genuli* o *jenuli* in documenti antecedenti il 1560-70 (Eastaugh N., 1988; Seccaroni, 2006, pag. 113, 119).

³⁰ In spagnolo infatti il termine *Hornaza*, deriverebbe da *horno*, indica il forno. Da qui la sua assimilazione al corrispondente termine italiano di *Giallolino di fornace*.

1.2. LE TECNICHE DI PRODUZIONE DEL *GIALLOLINO* DESCRITTE IN MANOSCRITTI, RICETTARI E TRATTATI

Al XVI –XVII sec. risalgono numerosi documenti contenenti cospicui gruppi di ricette per la produzione di prodotti gialli partendo da piombo, stagno e antimonio. La loro origine è da identificarsi principalmente nelle fonti legate alle tecniche di produzione ceramica e vetraria, anche se sporadici richiami sono individuabili nel settore miniaturistico.

La più densa rete di informazioni ci proviene da manoscritti e ricettari collegati alla laguna veneta e, in particolare, a Venezia e Murano. In questi luoghi, oltre ad esservi concentrato il maggior numero di botteghe vetraie d'Italia, risiedeva l'eccellenza per la tecnica di produzione del vetro che, per una serie di circostanze, venne ripartita nel nord Europa, in Belgio ed in Inghilterra (Van De Castele D., 1884, pag. 202-208).

I ricettari sono menzionabili tra i primi esempi di elaborazione scritta basata su fonti orali e taccuini di bottega gelosamente conservati dai maestri vetrai. Il sistema organizzativo delle botteghe vetrarie prevedeva una rigida chiusura rispetto alla divulgazione delle pratiche di produzione del vetro, basate soprattutto su ricette segrete tramandate in forma orale di generazione in generazione (Pastoreau M., 2000, pag.75-76; Birren F., 1965, pag.41). Molto spesso le fabbriche vetrarie lagunari erano dotate di quaderni di bottega le cui operazioni di trascrizione, o di copia, non erano realizzate direttamente dai maestri vetrai, ma da amanuensi da loro incaricati. I copisti si limitavano ad eseguire il lavoro e nella maggior parte dei casi, l'incompetenza nel settore e la mancanza di conoscenza del linguaggio tecnico legato alla pratica vetraria, li portava a compiere dei grossi errori di trascrizione.

I vizi e le corruzioni dei testi originali, immancabilmente sono giunti fino a noi, provocandoci confusioni e problemi nell'identificazione delle tecniche di produzione di quei pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio impiegati per la decorazione di manufatti di interesse storico-artistico.

1.2.1. Il manoscritto Bolognese.

Al primo quarto del XV sec. risale il *Manoscritto Bolognese*, un ricettario di paternità anonima conservato presso la Biblioteca di Bologna e identificato dalla sigla ms. 286 (Seccaroni C., 2006, pag. 33-35). È costituito da trecentonovantadue ricette probabilmente collezionate dall'autore e trascritte seguendo un'organizzazione sistematica ed ordinata. Alcune sezioni del manoscritto, in particolare le ultime parti di alcuni capitoli contrassegnate da una lettera B nel margine del numero che identifica la ricetta, risultano scritte con una grafia diversa rispetto al resto del testo e presentano un carattere più scorrevole. Dall'analisi

dei segni grafici si può ipotizzare che si tratti di supplementi aggiunti da un secondo autore e risalenti almeno alla metà del XV secolo (Merrifield M .P., 1849, Vol II, pag. 326)³¹.

Il manoscritto è caratterizzato dalla presenza di linguaggi eterogenei; predominano il latino italianizzato alternato ad italiano con qualche parola in latino come prassi del periodo. Nelle singole ricette, inoltre, possono trovarsi termini derivanti da più dialetti ascrivibili all'Italia settentrionale (Merrifield M P., 1849, Vol. II, pag. 326).

L'articolazione degli argomenti all'interno del testo prevede una suddivisione in sezioni. La prima descrive le modalità di preparazione e manifattura dei pigmenti, con una digressione in cui si espongono le pratiche pittoriche del Maestro Jacopo da Toledo³² (Merrifield M.P. 1849, Vol. II, pag. 328-330). La sessione successiva si occupa delle gemme artificiali e conseguentemente del vetro poiché materiale con il quale esse si producono. Proseguendo si trovano le descrizioni delle tecniche di messa in opera del mosaico e delle invetriature per le ceramiche. Il manoscritto si conclude con una sezione dedicata alla tintura della seta, del cotone, del filo e del cuoio (Merrifield M .P., 1849, Vol. II, pag. 331-339).

Nella letteratura di riferimento per i gialli di piombo e stagno, le ricette 272 e 273 del Manoscritto bolognese sono annoverate tra le prime testimonianze utili alla preparazione di un *giallolino* da adottare in pittura. Le due ricette sono contenute nel libro VII, il cui incipit recita *DE CINABRIIS FIENDIS. ET MULTIIS ALIIS DIVERSIS COLLORIBUS. ET DE MISTURIS COLLORUM. ET AD COLLORES DISTEMPERANDUM SECONDUM MAGISTRUM JACOBUM DE THOLEDO. ET PRIMO AT FATIENDUM CINABRIUM* (cfr. Merrifield M. P., 1849, Vol II, pag. 479). I riferimenti al *giallolino*, inoltre, sono inserite in una sezione caratterizzata dalle ricette 264-273 in cui tendenzialmente sono annoverati un gruppo di precetti legati all'arte vetraria (Merrifield M. P., 1849, pag. 525-529; Seccaroni C., 2006, pag. 34).

In particolare le ricette 272 e 273 recitano:

272: *A fare vetrio giallo per patre nostre o ambre.* Tolli piombo
lb j. Stagno lb doj. Et fundi et calcina et fa vetrio per patrenostro

³¹ All'interno del manoscritto non sono presenti specifici riferimenti al periodo di composizione del testo. Mary Philadelphia Merrifield descrive come la datazione sia stata desunta da particolari circostanze ed allusioni presenti nel ricettario. In particolare alla ricetta 136 scritta mediante grafia più tarda, si fa riferimento alle modalità di produzione di un *collore de grana cardinalesco cum verzino*....Poiché i cardinali non indossano l'abito rosso fino al 1464, la Merrifield deduce che le più tarde aggiunte del manoscritto possano risalire a qualche anno prima di questa data. Ne consegue che il corpo restante delle ricette sia cronologicamente attribuibile a qualche anno prima (Merrifield M .P., 1849, Vol. II, pp. 327 e 453-455).

³² Si tratta probabilmente di un artista di origine spagnola (Merrifield M .P., 1849, Vol. II, pp. 328).

273: “A fare zallolino da dipingere.-Havve lb doi de questo stagno et piombo calcinato et doi lb de questo vetrio da patrenostrj et doi lb e ½ di minio et mezza l de rena de valdarno sotilmente pista et mecti in fornace et fa affinare et sera perfectio ”
(cfr. Merrifield M. P., 1849, 529).

La ricetta 272 descrive come ottenere un *vetrio giallo per patre nostre o ambre* ovvero alcune perle ottenute da vetri colorati utili alla realizzazione dei rosari (Martin E., Duval A. R., 1988, II/12. 6; Seccaroni C., 2006, pag. 35) partendo dalla calcinazione³³ di piombo e stagno.

Le indicazioni per produrre un pigmento giallo da applicare in pittura, invece, sono chiaramente contenute nella ricetta 273. La lettura di quest'ultima lascia chiaramente intendere che il *vetrio giallo per patre nostre o ambre*, ottenuto dalla messa in opera della ricetta 272, sia sussidiario alla manifattura del *zallolino da dipingere*. Seguendo le indicazioni della ricetta 273, infatti, quest'ultimo potrebbe ottenersi macinando insieme e cuocendo successivamente, *vetrio da patrenostrj*, minio, *rena de valdarno* (ovvero sabbia proveniente dalla Valle dell'Arno³⁴) e calcina di piombo e stagno. Relativamente a quest'ultimo ingrediente, il manoscritto Bolognese oltre al riferimento contenuto nella ricetta 272, non presenta alcuna specifica indicazione in merito alle sue modalità di produzione.

In una sezione diversa del libro VII, in particolare dalla ricetta 198 alla 236 (Merrifield M. P., 1849, pag. 483-505), allo scopo di non commettere errori nella messa in opera di campiture cromatiche per la realizzazione di manufatti policromi, si trovano utili suggerimenti per la preparazione dei pigmenti ma anche delle modalità di emulsionarli con i leganti. In particolare alla ricetta 232, a dimostrazione della consuetudine nell'impiego del *zallolino* sulle opere d'arte, si esplicita il procedimento utile a raggiungere un impasto pigmento-legante da applicare in pittura, previo trattamento di macinazione.

232: A fare stemperare el zallulino. Tolli del zallulino la quanità che voi et macinalo in porfido cum urina fresca subtilissimamente et poi lo lassa secare poi lo rimacina de nuovo

³³ Con il termine calcina si intende il riscaldamento di sostanze solide ad alte temperature. In questo caso ci si riferisce alla miscela di piombo e stagno metallici nelle quantità descritte per ottenere un composto giallo da utilizzare per la preparazione dei *vetri per paternoster*.

³⁴ A tal proposito Claudio Seccaroni (2006, pag. 37) suggerisce un collegamento delle ricette 272 e 273 del Manoscritto Bolognese con la Toscana e non con Venezia come si è creduto fin'oggi facendosi fuorviare dalla sua origine lagunare (Zecchin, 1990, pp. 15-16). La presenza di numerosi cantieri musivi in territorio toscano del XIII e XIV secolo (S. Frediano a Lucca, S. Miniato al Monte a Firenze, i mosaici absidali del Battistero della capitale toscana e quelli della Cattedrale di Pisa) ma anche una produzione vetraria nel XIII secolo a S. Gimignano, Gambassi e Montaione, lo testimoniano (Seccaroni, 2006, pag. 44).

cum aqua chiara et lassa secare et poi lo distempera cum aqua gummata et uno poco de rosso dovo (cfr. Merrifield M. PAG., 1849, 505).

Nonostante sia evidente che il *zallolino* sia considerato un pigmento per dipingere la descrizione della sua manifattura è inserita nell'ambito di una sezione completamente dedicata al vetro. Probabilmente la ragione è da ricondursi ad un suo impiego nella pratica di decorazione di manufatti vitrei. Inoltre, essendo la polvere derivata dalla ricetta 273 strettamente connessa alla 272 non era possibile pensare di collocarne la tecnica di produzione in una sezione differente (Seccaroni C., 2006, pag. 37).

1.2.2. Trattati e manoscritti dell'arte ceramica: da Biringuccio a Passeri.

1.2.2.1. De la Piroctehnia Vannoccio Biringuccio

De la Piroctehnia è il titolo del trattato redatto da Vannoccio Biringuccio, pubblicato nel 1540 a Venezia dopo la sua morte.

Scritto in lingua italiana, il trattato è suddiviso in dieci libri, a loro volta ripartiti in capitoli, e risulta arricchito da numerosi disegni di carattere descrittivo e didattico. Vannoccio Biringuccio affronta diversi problemi principalmente legati al settore minerario. In particolare tratta delle miniere dalle quali estrarre i principali metalli, dei minerali che possono sciogliersi con il calore e di quelli che si dissolvono in acqua, delle modalità di fusione e separazione dei metalli, della separazione di oro e argento, delle leghe, della fusione del bronzo per le campane e l'artiglieria ma anche di oggetti di piccola taglia. Descrive inoltre le modalità di fabbricazione dei forni da riverbero, per terminare con capitoli dedicati alla disquisizione di concetti alchemici e delle specificità del mestiere del fabbro. Il trattato si conclude con la descrizione di mine, esplosivi e miscele incendiarie usate per scopi pirotecnici.

Al capitolo III del libro II si trovano rimandi all'uso dell'Antimonio per la preparazione dei pigmenti gialli nell'industria della ceramica, del vetro e della maiolica anche se non ne è fornita nessuna specifica ricetta. In particolare Vannoccio Biringuccio a proposito *Del antimonio*³⁵ e della sua maniera scrive:

³⁵ L'antimonio così espresso nelle fonti indica l'antimonite o stibnite, un minerale costituito da solfuro di antimonio (Sb₂S₃). Il riferimento all'elemento chimico (Sb) veniva indicato con *regolo o regolo di antimonio* (Seccaroni C., 2006, pp. 19-23; Moretti C, Hrellich S., 2005, pp. 19-20)

[...] Serve anchora in far assai color gialli da dipenger vasi di terra, et da tegner smalti, vetri, et altri simili lavori quali intrinsecamente volesse fuser per virtu dei fuochi gialli [...]”(cfr. Biringuccio V., 1540, c.28r.)

Alla c.28r Biringuccio riferisce, inoltre, che l’antimonio si ricava da miniere italiane collocate per lo più nel senese, in Maremma e nel contado di Santa Fiore³⁶. Dall’ *Alemagna*, invece, viene esportato a Venezia in forma di pani fusi e ne fanno utilizzo i maestri che fabbricano campane poiché, una piccola aggiunta al resto dei metalli con le quali esse si producono, ne migliora il suono. L’antimonio, secondo Biringuccio, viene utilizzato anche da coloro che costruiscono vasi di stagno e dai vetrai (Biringuccio V., 1540, c.28r.).

1.2.2.2. I Tre Libri Dell’Arte Del Vasaio di Cipriano Piccolpasso.

Alla metà del XVI secolo risale il trattato di Cipriano Piccolpasso *I Tre Libri Dell’Arte Del Vasaio*³⁷, manoscritto identificato dalla sigla ms.86. FF. 16, conservato dal 1861 presso la National Art Library del Victoria and Albert Museum di Londra (Seccaroni C., 2006, pag. 72).

Nel contenuto del trattato di Piccolpasso risiede la sua volontà di divulgare tecniche ed accorgimenti utili alla produzione delle ceramiche poiché spesso, all’epoca, tali indicazioni venivano segretamente trattenute dagli esperti maestri. I dettami di Piccolpasso circa la messa in opera di manufatti ceramici, le precise descrizioni di oggetti, fornaci e azioni, sono arricchiti da numerosi e dettagliati disegni che hanno principalmente la funzione di supportare il testo e rendere al meglio la comprensione dei concetti enunciati. Questi aspetti, sommati all’accortezza di rendere in chiave didattica il contenuto del trattato, fanno de *I Tre Libri Dell’Arte Del Vasaio*, il primo esempio del suo genere. Anche in relazione ai pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio, il testo di configura come fonte di estrema importanza poiché contiene rilevanti e precise indicazioni circa l’impiego dei metalli di cui essi si costituiscono.

Come indicato nel titolo, il trattato si costituisce di soli tre libri. Gli argomenti della prima parte risiedono nella descrizione delle modalità di produzione e reperimento delle argille, ma

³⁶ Biringuccio cita chiaramente anche alcune città in cui sono presenti miniere di antimonio. In particolare fa riferimento a *Massa nel contado di Siena*, Sovana in maremma dove, tra l’altro, risiedono i maggiori esperti della materia e Selevna nel territorio del contado di santa Fiore.

³⁷ Il trattato fu commissionato da François de Tournon, cardinale di Ostia, che fu a Casteldurante, luogo di residenza del Piccolpasso, tra la fine del 1556 e il 1557. Secondo Giovanni Conti la stesura dei *Tre Libri dell’arte del vasaio* fu completata prima del maggio del 1558 (Piccolpasso, 1976, pag. 7). Il testo rimase inedito fino al 1857 (Seccaroni C., 2006, pag. 72).

anche in una dettagliata esposizione degli strumenti utili per la lavorazione della materia prima. Nel terzo libro, Piccolpasso si dedica principalmente alla trattazione delle tecniche di lavorazione che, nello specifico, spaziano dalle modalità più idonee alla macinazione dei *coloretti*, alla loro applicazione per i rivestimenti ceramici ed alle tecniche con le quali decorare e dipingere i rivestimenti fittili. Inoltre, il terzo libro contiene pratici consigli sulle tecniche per la cottura dei manufatti allo scopo di consentire al lettore di non commettere errori ed ottenere i migliori prodotti finiti.

Il secondo libro *Dell'arte del vasajo* riferisce delle tecniche di produzione dei rivestimenti e dei colori. In particolare l'autore dichiara:

[...] Accontentinsi adunque che in questo mio secondo libro, io insegni altrui tutti i coloretti, il modo di far le fornaci, le calcinazioni degli stagni, diversi edifizii di molini; chè nel terzo poi coll'ajuto di Dio si mostrerà tutto il compimento dell'arte.[...]
(cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 18).

Nella descrizione dei *modi di fare i coloretti*, Cipriano Piccolpasso spiega le tecniche di produzione di *bianchetto*, *verde*, *azzurro* ma anche *di zallo e zallolino*. Per ciascuno di essi definisce le precise quantità³⁸ di reagenti utili al raggiungimento del miglior prodotto finale. L'autore pone particolare attenzione nel riportare le diverse manufatture a lui note, discriminandole, inoltre, mediante l'attribuzione di una lettera per ogni variante. Una differenziazione dei materiali è eseguita anche in funzione del luogo di origine. Si trovano descritti i pigmenti prodotti a Casteldurante e Urbino, quelli della Marca e di Venezia. In aggiunta, all'inizio di ogni sezione, Piccolpasso inserisce ricette generiche, prive cioè di precisi nessi geografici.

Prima di procedere con la spiegazione delle tecnologie di processo necessarie per ottenere i *coloretti*, Piccolpasso provvede alla descrizione dell'origine dei singoli reagenti citati nelle ricette. Inoltre, dedica particolare attenzione e minuzia alla definizione dei procedimenti di adulterazione dei metalli di base che, nelle miscele utili alla realizzazione dei *coloretti*, non possono essere inseriti tal quali.

Relativamente al *piombo* Piccolpasso riporta:

³⁸ Nelle prescrizioni di Piccolpasso sono chiaramente indicate le quantità dei reagenti espresse in oncie ed in libbre. Queste ultime sono da intendersi costituite da dodici oncie come uso in Italia fino all'avvento del sistema metrico decimale.

[...] Intendasi sempre nello accordo di tutti i colori, che i minerali vanno pesti e ben misti insieme, quegli dico da pestarsi, come, verbigrazia, in questo pestasi l'antimonio e la ramina, perchè il piombo va bruciato. Non si usa già bruciarlo come recita Discloride nel V, imperocchè egli vuole che il piombo sia sottilmente laminato, poscia di quello ne sia fatto strato sopra con zolfo per fin che si empia il vaso, il qual si mettasì al fuoco, e, come il vaso è infocato, vuol'egli che si mescoli con una verghetta di ferro tanto che tutto si converta in cenere, che non ne resti parte alcuna; cosa molto differente all'uso di quest'arte [...] (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 20).

Dal passo riportato, è chiaro che Piccolpasso consiglia di utilizzare il *piombo bruciato* per le miscele utili al raggiungimento di prodotti da applicare nelle decorazioni ceramiche. Questa definizione si riferisce al risultato di procedimenti di ossidazione del piombo metallico che all'epoca poteva essere ricavato da un minerale a base di solfuro di piombo, la galena (PbS), oppure da scarti di lavorazione (Moretti C., Hrellich S., 1984 a; Cuomo di Caprio N., 1988, pag. 112; Moretti C. et al., 2004). La materia prima, infatti, prima di essere impiegata per la realizzazione dei prodotti per decorare le ceramiche, necessitava di procedimenti di lavorazione preventiva ovvero operazioni di ossidazione, finalizzate alla conversione del piombo metallico in litargirio (PbO) o minio (Pb₂O₃). Nel trattato di Piccolpasso non si trovano riferimenti specifici alla forma di ossidazione raggiunta e reimpiegata per la realizzazione di quei *coloretti* che ne prevedevano l'utilizzo.

Quanto all'*antimonio*, sono chiari i rimandi ai luoghi descritti da Vannoccio Biringuccio e precedentemente menzionati:

[...] Egli [Discloride] altresì parla dell'antimonio, dicendo lo stimmi, ovvero stibio è quello che è splendidissimo e lampeggiante, e quello è del buono che non ha in sé terra, né sordidezza alcuna. È di questo la miniera in quel di Siena, e se ne trova nella Maremma in quel di Massa, ma il migliore per

quest'uso è quello di Vinegia³⁹ [...] (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 20).

Anche in questo caso, come già descritto nella discussione del passo di Biringuccio, il riferimento al composto di antimonio è chiaramente riconducibile alla stibnite, un minerale costituito da solfuro di antimonio (Sb_2S_3). Alcuni autori (Turner W.E.S., e Rooksby H.P., 1959; Bimston M. e Freestone I. C., 1983; Moretti C. Hreglich S., 2005), non escludono che tale minerale potesse essere preventivamente sottoposto a cottura in ambiente ossidante e quindi convertita in ossido di antimonio.

Della *feccia* Piccolpasso disquisisce in apertura del Libro Secondo:

È da sapere che da noi le feccie dei vini si colgono più nel mese di Novembre e di Dicembre che per altri tempi, imperocchè allora si trattano i vini. [...] (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 17).

Il passo continua con la descrizione della metodologia per ottenere, dal vino, il prodotto da adottare per la manifattura di alcuni materiali da impiegarsi nell'arte ceramica. In particolare Piccolpasso suggerisce di togliere il vino dalla botte e metterlo a scolare in *cappelli fatti di tela grossa e rada* (Piccolpasso C., 1974, pag. 17). Successivamente le *feccie* si lasciano asciugare e solidificare fino a consentire di ottenere dei grossi pani, che, trasportati in un luogo idoneo, vengono fatti bruciare con legna ben secca per una notte. Successivamente, eliminando la parte bruciata, si procede con un'ulteriore cottura. Il prodotto ottenuto è riposto in grandi vasi detti *vittine*⁴⁰ e, allo scopo di rendere il composto più compatto, si versa sulla superficie un limitato quantitativo di acqua (Piccolpasso C., 1974, pag. 17).

Nel trattato di Piccolpasso sono inseriti, inoltre, utili informazioni sullo *stagnio*. Nel secondo Libro dell'*Arte del Vasajo* si trova più volte il riferimento allo *stagno fiandresco*. Il primo richiamo è contenuto in un simpatico proverbio che recita "*Piombo tedesco, stagno fiandresco*" (Piccolpasso C., 1974, pag. 22). Una seconda menzione è contenuta nell'elenco degli ingredienti del "*bianco alato*", ossia dello smalto bianco per il colore di fondo della maioliche (Piccolpasso C., 1974, pag. 22). L'associazione dello stagno alle Fiandre non è da

³⁹ Gli stessi luoghi citati da Biringuccio e Piccolpasso si trovano indicati da Agricola nel *De fossilium* del 1548 (Agricola G., 1548, libro X, pag. 366) e da Pierandrea Mattioli nel suo commento alla traduzione in italiano del *De materia medica* di Discloride. In quest'ultimo testo non è fatta menzione alcuna all'impiego dell'antimonio nell'arte vetraria e ceramica; in aggiunta si ritrova però una più precisa indicazione dei pani di antimonio tedesco importati a Venezia che vengono descritti come "grandissimi" (Mattioli P. A., 1548, pp. 1406-8).

⁴⁰ Si tratta di vasi di legno dove generalmente venivano conservati prodotti alimentari come *tonnina o sardelle* (Piccolpasso C., 1974, pag. 17)

intendersi in relazione ai giacimenti minerari, ma alla via commerciale attraverso la quale la materia prima giungeva in Italia⁴¹.

Partendo da una ben dettagliata descrizione delle caratteristiche dei forni di riverbero e delle loro pratiche di realizzazione (Piccolpasso C., 1974, pp. 21-22), Piccolpasso arriva alla definizione dei quantitativi previsti per ottenere calcine di piombo, o di piombo e stagno impiegate per ottenere il sottile rivestimento bianco opaco a base di biossido di stagno (SnO₂) che veniva applicato sul biscotto prima della decorazione.

Stando alle affermazioni dell'autore, le calcine erano generalmente prodotte in quantitativi piuttosto importanti (100-200 libbre) (Piccolpasso C., 1974, pag. 22). Partendo da indicazioni di massima, spesso associate all'esperienza di chi le mette in opera, Piccolpasso espone come ad 1 libbra di stagno potessero essere associate 4, 6 o 7 libbre di piombo (Piccolpasso C., 1974, pag. 22). A seguire sono elencate altre ricette collegate ai luoghi di produzione, in cui a 100 libbre di piombo possono essere aggiunte 35, 40 e 30 libbre di stagno (Piccolpasso C., 1974, pag. 22). Ciò che emerge dalla descrizione dei prodotti di calcinazione dei due metalli è che sicuramente nei prodotti finali era il piombo l'elemento predominante, mentre lo stagno spesso era presente solo in tracce.

Relativamente ai materiali utili per la decorazione di campiture gialle sui manufatti ceramici, Piccolpasso enuncia i dettami per ottenere *zallo* e *zallolino*. In tabella 2 si riporta una sintesi dei reagenti e delle quantità da utilizzare per la produzione di entrambi i prodotti.

Tabella 2: descrizione delle ricette per Zallo e Zallolino nei Tre libri dell'arte del vasajo*						
Descrizione		Antimonio	Piombo	Feccia	Ferraccia	Sal Comune
Modo di fare il Zallo	A	1 lb	1,5 lb		0,5 lb	
	B	3 lb	5 lb		2 lb	
	C	2 lb	2 lb		1,5 lb	
Modo di fare il Zallolino	A	1 lb	1,5 lb	1 on.		1 on
	B	2 lb	3 lb	1 on.		0,5 on
Colori della città d'Urbino						
Zallo	A	5 lb	7 lb		3 lb	
	B	1 on	2 lb		1 lb	
Zallolino	A	4 lb	6 lb	1 lb		0
	B	2 lb	3 lb	1 lb		0,5 lb
Colori della Marca						
Zallo		5 lb	6 lb		3,5 lb	
Zallolino		4 lb	6 lb	0,5 lb		
Colori Castellani						
Zallo	A	8 lb	5 lb		3 lb	
	B	2 lb	3 lb		1 lb	
Zallolino	A	1 lb	1,5 lb	1 on		1 on
	B	2 lb	3,5 lb	1 on		0

* Piccolpasso C., 1974, pp. 20, 23-24, 31

⁴¹ All'epoca di Piccolpasso, infatti, il principale centro di commercio con il nord Europa era Anversa, favorita forse anche dalla sua posizione geografica strategica che la poneva allo sbocco delle vie che, attraverso la Germania, collegavano Venezia e Milano al mare del Nord (Seccaroni C., 2006, pag. 76-77).

Dall'analisi dei dati (tabella 2) si evince come, per ottenere il *zallo* utile alla decorazione di manufatti ceramici, era necessario l'impiego di piombo e antimonio oltre a *ferraccia* o *ruggine di ferro*⁴² inserite per raggiungere una tonalità più calda (Piccolpasso C., 1974, pag. 20). La presenza di otto ricette per il *zallo* (tre generiche, due per i colori di Urbino e Castellani ed uno per quelli della Marca) lascia intendere che all'epoca il composto non si otteneva mediante una univoca modalità di produzione ma, al contrario, in ogni luogo esaminato da Piccolpasso, era possibile riconoscere delle varianti, legate soprattutto ai quantitativi di piombo, antimonio e dei prodotti a base di ferro previsti per la loro manifattura. Un'analoga conclusione può essere avanzata a proposito delle tecniche di produzione del *zallolino* per le quali Piccolpasso propone sette ricette (tabella 2). La preparazione del composto giallo era basata sulla fusione di *piombo*, *antimonio*, *feccia* e *sal comune*⁴³ combinati diversamente nelle ricette specificate.

Analizzando in tabella 2 le indicazioni per la preparazione del *Zallolino*, si osserva che le ricette A del gruppo dei colori generici e dei Castellani mostrano una perfetta coincidenza di tutti i reagenti. Nel caso del *Zallolino* enumerato tra i colori della Marca, è possibile riconoscere la corrispondenza delle quantità dei due reagenti metallici con quelle previste nella A di Urbino.

Stando alle indicazioni di Piccolpasso per ottenere il composto giallo era quindi necessario l'impiego di una quantità in peso maggiore di piombo, rispetto a quella dell'antimonio. Inoltre, esaminando i dettami per i colori di Urbino, dei Castellani e di quelli privi di nessi geografici, si osserva che nelle tipologie di *Zallolino A* e *B* di ciascun gruppo, i pesi in libbre, si concretizzano in quantitativi tra loro raddoppiati (o dimezzati).

Per arrivare ad ottenere il composto giallo a base di piombo e antimonio, secondo Piccolpasso è necessario aggiungere ai due metalli *feccia* e *sal comune* inseriti nella miscela con la specifica funzione di fondenti; avevano, quindi, il preciso scopo di abbassare il punto di fusione. Le dosi previste da Piccolpasso per questi reagenti sono piuttosto omogenee poiché, quando segnalati, mostrano quantità comprese tra 1 e 0,5. È rilevabile, tuttavia, una discriminazione basata sulle unità di misura. Per il *Zallolino A* del gruppo di colori privo di nessi geografici e per i Castellani è indicata 1 oncia sia per *feccia* che per *sale comune*; nel caso del *Zallolino B* dei colori generici e di Urbino, sono 1 e 0,5 i quantitativi previsti e

⁴² Piccolpasso, suggerisce che la migliore *ferraccia* si ricava dalle *ancore delle navi*. Prima di essere impiegata necessita di un trattamento finalizzato alla sua purificazione. Esso può avere procedimenti diversi. Si può procedere con la cottura in un vaso senza biscotto (*bistugio*) oppure bruciarla per spegnerla con l'urina (Piccolpasso C., 1974, pag. 20).

⁴³ da intendersi come cloruro di sodio (NaCl).

espressi, rispettivamente, in oncie e libbre. Nelle ricette per il *Zallolino A* di Urbino e *B* Castellani l'unico fondente indicato è la *feccia* per la quale si prevedono rispettivamente 1 libbra ed 1 oncia.

Il libro *Secondo Dell'arte del vasajo* contiene anche pratici consigli finalizzati ad una perfetta riuscita e stabilità dei prodotti finali. In particolare, dopo la descrizione del *Modo di fare zallo* (Piccolpasso C., 1974, pag. 24), Piccolpasso introduce un adeguato suggerimento per evitare che durante la fusione, la miscela preparata arrivi alla formazione di una vetrina con il contenitore nel quale è riposta nella fornace:

Molti vi sogliono mettere un poco di feccia, poi stratasi in un piattello sopra un foglio di carta, e cocesi come si ragionerà. (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 24).

Relativamente ai tempi ed alle modalità di cottura, nel libro *Terzo* si legge ,”[...] *In questo nostro terzo ed ultimo libro, adunque tratteremo l'ordine che si deve tenere in cuocere e macinare tutti in colori.* [...] (Piccolpasso C., 1976, pag. 39). Quanto al *zallo* egli suggerisce:

[...] cotto che si è una volta o due nel piattello, cavisi e mettasi in un mezzo, e quello si cuopra con terra; dopo se gli faccia un foro per mezzo la bocca in detta terra, e mettasi a ricuocere di nuovo in loco ch'egli abbia del foco la sua bastanza; imperochè quanto più fuoco ha, tanto è meglio (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 24).

Con il *zallolino* si raccomanda di seguire lo stesso procedimento ma

[...] se per caso avvenisse che alla prima cocitura alcuno di detti colori colasse, chè spesse volte il fanno, e così non sariano buoni, pistasi tutto il color colato e pesasi, poi raggiungasi seco altrettanto del suo accordo, e mettasi a ricuocere come prima, tenendo sempre ordine per regola ferma, e così vi avverrà bene di tutti i colori (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 24).

Nella sezione dedicata ai *Colori alla veneziana*, Piccolpasso insegna che i quantitativi e i reagenti impiegati per alcuni prodotti, subiscono delle varianti rispetto alla manifattura a cui

egli stesso è abituato. Relativamente ai composti gialli egli sottolinea: “*Molti usano, per fare il zaluino che sia in tutta bellezza, metarvi alquanto di tuzia alessandrina che è molto ottima*” (Piccolpasso C., 1974, pag. 24-25). Con il termine *tuzia* ci si riferisce ad un ossido di zinco impuro che si forma nelle lavorazioni di materiali di piombo (Salerno C.S., 2002, pag. 51). La sua presenza tra i reagenti utili al raggiungimento di un prodotto giallo, è giustificato dalla volontà di ottenere un composto sempre più stabile e dalle migliori qualità (*zaluino che sia in tutta bellezza*). Con Piccolpasso ci troviamo per la prima volta di fronte alla manifattura di un giallo a base di antimonio e zinco che sarà successivamente sviluppata da altri autori⁴⁴ e ritrovata su alcune opere d’arte (Buzzegoli E. et al, 2000).

Nel libro terzo vengono inoltre indicati i “*Metodi per fare le miste*” (cfr. Piccolpasso C., 1974, pag. 43) ovvero le tonalità intermedie impiegando quantitativi diversi di pigmenti colorati. La tabella 3 descrive le dosi di *zallo* o *zallolino* per la realizzazione di: misti chiari e scuri (*Mista chiara e scura*), un colore giallo intenso (*Per fingere un albore, le carni morte, i sassi, e certe strade alluminate*) ed uno con sfumature rosse (*Per i legnami e certe strade rossegianti e campire i sassi*), lumeggiature sulle verdure (*Per fare i prati verdegianti, certi albarini percossi dal sole*) ed, infine, del colore per i capelli (*Per tingere i capegli*).

Tabella 3: modi di fare le miste*

Descrizione		Materiali
Mista chiara		Zallo 2 on
		Zaffara 0,5 on
Mista scura		Zallo 2 on
		Zaffara 1 on
Fingere un albore, le carni morte, i sassi, e certe strade alluminate	A	Zallolino 2 on Bianchetto 4 on
	B	Zallolino 2 on Bianchetto 3 on
Per i legnami e certe strade rossegianti e campire i sassi	A	Zallo 1 on Zaffara 2 on
	B	Zallo 1 on Zaffara 3 on
Per i fare i prati verdegianti, certi albarini percossi dal sole		Zallolino 1 on Ramina 2 on
		Zallo 1 on
Per tingere i capegli		Zallolino 2 on
		Zallo 1 on

* Piccolpasso C., 1974, pp. 43-44

⁴⁴ Il successivo chiaro rimando ad un antimoniato contenente zinco è riferito alla descrizione di uno dei tre *gialli de vasar* elencati nel trattato *Della Miniatura del Sig^r Valerio Mariani da Pesaro Miniatore del Duca D’Urbino con aggiunta di altre cose per l’istessa professione avuta dal S^r. D. Antonello Bertozzi scrittore e miniatore in Padoa per me Francesco Manlio Romano l’anno MDCXX* (Buzzegoli E. et al, 2000, pag. 252)

Le indicazioni riportate da Piccolpasso, sono indicative di come il *zallolino* miscelato al *zallo* potesse consentire di ottenere la tonalità più adatta per rappresentare alcuni particolari reali.

1.2.2.3. Istoria delle Pitture in Majolica fatte in Pesaro di Giambattista Passeri.

Al 1758 risale *Istoria delle Pitture in Majolica fatte in Pesaro* di Giambattista Passeri (Passeri G. B., 1858)⁴⁵. Al momento della stesura, l'autore aveva ben chiaro il contenuto del manoscritto di Piccolpasso e da esso ne trasse grande utilità per la sua storia delle maioliche⁴⁶. Il testo è una raccolta di ventitre capitoli con i quali, il Passeri, si prefigge l'obiettivo di descrivere le maioliche realizzate a Pesaro ma anche le produzioni di Gubbio, Urbino, Fermignano e Castel Durante o Urbania⁴⁷ (Passeri G. B., 1858, pag. 20). I capitoli nei quali il Passeri inserisce riferimenti al *giallolino* sono il VIII, *Perfezione di quest'arte dopo l'anno 1500 quando fu ritrovata la Majolica fine* (Passeri G. B., 1858, pag. 43-47) ed il XIX in cui *Si parla della diversità e manipolazione dei colori* (Passeri G. B., 1858, pag. 89-98).

Al capitolo VIII Passeri, nella descrizione dell'apice della tradizione ceramica pesarese, osserva un miglioramento nella realizzazione dei fondi sui quali dipingere, ma anche nelle decorazioni delle maioliche a cui si dedicano “*abili pittori, e quel che è più, pittori, che lavorano sui cartoni de' primi maestri, né d'altronde presero i loro soggetti [...]. Si assottigliò pur'anco l'ingegno colla perfezion de' colori [...]*” (Passeri G. B., 1858, pag. 44-45).

Il passo prosegue con la definizione di alcuni consigli pratici per ottenere delle buone sfumature:

⁴⁵ Il testo fu pubblicato due volte mentre il Passeri era ancora in vita. La prima edizione è del 1758 e fu fatta a Venezia. La seconda, di origine Bolognese (stamperia Longhi), è datata 1775. Secondo le indicazioni di Giuseppe Ignazio Montanari, che si occupa dell'edizione del 1848, le stampe del 1758 e 1775 sono di difficile reperimento e discordanti in alcuni punti. Per queste ragioni decide di dare vita ad un terzo libro ([...]) (Passeri G. B., 1858, pp. 9-14).

⁴⁶ Lo stesso autore ci informa di aver avuto modo di leggere il testo manoscritto: “[...] *Cavalier Piccolpasso Durantino [...] suo libro manoscritto dell'arte de' Vasai, che mi fu mostrato in Urbino dall'eminentissimo signor cardinale Stoppani Legato [...]*” (Passeri G. B., 1858, pag. 58).

⁴⁷ *Istoria delle Pitture in Majolica fatte in Pesaro* inizia con la descrizione della qualità della *terra cottile dell'agro* per poi passare alla spiegazione delle ragioni che hanno portato il Passeri alla compilazione del libro. Dal capitolo III inizia la descrizione dell'arte ceramica di Pesaro per poi proseguire dal IV al X con la l'esposizione di prodotti e maestri che si dedicarono all'arte ceramica dall'epoca degli Imperatori fino al raggiungimento della perfezione nel 1540. Seguono ai capitoli XI-XII le descrizioni dei prodotti di Gubbio, Urbino e Urbania. Dal XIV al XVII capitolo disquisisce della pittura a Pesaro, mentre nel XVIII descrive le pitture di altri paesi. Nel capitolo XIX, di carattere più tecnico, si occupa dei colori. Al capitolo XX troviamo la narrazione della decadenza della pittura, mentre al XXI un paragone *tra i vasi dipinti di Pesaro e della China*. Il libro si conclude con il capitolo XXIII in cui il Passeri attribuisce la rinascita della pittura di Pesaro *all'illustrissimo signor cardinale Stoppani*.

[...] il giallo di scaglia di ferro riusciva troppo fosco, e che, per quanto il purgassero con l'urina e col zolfo, e con diverse cotture, non giungeva mai al colore d'oro: inventarono pertanto il giallolino cuocendo in fornace l'allume di feccia di vin bianco, bruciata con una dose d'antimonio, e di calcina di piombo, che rese gli artefici un color aureo senza corpo [...] (cfr. Passeri G. B., 1858, pag. 46).

Il Passeri continua affermando che, qualora si desiderasse raggiungere un colore più cupo, bastava applicare sul *giallolino* una velatura di *giallo di ferraccia* (Passeri G. B., 1858, pag. 46).

Nel più tecnico capitolo XIX si legge:

Il giallolino, o color d'oro, si fa con una libbra di antimonio, una e mezza di piombo, ed un'oncia di allume di feccia, ed un'altra di sal comune.

Si avverte che diversificando le dosi, si diversifica pur'anche la riuscita del colore e di numero compagno, ond'è che alcune scuole o fabbriche che hanno avuto colori molto differenti dagli altri, anzi io osservo che nelle antiche Majoliche ogni pezzo ha tinte differenti, perché ogni maestro preparava i colori a suo modo ed eccone alcune differenti dosi (cfr. Passeri G., 1858, pag. 93).

Quanto descritto da Passeri, lascia chiaramente intendere che, all'epoca, era già diffusa una certa consapevolezza in merito alla versatilità dei pigmenti gialli a base di piombo e antimonio. È infatti chiaramente riferito che, apportando variazioni ai quantitativi dei reagenti, fosse possibile ottenere diverse sfumature di giallo. Inoltre, a causa della presenza di varianti nelle loro tecniche di produzione legate alle botteghe di riferimento, Passeri è costretto a riportare sette ricette per la preparazione del *giallo* e sei per il *giallolino* (tabella 4).

Tabella 4: ricette per giallo e giallino in Giambattista Passeri*

	Antimonio	Piombo	Feccia	Ferraccia	Sale
Giallo	5 lb	7 lb		3 lb	
Giallo	1 lb	2 lb		1 lb	
Giallo	8 on	2 lb		1 lb	
Giallo	5 lb	6 lb		3 ½ lb	
Giallo	4 ½ lb	6 lb		3 lb	
Giallo	8 lb	5 lb		3 lb	
Giallo	2 lb	3 lb		1 lb	
Giallino	4 lb	6 lb	1 lb		
Giallino	2 lb	3 lb	1 lb		6 on
Giallino	4 lb	5 lb	6 on		
Giallino	2 lb	4 lb	6 on		
Giallino	1 lb	1 ½ lb	1 lb		1 lb
Giallino	2 lb	3½ lb	1 lb		

* Passeri G. B., 1838, pp. 93-94

Come già osservato a proposito dei materiali indicati da Piccolpasso, anche in questo caso troviamo un *giallo* che si ottiene da *piombo*, *antimonio* e *ferraccia*⁴⁸. Per il *giallino*, invece, è previsto l'inserimento di *feccia* e, solo in due casi, anche l'aggiunta di *sale*.

Da confronto delle ricette di Passeri e Piccolpasso, pur essendo dichiarati i *Tre libri dell'arte del Vasaio* come fonte per *Istoria delle Pitture in Majolica fatte in Pesaro*, emergono similitudini, ma anche alcune discrepanze. Allo scopo di rendere più evidenti le analogie tra le ricette, in tabella 5 sono elencati i reagenti e le rispettive quantità comuni ad entrambi gli autori.

Tabella 5: confronto dei pigmenti con le stesse quantità di reagenti indicate da Cipriano Piccolpasso e Giambattista Passeri

	Antimonio	Piombo	Feccia	Ferraccia	Sale
Giallo	5 lb	7 lb		3 lb	
Ziallo A Urbino	5 lb	7 lb		3 lb	
Giallo	5 lb	6 lb		3,5 lb	
Zallo A Marca	5 lb	6 lb		3,5 lb	
Giallo	8 lb	5 lb		3 lb	
Zallo A Castellani	8 lb	5 lb		3 lb	
Giallo	2 lb	3 lb		1 lb	
Zallo B Castellani	2 lb	3 lb		1 lb	
Giallino	4 lb	6 lb	1 lb		
Ziallino A Urbino	4 lb	6 lb	1 lb		

In particolare si osserva come tra le sette ricette per *giallo* riportate da Passeri, solo quattro coincidono con alcune di quelle che Piccolpasso suggerisce per la preparazione di *Zallo*. In particolare, Passeri riporta i quantitativi e i reagenti del *zallo A dei colori della città di Urbino*

⁴⁸ Il riferimento alle materie prime corrisponde a quanto descritto per Piccolpasso pertanto con piombo si fa riferimento a piombo bruciato, l'antimonio si identifica in solfuro di antimonio e ferraccia è intesa come ruggine di ferro. Per le modalità di preparazione di quest'ultima si veda Passeri G. B., 1848, pag. 93.

e del *zallo A dei Colori della Marca* a fronte delle due ricette (A e B) indicate dal suo predecessore. Tra i *gialli* di Passeri ritornano, inoltre, entrambe le tipologie di *Zallo dei Colori Castellani*.

Relativamente ai *giallolini* tra i sette indicati dal Passeri, solo uno corrisponde ai precetti di Piccolpasso (*Zallolino A dei colori della città di Urbino*).

Dal confronto delle ricette dei due autori emergono chiari segni di errori di trascrizione da parte del Passeri. È questo il caso del *Zallolino A della città di Urbino* i cui quantitativi di piombo, antimonio e feccia corrispondono con uno dei *giallolini* di Passeri. Le ricette dei due autori, però, differiscono per la dose di *sal comune* che nel trattato del XVI secolo è pari a mezza libbra, in quello del XVIII è 6 once. Per il giallino parzialmente corrispondente al *Zallolino B dei Colori Castellani* si identificano gli stessi quantitativi di *piombo* e *antimonio*, mentre variano quelli indicati per *feccia* e *sal comune*. Per entrambi i materiali Piccolpasso prevede un'oncia di sal comune, mentre in Passeri è indicata una libbra.

Tabella 6: ricette per giallo e giallino indicate da Giambattista Passeri e prive di collegamento con Cipriano Piccolpasso

	Antimonio	Piombo	Feccia	Ferraccia	Sale
Giallo	1 lb	2 lb		1 lb	
Giallo	8 on	2 lb		1 lb	
Giallo	4,5 lb	6 lb		3 lb	
Giallino	4 lb	5 lb	6 on		
Giallino	2 lb	4 lb	6 on		
Giallino	2 lb	3,5 lb	1 lb		

Infine, in tabella 6 si indicano le sei ricette del Passeri, tre per *giallo* ed altrettante per *giallino*, che non hanno alcuna relazione con quelle descritte da Piccolpasso.

1.2.3. I ricettari vetrari manoscritti.

1.2.3.1. Il manoscritto di Montpellier

Il Manoscritto di Montpellier datato al 1536, di paternità anonima, è conservato presso la Bibliothèque de l'École de Médecine di Montpellier ed è contrassegnato dalla sigla ms. H486.

La sua origine muranese è definita nel frontespizio dove si legge *Recette per fare vetri colorati et smalti d'ogni sorte havute in Murano* (Zecchin L., 1987, pag. 253-276).

Relativamente ai pigmenti gialli in esame, il riferimento ad un *lanolim* o *gianolim* si esplicita in otto ricette (tabella 7) che prevedono la calcinazione di: vetro di piombo, partida di lattimo, ciottoli quarzosi e minio.

Tabella 7: le ricette per lanuti o gianulim nel Manoscritto di Montpellier*

	vetro di piombo	partida di lattimo	ciottoli quarzosi	minio
44		5	1	4
57		5	1	4
79	1	0,5		1
89	5	1,5 (calcina di piombo e stagno)		4
93	6	3	1,5	1
129	6	3 (calcina di piombo e stagno)		5
135	10	4 (calcina di piombo e stagno)	2	8
136	10	4	2	8

* Zecchin L., 1987, pp. 253-276

Dal confronto delle ricette in tabella 7, emerge chiaramente che le 44, 57 e 135, 136 sono caratterizzate dalla presenza dei medesimi reagenti oltre che dalla ripetizione dei loro quantitativi. Probabilmente si tratta di un errore nella copia, ipotesi supportata dal fatto che la trascrizione è stata opera di due copisti chiaramente estranei all'arte vetraria e che hanno causato vizi e corruzioni del testo originale (Zecchin L., 1987, pag. 253-276).

Relativamente ai reagenti, in tutte le ricette compare la *partida di lattimo* ovvero un vetro bianco ottenuto facendo calcinare piombo e stagno. Nelle ricette 79, 89, 93, 129, 135 e 136 oltre ad essere preferita quest'ultima espressione, si specificano le precise quantità per produrla. In particolare, nelle 79, 89, 93 e 136 si indicano due parti di piombo ed una di stagno, l'esatto contrario è previsto nelle 129 e 135. In queste ultime due ricette, inoltre, è presente il riferimento allo *stagno dalemagna* o *D'Alemagna*.

Fatta eccezione per gli ingredienti delle ricette 44 e 57, il resto delle prescrizioni indicate in tabella 7, prevede l'impiego del vetro di piombo⁴⁹. Esso si caratterizza per la tonalità gialla dovuta alla presenza di ossido di piombo (PbO) in tenori superiori al 50% (Moretti C et al., 2004, pp. 28-29). La sua manifattura era ottenuta da una miscela di *piombo brusado* (litargiro, PbO) e *cogoli del Tesin* (quarzo, SiO₂).

Infine, è interessante notare come nel Manoscritto di Montpellier manchino riferimenti all'impiego dell'antimonio per la produzione di pigmenti gialli. Gli unici richiami sono

⁴⁹ La presenza dell'ossido di piombo nel vetro, consentiva al prodotto finale di poter contare su un indice di rifrazione maggiore e quindi apparire più luminoso. Il cristallo al piombo era utilizzato soprattutto per la realizzazione di conterie, mosaico e perle false. Un suo impiego nei vetri soffiati è attestato solo a partire dal XVII secolo (Moretti C. et al., 2004, pp. 28-29).

inseriti allorquando nelle ricette 6 e 144 si esplicano le modalità di preparazione del *calcedonio*⁵⁰.

1.2.3.2. Il manoscritto 2264 della Biblioteca Riccardiana di Firenze.

Il manoscritto seicentesco contrassegnato dalla sigla 2264 e conservato presso la Biblioteca Riccardiana di Firenze, si compone di uno zibaldone in cui i primi fogli sono caratterizzati da un ricettario appartenente alla tradizione vetraria (Seccaroni C., 2006, pag. 128). Tra le indicazioni in esso contenute sono identificabili una ricetta per la preparazione di un giallo a base di piombo, antimonio e tuzia ed una per la manifattura di un pigmento a base di stannato di piombo.

La prima recita

A far zallolin per li tentori.

Torraj piombo brusato on.6, antimonio on.4, tutia on. 2. (cfr. c.4v., Seccaroni C., 2006, pag. 128)

Si tratta di informazioni essenziali attraverso le quali l'anonimo autore consiglia la preparazione di un giallolino da impiegare in pittura mediante calcinazione di ossido di piombo, antimonio e tuccia.

Nella seconda ricetta, invece si trova

A far zalolin beliss.°.

Torraj vetro de piombo libbre 6 calcina de latimo fatta di l. 1 stagno et l. 2 piombo di questa e torrai l. 3. Minio che non sia de biacha l. 5 et miscela ogni cosa, et ponile in fornasa senza fumo à foco piccolo et come sarrà cotto habbi del vetro de piombo in un altro padelletto et azonzi dentro questo del zalolin tanto che te basti et questa è la miglior manera che si faccia, et tu metteraj zalolin da dipinzer che vien d'Alemagna si farrà meglio che calcina di piombo, et stagno, et per lavorar azonzi del vetro comun (cfr. cc.7v-8r., Seccaroni C., 2006, pag. 129).

⁵⁰ Con il termine calcedonio ci si riferisce ad una pasta vitrea caratterizzata dalla presenza di alcune venature ad imitazione dell'agata.

La seconda ricetta relativa al *zalolin* presente nello zibaldone della Riccardiana può essere scorporata in due parti. Le indicazioni che prevedono la calcinazione di una miscela di vetro di piombo, calcina di piombo e stagno ottenuta da 1 libbra di stagno e 2 di piombo e minio, portano chiaramente alla formazione di un'anima che, come indicato nella seconda parte della ricetta, deve successivamente essere aggiunta ad un vetro comune.

L'anonimo autore del manoscritto, inoltre, suggerisce come un migliore prodotto possa ottenersi sostituendo alla calcina di piombo e stagno il *zalolin da dipinzer che vien d'Alemagna*.

1.2.3.3. Il manoscritto Brunuoro: *Libro de secreti cavato da molti mastri di cristali et da altri homeni literati*.

È datato intorno al 1645 il manoscritto *Libro de secreti cavato da molti mastri di cristali et da altri homeni literati...*⁵¹, conservato presso la Biblioteca Casanatense di Roma e identificato dal numero 5461.

La mancanza di indicazioni specifiche circa l'identità del trascrittore rendono difficile risalire all'autore del manoscritto. Il titolo indicato nell'intestazione della prima pagina, lascia chiaramente intendere che possa trattarsi di una collezione di ricette vetrarie muranesi raccolte da quaderni di bottega, e testi estranei all'arte vetraria. Mettendo insieme più fonti, l'anonimo trascrittore ha riportato alcune ricette che mostrano sovrapposizioni o somiglianze con manoscritti e testi di arte vetraria coevi⁵².

Il secondo capoverso del titolo che recita “*Sperimentato da Gaspare Brunuoro detto 3 Corone da Muran in Venezia Mastro di Cristali e di colori famosissimi, da lui molto lodato*” (Moretti C. et al., 2004, pag. 9) suggerisce una correlazione dei contenuti con la figura di Gaspare Brunuoro⁵³ che, pertanto, può esserne considerato il garante tecnico.

⁵¹ Nel manoscritto non si riconoscono particolari che possano far pensare al trascrittore. È chiaramente inserita la data di redazione e il luogo nel quale avvenne che è identificato in Danzica. Originariamente il manoscritto si componeva di 116 carte recto e verso, tutte numerate. In tempi successivi alla stesura sono state tolte o strappate alcune carte e quelle rimaste sono ora 104. Dopo lo stacco il testo è stato nuovamente numerato e quindi tutte le carte riportano ora una doppia numerazione sull'angolo superiore destro e i numeri di pagina corrispondono fino alla 35 (Moretti C et al, 2004, pp. 9-15).

⁵² Una lettura critica del manoscritto da parte di Cesare Moretti, Carlo Stefano Salerno e Sabina Tommasi Ferroni ha consentito di delineare una lista delle similitudini e delle analogie che il manoscritto di Danzica presenta con: il Manoscritto di Montpellier, *Recette per fare vetri colorati et smalti d'ogni sorte havute in Murano*, un Manoscritto anonimo del 1500, il Manoscritto Darduin, ed il trattato di Antonio Neri (Moretti C. et al., 2004, pp. 12, 23-25).

⁵³ La Famiglia Brunuoro compare nel *Libro d'oro* dei cittadini di Murano con circa dodici iscritti. Di Gaspare sappiamo che era nato il 27 marzo 1599 da Pietro Brunuoro e Susanna Seno. Sicuramente conosciuto come Maestro Vetraio, lo si trova citato nel testamento della moglie (Rosetta Guardi) in qualità di *Mastro dei Cristalli di Murano detto Tre Corone*. La sua figura scomparve quasi totalmente dai documenti dal 1629 a causa di uno scandalo che lo vide protagonista insieme a Sebastiano Miotti, esponente di un'altra importante famiglia di maestri vetrai veneziani. Sembra comunque che il Brunuoro sia stato a Londra dal 1637 al 1644 e che nel 1645

Il manoscritto, si divide di due parti: la prima è stata trascritta nella metà del Seicento ed è dedicata a ricette di tecnologia vetraria; la seconda, dalla carta 117 alla 196, non ha attinenza con il vetro ma sviluppa temi di carattere alchemico ed esoterico; presenta inoltre una grafia diversa rispetto alla prima parte, tuttavia non dovrebbe essere di molto successiva (Moretti C., et al., 2004, pag. 9).

Il manoscritto conta quattrocentodieci ricette di cui duecentocinquantacinque sono dedicate alla produzione di vetri di vario tipo, trentasei descrivono le modalità di preparazione ed il trattamento delle materie prime del vetraio, ventuno sono riservate alla metallurgia, ventiquattro hanno carattere alchemico, trentotto sono ricette mediche ed infine una quarantina trattano argomenti vari (Moretti C. et al., 2004, pag. 11).

Tra le duecentocinquantacinque ricette aventi come oggetto argomenti legati alla produzione di vetro, ben trentatré si riferiscono a vetri gialli altrimenti definiti giallo, giallo oro, giallo uovo e giallolino.

Chiari rimandi al *zalolin* o *zaldolino* li troviamo alle ricette 137 e 278.

137 (c.32v) “A far zalolin da depentori. Calcina de piombo onze 6 –Antimonio onze 4 –tuccia onze 2 –et avanti che doni tal polvere al vetro, le meterai in un tegame, sopra l’era ovvero in un fornello, le lasserai un giorno, poi lassale refredire e dalli del tuo vetro./”(Moretti C. et al., 2004, pag. 123).

Il *zallolin* impiegato dai pittori, così come indicato nella ricetta 137, è chiaramente riconducibile ad un antimonio di piombo contenente zinco (*tuccia*). L’antimonio, come ingrediente per la preparazione di vetri gialli, è ricorrente insieme a calcina di piombo e stagno, minio o litargirio e quarzo da ciottoli nelle ricette 65, 66, 68, 123 e 125 (tabella 8). Si tratta di ricette che portano alla formazione di un vetro intermedio che in 65 e 66 viene definito *pasta zalla*, nelle 68, 123 e 125 *giallo in corpo*; *zallolino* nelle 137 e 278 (Moretti C. et al., 2004, pag. 44).

fosse arrivato a Danzica dove probabilmente concesse l’uso dei suoi manoscritti ad un anonimo committente che li fece copiare da un trascrittore anonimo (Salerno C., Tommasi Ferroni S., 2000).

Tabella 8: ricette per la preparazione dei vetri galli nel Manoscritto di Danzica o Brunuoro*

Ricetta	Descrizione	Minio	Quogolo over arena	Antimonio	Calcina di piombo e stagno	Piombo calcinato	Tuccia	Litargirio
65 (c.17r)	A far altra pasta Zalla	10 lb	3,5 lb	7,5 lb	1,5 lb			
66 (c.17v)	A far altra pasta Gialla d'Altro Mastro	3 lb	1 lb		4 on	1 lb	2 on	
68 (c.18r)	Altro giallo in corpo d'altro mastro	30 lb	10 lb	8 lb	4 lb			
123 (c.30r)	A far giallo in corpo d'un altra sorte de Antonio Miotti da Muran	10 lb	3,5 lb	3,5 lb	1,5 lb			2,5 lb

* Moretti et al., 2004, pp. 107-108, 121

In tutti i casi si tratta di vetri opachi a base di piombo, stagno, silice ed antimonio (solo nella ricetta 66 al posto dell'antimonio è indicato lo zinco) dalle diverse sfumature del giallo aventi bassa temperatura di fusione e una tecnologia di processo piuttosto complessa. Molto spesso, infatti, nelle ricette sono ben delineati più passaggi prima di raggiungere le caratteristiche del prodotto enunciato dalla ricetta. In particolare nelle prescrizioni della 66, 68 e 123 alcune indicazioni molto precise sono legate alla definizione di cotture successive allo scopo di raggiungere la tonalità di giallo desiderata, avendo però premura di macinare bene il composto ottenuto prima di sottoporlo ad una nuova cottura.

Alla ricetta 65 (Moretti C. et al., 2004, pag. 108), invece, si consiglia di mescolare prima minio e calcina di piombo e stagno, trattarli in un tegame che successivamente va riposto in forno fino ad ottenere una sorta di frittata. Il prodotto ottenuto si aggiunge a vetro cristallo e si sottopone ad una seconda fusione in un crogiolo e a temperatura non troppo alta. Il procedimento descritto, consente di assimilare il prodotto ottenuto dalla ricetta 65 ad un'“anima”. Con questo termine si indica il composto impiegato per dare colore ai vetri trasparenti mescolandone la polvere al vetro tenuto a bassa temperatura (Moretti C., Hreglic S., 1984, pag. 83-87).

Come sopra indicato, l'altro riferimento al *zaldolino* è segnalato alla ricetta 278:

278 (c.60v) “A far il vedro zaldolino che viene de terra todesca el qual non se sa a Murano n'è homo che lo sappia. Recipe Vetro di piombo ut sopra et metilo a colare e quando sarà colato

metile dentro un poco de ramina brusada⁵⁴ e ingendila bene e guarda non li metti troppo, perché lo faria verdezare e però metti dentro lume cattina, pesta sottilmente, et feccie di vino che sia sutte e dalla a poco a poco che devenga ben zaldo, e poi dalli questa mistura: libre 1 de calcina di piombo e libre mezza de calcina de stagno, libre mezza d'osso calcinato, onze 3 di lume cattina⁵⁵, onze 3 di cogolo, quanto te pare che habbia corpo et in questa mistura poi metter drenti un poco de carofari⁵⁶ e messeda bene, e come sarà poilito cavallo fora in pezzetti, come si fa comunemente facendo quele figure” (cfr. Moretti C. et al., 2004, pag. 156).

In sintesi la ricetta descrive le modalità di realizzazione di un opacizzante per vetri colorati a base di composti verdi e gialli. In particolare si prevede l'impiego di ossidi di rame, fecce ed ossidi di ferro oltre ad indicare le precise quantità per la realizzazione di un giallolino a base di piombo, stagno e silice.

Un aspetto interessante della ricetta 278 del Manoscritto Brunuoro risiede in una stretta analogia con la ricetta XVIII di un manoscritto anonimo del XVI secolo, conservato presso la Biblioteca Casanatense e contrassegnato dalla sigla ms 5461 (Moretti C., Toninato T., 2001).

XVII – Per far giallolino che viene di Alemagna, e che a Murano faccio solo io.

Prendi del vetro di piombo e mettilo in crogiolo a fondere e come sarà fuso aggiungi sopra un po' di Ramina bruciata (ma non ne mettere troppa perché prenderebbe un colore verde); quindi aggiungi dell'allume di catina, pestata sottile, e gruma di vino ben asciutta, un po' alla volta, fintanto che diventa ben giallo. Prepara poi una miscela con 1 libbra piombo bruciato, mezza libbra di stagno calcinato, 1 libbra di ossa calcinate, 3 onze di allume catina, 3 onze di cogoli; aggiungi al vetro questa miscela in quantità tale che prenda opacità; quindi aggiungi del *Crocum ferri*

⁵⁴ Composto a base di rame (Moretti C. et al., 2004, pag. 69).

⁵⁵ Lume o allume di Catina (Moretti C. et al., 2004, pag. 69)

⁵⁶ Ci si riferisce al *Crocum ferri*, ovvero ad un ossido di ferro (Moretti C. et al., 2004, pag. 68) o anche ruggine come già precedentemente indicato in Piccolpasso e Passeri.

e mescola bene e quando sarà affinato tiralo fuori facendone pezzi simili a torte.

Confrontando le due ricette è possibile stabilire la derivazione della ricetta del Brunuoro da quella dell'Anonimo manoscritto cinquecentino. Nel titolo, però, si osserva una differenza. Mentre Brunuoro afferma che a Murano non si sa fare questo vetro, l'anonimo dichiara di saperlo fare solo lui attribuendosene pertanto la paternità. Un'altra discrepanza è rilevata nella quantità di ossa calcinate che si esplicitano in una libbra nella XVIII dell'anonimo, mezza è invece indicata nella 278 del Brunuoro (Moretti C. et al., 2004, pag. 45).

Nel manoscritto *Libro de secreti cavato da molti mastri di cristali et da altri homeni literati*, oltre alle indicazioni per la produzione dei prodotti utili alla lavorazione del vetro per manufatti di vario genere, sono presenti validi suggerimenti per la manipolazione delle materie prime.

Uno dei più importanti contributi del manoscritto Brunuoro risiede nella ricetta 22 in cui, per la prima volta, si indicano i procedimenti per la calcinazione dell'antimonio.

22 (c. 5v) – A preparar l'antimonio che serve per medicina e per far vetro giallo. Sal'armoniaco onze 6 gripola over tartaro onze 6 – antimonio - onze 6 - piglia tutte queste cose sotilmente// et falli per tamiso sottile, poi piglia una pignata nova ponila nelli carboni ardenti, e quando sarà infocata getta dentro della ditta compositione, un cucchiario per volta et subito coprila con un coperchio, et ogni tre pater rigiongili un cucchiario per volta, sino a che sarà tutta dentro poi leva la detta pignata, che troverai nel fondo una crosta e quella serve per far il giallo, et sotto d'essa sarà l'antimonio preparato che serve per medicina (cfr. Moretti et al., 2004, pag. 95).

Stando alle indicazioni della ricetta 22 ed alla lettura che di essa fanno Cesare Moretti, Carlo Stefano Salerno e Sabina Tommasi Ferroni in occasione della resa alle stampe del manoscritto, il materiale che fornisce il giusto apporto di antimonio è da identificarsi nella stibina (Sb_2O_3). Essa veniva aggiunta a *sal'armoniaco*, ovvero cloruro di ammonio (NH_4Cl), e *gripola*, o tartaro delle botti chimicamente associabile a bitartrato di potassio ($C_4H_5KO_6$). I prodotti dovevano essere accuratamente pestati e filtrati allo scopo di ottenere una polvere

molto fine. Solo a questo punto era possibile dare inizio al riscaldamento che avveniva versando gradualmente la miscela dei tre composti all'interno di un tegame (*pignata*). Secondo le indicazioni presenti nella ricetta, dal processo di calcinazione potevano ricavarsi due composti a base di antimonio utilizzabili per scopi diversi. In particolare, il prodotto più superficiale, probabilmente ossido di antimonio ottenuto per ossidazione del solfuro o antimoniato di potassio, veniva adoperato per la produzione di vetri a base di antimoniato di piombo; la parte sottostante, invece, trovava impiego in medicina e con tutta probabilità risultava costituita da tartaro emetico, ovvero tartrato potassico antimonile ($(K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O)$) (Moretti C. et al., 2004, pp. 27, 95; Salerno C. S., 2001, pag. 51).

Tra le quattrocentodieci ricette presenti nel Manoscritto di Danzica quattro indicano le modalità di produzione della calcina di piombo e stagno, ingrediente utile alla manifattura di smalti e vetri colorati ed allo stesso tempo componente fondamentale per la produzione di smalti e vetro bianco opaco, definito *lattimo*⁵⁷. In particolare le istruzioni contenute alla carta 3, verso, (ricetta 12) si trovano le indicazioni per calcinare il piombo e lo stagno utile alla manifattura degli smalti. Le ricette 273, 301 e 315, invece, spiegano come preparare una calcina di piombo e stagno, per produrre vetri opachi.

13 (c.3v) – A calcinar il piombo e lo stagno che serve per far i smalti per orefici, et altri colori per li bicchieri. Piglisi piombo fino a libre 30 - stagno fino libre 33. Questi metalli insieme si calcinano nel fornello, come si fa il piombo solo et calcinati si passino per setaccio over tamiso, poi piglia la detta calcina, eponina in un secchio d'aqua calda, et messeda bene, che vedrai venir di sopra la parte più sottile, vomita quella in un altro sechio et // lassala un mezzo giorno, che quella se n'andrà al fondo, poi piano piano vomita l'aqua, et asciuga detta calcina e te servira conforme li colori. Averti che quella che sarà grossa, si torna nel fornello, se li aggiunge altro stagno come prima (cfr. Moretti C. et al., 2004, pag. 92).

⁵⁷ L'opacizzazione del lattimo o degli smalti bianchi avviene per precipitazione del biossido di stagno (SnO_2) nel vetro. Nella prassi della tecnologia vetraria veneziana, il processo era indotto per mezzo di aggiunta di stagno nella miscela prodotta per ottenere il vetro o lo smalto, nelle forme di calcina di stagno o più frequentemente di calcina di piombo e stagno (Moretti C. et al., 2004, pp. 34-35).

La ricetta 13 suggerisce specificatamente di procedere alla calcinazione di un massimo di 30 libbre di piombo e 33 di stagno all'interno di fornaci. Si raccomanda di porre particolare attenzione alla macinazione ed alla setacciatura della calcina, allo scopo di separare la polvere di granulometria minore da quella più grossolana che poteva essere sottoposta ad una nuova cottura, previa aggiunta di altro stagno. Per ottimizzare questo procedimento, si poteva ricorrere all'immersione della calcina in acqua.

La calcinazione del piombo e dello stagno, accompagnata da specifici riferimenti ai luoghi presso i quali reperire le materie prime sono indicate nella ricetta 273 che recita:

273 (c.57v) – A far il smalto a prova a farlo latimo col quale porai fare li smalti da sopiare, et da operare in ogn'altra cosa.

Recipe Piombo tenero da Rogozi, e non d'altro loco perché non è cosa bona, libre 13, stagno fino de Fiandra non de altro loco lire dodese, piombo che vol sempre esser una lira di più de stagno che piombo, e fallo calcinare a gran foco, e quello tamisalo // sottile, e torrai solamente il sottile, e di quello cavani 30 dal tamiso e calcinando tanto che vada 30 de tamiso, e poi fa bogire questa calcina damisata in aqua chiara un poco in un vaso netissimo invetriato overo stagnato, e poi voda fora l'aqua del vaso per inclinatione, la quale in parte haverà dissolto, e di quella calcina di piombo et stagno ponila in vaso netissimo, e mettila dell'altra aqua sopra della calcina che non sarà dissolta, e detta aqua falla bollire un poco e vodela per inclination sopra dell'altra aqua sopradetta, e così farai fin tanto che l'aqua non se dorbia più, et non solve et metti tutte quele in un vaso instagnato, che sia netto o vaso invetriato, e fa evaporare l'aqua, a lento foco, et in fondo resterà la tua calcina sutilissima, e quello che sarà restato non sia desfatto, torna un'altra volta a calcinare, da poi che sarà calcinato e cavato il sotile come di sopra et fatto tanto che si cava il sotile come di sopra, perché il sutile è più nobile che non è l'altra calcina, sia sutiliata fatta perché il sal de cristallo cavato dalla lume, è il più nobile che la lume e così sotiliare di queste calcine sopradette (cfr. Moretti C. et al., 2004, pp. 153-154).

La ricetta 273 si apre con l'indicazione delle migliori qualità di piombo e stagno. Per quest'ultimo, come precedentemente affermato nel paragrafo relativo alla descrizione del trattato di Piccolpasso, si consiglia di reperire quello proveniente dalle vie commerciali delle Fiandre nel quale risiedeva l'eccellenza. Quanto al piombo il richiamo a *Rogoz* sembra invece richiamare la tipologia tenera di Ragusa (Moretti C., 2004, pag. 153), identificata nell'attuale Dubrovnik in Dalmazia (Seccaroni C., 2006, pag. 136)

Relativamente ai quantitativi di piombo e stagno, nella ricetta si specifica un rapporto pari a 13 libbre di piombo e 12 di stagno. Si raccomanda inoltre, qualora si desiderino apportare delle modifiche alle prescrizioni fornite, di aggiungere sempre 1 libbra in più di piombo rispetto al quantitativo di stagno.

Nelle ricette 301 (c. 67 v) *A far un bel zallo per far balasso e smalto*⁵⁸ (Moretti C., 2004, pag. 164) e 315 (c.69 v) *A far cremisin latemia*⁵⁹ (Moretti C., 2004, pag. 167), la calcina di piombo e stagno è indicata come *partita de latimo*. Relativamente ai quantitativi suggeriti per ottenere la calcina dai due metalli, si raccomanda l'impiego di 3 libbre di piombo e 1 di stagno nel caso della 301. Nella ricetta 315, invece, la proporzione indicata consiste in un rapporto di 1 a 1.

Dal confronto dei quantitativi di piombo e stagno indicati nelle ricette 13, 273, 301 e 315 per ottenere la calcina dei due elementi metallici, è chiaramente rilevabile che non sono presenti ripetizioni e anzi, i valori indicati mostrano quantità piuttosto eterogenee. Inoltre, mentre nella 13 si riconosce, in peso, una dose maggiore di stagno, nelle altre tre è il piombo l'elemento predominante.

Per concludere l'analisi della manipolazione delle materie prime in relazione ai prodotti gialli a base di piombo, stagno e antimonio contenuti nel Manoscritto di Danzica, la ricetta 12 contenuta alla carta 3, verso, descrive i procedimenti da seguire per ottenere la calcina di piombo.

12 (c. 12v) – A calcinar il piombo Si metti il piombo in un tegame di terra overo in tegame di pietra dolce fatto espresso, dentro un fornello che non vadi troppo caldo, e quando farà fuso, farà una crosta di sopra, all'hora habbi una paletta di fero et a

⁵⁸301 (c. 67 v) “A far un bel zallo per far balasso e smalto. Piglia libbre 6 di cristallo e butta dentro in un padelato nella fornace e quando sarà colato onze 4 di partida di latimo e che sia libbre 1 de stagno, e libbre 3 piombo, e poi buttera dentro tanto lapis mastici amatitis calcinando over studado in aceto per 3 o 4 volte tanto che basti al tuo color, e poi butterà una giozzeta di rame brusado over azzuro di Alemagna et è bon smalto e se agiongerai manganese farà balasso” (Moretti C., 2004, pag. 164)

⁵⁹ 315 (c.69 v) “A far cremisin latemia. Fa latimo di partida che sia libbre 1 piombo libbre 1 stagno, e dagli tanto de vedro che sia bon da lavorar avanti, manco che più, trida di questo latimo, e tridando il fa l'aqua rosseta e sel non fosse azonzeli un poco de feruzene di ferro e destendolo col pennello” (Moretti C., 2004, pag. 167)

poco a poco retirela fori, e quando sarà fredda, ritornila doi altre volte, e sopra il tutto ch'l fornello non sia tropo caldo poi pestela e tamisela, e riservalo a tuoi bisogni (cfr. Moretti C. et al., 2004, pag. 92).

Dalle istruzioni concesse dall'anonimo autore del Manoscritto di Danzica è chiaro che la calcinazione del piombo avvenga all'interno di fornaci, riponendo il metallo all'interno di contenitori in pietra. Il procedimento descritto è riferito ad un processo di ossidazione che dal piombo metallico conduceva alla formazione di ossido di piombo⁶⁰.

1.2.3.4. Il Ricettario Darduin: *Secreti per fare lo smalto et vetri colorati*.

Secreti per fare lo smalto et vetri colorati meglio conosciuto come ricettario Darduin (Zecchin L., 1986), è conservato manoscritto presso l'Archivio di Stato di Venezia (Miscellanea di atti diversi: manoscritti, filza 41). Il documento è costituito da un quaderno di bottega in cui sono state raccolte ricette provenienti da altre fonti manoscritte o indicazioni scaturite da sperimentazioni e pratiche di bottega e pertanto si configura come una stratificazione di molteplici fonti. Un primo nucleo di prescrizioni è costituito da un considerevole numero di ricette sparse datate al XVI secolo che l'autore, Giovanni Darduin, eredita dal padre Niccolò⁶¹. Giovanni, organizzando le ricette per gruppi tematici, si occupa della loro trascrizione e redazione tra il 1644 ed il 1654⁶². Tra le ricette ereditate dal padre, Darduin inserisce un nucleo di precetti tratti da un "libro vecchio dei caneri scritto l'Anno 1523" (c.34r, ricetta CXXVII-CXLV), oltre ad un altro libro non ben specificato (c.38r, ricetta CXLVI e seguenti; Zecchin L., 1986, Seccaroni C., 2006, pag.132). Un anonimo, tra il 1693 ed il 1711, in seguito alla morte di Giovanni Darduin, continua ad arricchire la raccolta di ricette⁶³.

Nel manoscritto le indicazioni per la realizzazione di composti gialli sono numerose. Ad essi è dedicata una sezione a parte in *Delli altri colori a corpo*, ovvero dei vetri colorati, con nove ricette (LII-LX). Il *zallolin* si presenta come ingrediente nella sezione intitolata *Del verde*. Nella c.19v, *Seguirà di qui in avanti il modo di far il vedro di piombo, li zallolini, et le paste*

⁶⁰ Cesare Moretti, Carlo Stefano Salerno e Sabina Tommasi Ferroni, in una nota alla ricetta per la calcinazione del piombo suggeriscono che il prodotto ottenuto dal procedimento descritto è riconducibile al litargirio, PbO (Moretti C. et al., 2004, pag. 92).

⁶¹ La famiglia Darduin, di origine tedesca, è titolare di una fornace la cui attività è documentata a Murano dalla fine del XV secolo (Zecchin L., 1986).

⁶² L'attribuzione temporale è dedotta dalla data 2 marzo 1644 apposta sul frontespizio. In una delle ultime carte di mano del Darduin (c. 50r) si legge invece 6 agosto 1654 (Zecchin L., 1986, Seccaroni C., 2006, pag.132).

⁶³ Anche in questo caso il preciso riferimento bibliografico è ricavato dalle date sulle ricette. In particolare il 1693 è indicato in c.84r; 1711 si ritrova invece in c.92 r (Zecchin L., 1986, Seccaroni C., 2006, pag.133).

de diverse sorte et colori, calcine, calcinationi, fritte, et altre cose appartenenti a questa professione, sono invece contenute nella sezione intitolata *Del Zallolin*, le ricette da LXXIII a LXXIX.

In sintesi, nel ricettario Darduin sono presenti prescrizioni per gialli a base di stannato di piombo, di antimoniato di piombo, e per gialli misti, ossia contraddistinti contemporaneamente da stannato e antimoniato di piombo (tabella 9). Tra gli ingredienti compare anche la *tuzia*, impiegata altresì per la produzione di pigmenti utilizzati per dipingere, in ricette come la LXXV, in cui l'assenza di vetro e sabbia o ciottoli esclude la formazione di qualsiasi silicato.

Tabella 9: ricette per zallolin nel manoscritto Darduin*

	Ricetta	Vetro di piombo	Calcina di piombo e stagno	Ciottoli	Minio	Antimonio	Tuzia	Piombo bruciato	Parti in peso di anima	Colletti di critallo
nucleo cinquecentesco	LII	10	4	2	8					
	LXXVII (Zallolin d'altra sorte)	10	4	2	8					
	LIII	6	3		5					
	LXXIII (A far zallolin)	6	3		5					
	LXXVIII (Zallolin in altro modo)	6	3		5					
	LXXIX (A far zallolin)	6	3		5					
	LXV	12	2		6					
	LXXVI	6	1		3					
	LIV	8	5	1	4					
	LXXIV (A far zalolin senza vedro de piombo)		2,5	0,5	2					
	LV	4	4	1	5					
	LVII	2	2		2					
	nucleo seicentesco	LIX b					4 on	2 on	6 on	
LXXV						4 on	2 on	6 on		
CLXV			4			4	2	6		
LIX a			4			4	2	6		
CCXCIII a				2lb 3 on	7	4	2	6	13	5
CCXCIII b			4	3	7	4	2	6	16	
LVI			20	1,5	15	15	3	32	30	4 o 5
CLXIV			20	1,5	15	15	3	32	30	5
LX			4	3		6		12 + 8	20	
LVIII			15	10		20	10	40 + 20	50	

* Zecchin L., 1986; Seccaroni C., 2006, pp. 135, 137. Quando non specificato, l'unità di misura di riferimento è da intendersi la libbra.

Le ricette per i gialli ottenuti con stannato di piombo sono sicuramente le più antiche (tabella 9) e prevalgono nelle prime sezioni del manoscritto. A differenza delle ricette contenenti antimoniato, fatta eccezione per la LXXIV, esse richiedono sempre il vetro di piombo che come descritto in precedenza veniva prodotto partendo da quarzo e litargirio. Inoltre, nel gruppo di ricette del XVI secolo si fa menzione di *minium comun* o *minio*, mentre nel secondo gruppo si cita sempre il *piombo bruciato*⁶⁴ ad eccezione delle CCXCIII a, CCXCIII b, LVI, CLXIV in cui sono contenuti entrambi.

Dall'osservazione dei dati in tabella 9 è possibile definire alcune analogie tra i gialli del nucleo cinquecentesco con le ricette contenute nel Manoscritto di Montpellier. In particolare alcune affinità si identificano tra le Darduin LII, *A far zallo in corpo bellissimo* e LXXVII, *Zallolin d'un'altra sorte*, simili tra loro, con le 129 e 135 del Manoscritto di Montpellier. O ancora il gruppo Darduin LIII, *Zallo in altro modo* (appartenente al nucleo sui vetri opachi), LXXIII, *A far zallolin*, LXXVIII, *Zallolin in altro modo* e LXXIX, *A far zallolin* (tutte e tre riducibili alla sezione *Del Zallolin*) con la 136 del Manoscritto di Montpellier.

Nel gruppo di ricette del XVII secolo si rileva una correlazione tra la presenza dell'antimonio e della *tuzia* poiché, ad eccezione della LX in cui compare solo il primo, negli altri casi i due ingredienti sono sempre associati. In aggiunta, tra le indicazioni riportate nel manoscritto Darduin alle ricette LIX b, LXXV, CLXV, LIX a, CCXCII a e CCXCII b (tabella 9), le quantità previste per i due ingredienti sono completamente coincidenti nonostante nei primi due casi le dosi siano espresse in once e pertanto riferibili a pesi minori. Tuttavia nelle CCXCII a e b, oltre ad antimonio e *tuzia* è prevista l'aggiunta di ciottoli, ovvero sabbia quarzifera, e minio, anche in questo caso espressi nelle stesse dosi. Infine, una similitudine nei quantitativi previsti per i tre reagenti di base, soprattutto per le ricette LIX b, LXXV, è da rilevare con la prescrizione per il *zalolin per li tentori* dello zibaldone ms 2264 della Biblioteca Riccardiana di Firenze.

Tra le ricette del nucleo seicentesco le ricette LIX, LXXV e LX sono riferite specificatamente a pigmenti da usare in pittura partendo da *antimonio*, *tuzia* e *piombo bruciato* nei primi due casi, *calcina di piombo e stagno*, *ciottoli*, *antimonio* e *piombo bruciato* nel terzo. Le altre sette ricette ascrivibili al XVII secolo sono invece riferite alla preparazione di smalti gialli. La loro manifattura prevedeva la messa in opera di più passaggi caratterizzati da una prima preparazione dell'opacizzante giallo, l'anima, e la successiva produzione dello smalto con l'aggiunta del prodotto ottenuto dalla fase precedente. Il procedimento era abbastanza lungo e macchinoso poiché prevedeva numerose cotture, seguite da macinazioni e successivi

⁶⁴ Il prodotto indicato dovrebbe corrispondere al litargirio (PbO) (Zecchin L., 1984; Seccaroni C., 2006, pag. 134)

riscaldamenti, fino al raggiungimento della tonalità desiderata. Talvolta, a tale scopo, come indicato nella ricetta LIX a, era possibile un'ulteriore aggiunta di *zallolino*.

Relativamente alla preparazione degli ingredienti citati nelle ricette, nel ricettario Darduin si trovano utili suggerimenti per le preparazioni delle calcine di piombo e stagno ma anche riferimenti ad origine e provenienza degli stessi materiali di partenza.

La descrizione delle calcine di piombo e stagno è contenuta nelle ricette XCVI e XCVII.

XCVI – A far calcina de piombo et stagno per li smalti bianco, lattado et altri colori in corpo. Piglia stagno dal Cavalletto, tenero lire cento, et sessanta, piombo Splaiter, lire cento, e trentasei, butta in gran fuoco e farai una bella calcina; di questa ne potrai dar doi parte, et tre di fritta per far il tuo bianco cioè L. 12 di fritta calcina L.9 (Cfr. Seccaroni C., 2006, pag. 148)

XCVII – In altro modo. Stagno de Fiandra, ovvero del sopradetto che sia buono lire dodeci, piombo da Ragusi, ovvero del sopradetto lire sei, butta in gran fuoco che ti venirà bianca et se la butterai in poco verrà berettina. Questa sarà buonissima per i zallololini, et anco per lattimo (Cfr. Seccaroni C., 2006, pag. 148)

Le notizie circa lo stagno, contenute nelle ricette XCVI e XCVII, richiamano l'origine del metallo alle Fiandre, confermando quanto riportato nei commenti ai trattati di altri autori alle pagine precedenti.

Relativamente al piombo, invece, nella ricetta XCVI si fa riferimento a *piombo Splaiter* che, nonostante la sua dubbia identificazione, potrebbe essere ricondotto all'attuale Spalato o più verosimilmente a due villaggi della Corinzia in cui era attestata la presenza di importanti miniere di piombo (Seccaroni C., 2006, pp. 136-137). Il richiamo presente nella ricetta XCVII alla città di Ragusa (*Ragusi*), l'attuale Dubrovnick, conferma quanto già affermato a proposito del piombo nel Manoscritto di Danzica.

Infine, la presenza di due ricette per la produzione della calcina di piombo e stagno, conferma che per la loro preparazione non si poteva contare su univoche modalità di fabbricazione. Infatti, come già osservato per gli altri ricettari e trattati precedentemente commentati, anche nel Darduin troviamo indicazioni piuttosto eterogenee a proposito dei quantitativi di piombo e stagno citati. In particolare nella XCVI si individuano 136 libbre di piombo e 160 di stagno, nella XCVII, invece sono 12 per lo stagno e la metà per il piombo. In entrambi i casi sembra essere lo stagno l'elemento predominante.

1.2.3.5. Il contenuto di alcuni manoscritti del XVIII e XIX secolo.

Un importante contributo allo studio di ricettari manoscritti provenienti dall'ambiente muranese è stato fornito dagli studi di Cesare Moretti e Sandro Hreglich (Moretti C., 1982; Moretti C. Hreglich S., 1984 a e b).

In particolare i due studiosi hanno passato in rassegna ben quarantatre ricettari datati tra XVIII e XIX secolo ponendo particolare attenzione alle modalità di preparazione delle *anime*. Con questo termine ci si riferisce a “prodotti vetrosi, opachi, colorati, che, preparati preventivamente, servono ad opacizzare e colorare altri vetri trasparenti cui vengono aggiunti, alla fine della fusione, sotto forma di polvere e ad essi amalgamati mediante mescolatura con un attrezzo metallico” (cfr. Moretti C., Hreglich S., 1984 a, pag. 17). L'esplicita introduzione del termine *anima* comincia a comparire nei ricettari a partire dal XVIII secolo. In precedenza nonostante alcune ricette facessero chiaro riferimento alle tecniche di produzione che caratterizzano questi opacizzanti e coloranti per polveri, non compare nessun riferimento specifico al termine.

Gli elementi chiave per rendere l'opacità delle anime sono da riconoscersi in antimoniato e stannato di piombo, utilizzati singolarmente o in miscela. La loro composizione è pertanto associabile a quella dei pigmenti impiegati sulle opere d'arte e oggetto di questo studio.

Dalle ricette che costituiscono i quarantatre manoscritti esaminati da Cesare Moretti e Sandro Hreglich emerge che le anime si ottengono dalla miscelazione di minio, calcina di piombo e stagno, antimonio solfuro, ferro ossidato (*Croco*), ossido di zinco (*Tuzia*) e silice (*Terra*). Ovviamente la scelta dei reagenti era dettata dalle specificità che volevano ottenersi dal composto finale.

Un altro dato interessante che emerge dall'analisi delle ricette del XVIII-XIX secolo, è che relativamente alla calcina di piombo e stagno, spesso contemplata per la realizzazione delle anime, sono poche le indicazioni relative alle modalità della sua messa in opera. Molto spesso, infatti, vengono dati per scontato quantità e reagenti per la sua manifattura. Dalle poche ricette che spiegano come produrre una calcina di piombo e stagno, è interessante osservare che nella la tipologia impiegata per produrre le anime si prevede una maggiore percentuale di piombo rispetto a quella di stagno (in media Pb ~63%, Sn ~36%; Moretti C. Hreglich S., 1984 a pag. 18-19; Moretti C., Hreglich S., 1984 b, pag. 83-84) concordando con i dati presentati alle pagine precedenti. Nella preparazione degli smalti, invece, in media si presume un composto costituito dal ~48% di piombo contro il ~ 52% di stagno (Moretti C. Hreglich S., 1984 a pag. 18-19; Moretti C., Hreglich S., 1984 b, pag. 83-84), indicando una proporzione più prossima alle prescrizioni del Manoscritto di Danzica e di Antonio Neri.

Al XIX sec. risalgono due documenti anonimi datati uno 1820-25 (Porter A. L., 1830, p 417), e l'altro 1886 (Brannt W. T. e Wahl W. H., 1186, pag.117) che descrivono le ricette per la preparazione di gialli prodotti da una miscela di stagno e antimonio denominati *smalto giallo*. Nel documento risalente al primo quarto del 1800, si trova descritto:

Per Smalto Giallo, mischiare otto parti di piombo rosso con una di entrambi i perossidi di antimonio e stagno; scaldare la polvere mischiata su una piastrella olandese, sotto una muffola, finchè diventa rosso caldo, poi lasciar raffreddare: il variare della proporzione di Antimonio potrebbe far ottenere una sfumatura di colore diversa (cfr. Porter A. L., 1830, pag. 417).

Il documento basato su un manuale tecnico protetto da diritti d'autore del 1886 riporta:

Smalto giallo: mescolare in un contenitore di pietra otto parti di minio, una di ossido di antimonio ed una di ossido bianco di stagno. Posta la mistura in un crogiuolo, conducila ad un rosso caldo poi raffreddala e strofinane una parte con due parti e mezza di flusso No.VII (cfr. Brannt W. T. e Wahl W. H., 1186, pag.117)

A differenza di tutte le ricetta analizzate in questo capitolo, le due sopra riportate e datate al XIX secolo, indicano esplicitamente che i reagenti per la manifattura dello *smalto giallo* sono: minio, ossido di stagno ed antimonio. Il dato è giustificato dal fatto che l'evoluzione della tecnologia aveva reso possibile l'approvvigionamento di materie prime già trattate rendendo più agevole la formazione manifattura dei prodotti a base di piombo, stagno e antimonio.

1.2. 4. *L'arte vetraria distinta in libri sette di Antonio Neri.*

L'arte vetraria distinta in libri sette di Antonio Neri è considerata l'unica raccolta di ricette vetrarie, derivanti dall'ambiente lagunare, giunta fino a noi in forma di testo a stampa e non di manoscritto.

La prima edizione del trattato fu concessa alle stampe dal sacerdote fiorentino nel 1612 ma conobbe piena divulgazione a partire dal 1661, quando a Firenze ne venne pubblicata una seconda edizione. La fortuna del trattato, oltre che in Italia, fu riconosciuta nel resto d'Europa grazie soprattutto alle traduzioni in altre lingue prodotte entro il XVII secolo. In particolare,

nel 1662 Christopher Merret si dedicò alla trasposizione in inglese; al 1663, per opera di Giacomo Batti, si ebbe la versione in veneziano; 1668 e 1669 sono, invece, gli anni delle pubblicazioni del testo in lingua latina. Nel 1679 *L'arte vetraria distinta in libri sette* giunse in Germania grazie alla traduzione in tedesco per opera di Johann Kunkel von Löwenstern; la versione in francese fu invece curata François Haudicquer de Blancourt nel 1697 (Seccaroni C., 2006, pp. 213-215). Le varie traduzioni al trattato Antonio Neri sono caratterizzate da aggiunte, commenti e personalizzazioni che in taluni casi, come per esempio nella veste francese, si discostano molto dal testo originale.

L'arte vetraria distinta in libri sette è tutt'oggi considerata una fonte di estrema importanza poiché, a differenza di molti manoscritti compilati da soggetti lontani dall'arte vetraria o comunque poco avvezzi alle tecniche ed al linguaggio proprio della materia, è stato redatto da un sacerdote fiorentino che in prima persona aveva visto e conosciuto alcune tecniche di lavorazione del vetro. A tal proposito sembra che il Neri abbia operato in alcune botteghe vetrarie di Pisa, Firenze ed Anversa. Alcuni documenti attestano che durante i sette anni in cui soggiornò in quest'ultima, il sacerdote fiorentino fece visita alla vetreria di Filippo Gridolfi. Dal maestro vetrario ed i suoi collaboratori carpì principalmente i segreti relativi alla preparazione della *calcedonia* ad imitazione dell'agata orientale che si trova dettagliatamente descritta nel suo trattato (Schueremans H., 1985, pag. 34; Moretti C. et al, 2004, pag. 16).

Tra i prodotti di cui espone Antonio Neri nel suo trattato, non è fatto nessun accenno al giallolino. In aggiunta sono rari anche i richiami alle modalità di adulterazione di piombo, stagno e antimonio, materiali costitutivi dei pigmenti gialli oggetto di questo studio.

L'antimonio è citato nel terzo libro come ingrediente per la preparazione del *calcidonio* (Cap LXVIII *Secondo Calcidonio* e LXVIII *Terzo Calcidonio*; Neri A., 1612, pp., 42, 46) e nel quarto, allorquando descrive il *Modo di tingere il cristallo di montagna senza fondere in colore di vipera* (Cap. LXXIII, Neri A., 1612, pp. 65-66) e *Colore di balascio, rubino, topatio, opale, & girasole nel christallo di montagna* (Cap. LXXIII, Neri A., 1612, pp. 66-67).

Al *Capitolo LXII, A calcinar il piombo* (Neri A., 1612, pag. 58), Antonio Neri descrive in maniera dettagliata e precisa tutti i procedimenti per trattare l'elemento metallico prima di impiegarlo come ingrediente da aggiungere alla produzione dei vetri. L'autore raccomanda di usare un fornello costituito da una base in *pietra tenera* come quello utilizzato dai vasai, facendo attenzione che la temperatura non sia troppo alta né troppo bassa. Manipolando continuamente il metallo nella fornace mediante un accessorio in ferro, si ottiene un prodotto

giallo⁶⁵ che una volta tirato via del forno, può essere sottoposto a nuova calcinazione dopo aver macinato e setacciato il frutto della prima operazione. Le indicazioni fornite dal Neri, nonostante siano caratterizzate da una spiegazione più minuziosa e chiara, riprendono in maniera esplicita i dettami della ricetta 12, carta 12v., del manoscritto Brunuoro descritta nel paragrafo dedicato al manoscritto di Danzica.

Al Capitolo XCIII del libro sette del trattato di Antonio Neri è presente una prescrizione relativa alle modalità di preparazione di una calcina di piombo e stagno il cui contenuto recita:

Materia con la quale di fanno gli smalti

Capitolo XCIII.

Pigliasi piombo fine per esempio libre trenta stagno fine per esempio libre trentatré, questi metalli insieme si calcinino nel fornello, come si è detto del piombo a suo luogo, calcinati si passino per staccio. Queste calcina si faccia bollire in acqua chiara, & vaso di terra pulito, cioè pignatto, come ha bollito un poco si levi dal fuoco, & si voti l'acqua per inclinatione, che si porterà seco della calcie metallica più sottile, si rimetta nuoua acqua sopra la residentia della calcie, & si faccia bollire, & si decanti come sopra, & questo si reiteri tante volte, che l'acqua non porti con seco più calcina; & la residentia grossache rimarra nel fondo, si può tornare a calcinare per cauarne le paste più sottile per ebollizione di acqua comune, come sopra [...] (cfr. Neri A., 1612, pag. 83)

Anche in questo caso, come nella descrizione della calcina di piombo, è possibile identificare un chiaro rimando ad una ricetta del Manoscritto di Danzica ed in particolare alla 13 della carta 3v. Oltre alla coincidenza dei quantitativi di piombo e stagno sono riprese e descritte le tecniche di separazione granulometrica della polvere ottenuta mediante ausilio di acqua.

Le osservazioni alle ricette contenenti riferimenti ai materiali costitutivi del *giallolino* mettono in evidenza una stretta correlazione del tratto di Antonio Neri con il Manoscritto di Danzica. La spiegazione a tali similitudini potrebbe essere identificata nel fatto che gli autori dei due testi possano aver colto da una medesima fonte. Ciascuno di loro però, in base alle proprie capacità e competenze, ha sviluppato i contenuti in maniera differente. Mentre

⁶⁵ Antonio Neri esprime in maniera esplicita che il prodotto ottenuto dalla calcinazione del piombo è un composto giallo chiaramente riconducibile alla forma ossidata del piombo dalla formula PbO.

l'autore del manoscritto di Danzica, chiaramente lontano dalla tradizione lagunare, si limita a trascrivere in dialetto muranese concetti e contenuti di taccuini di bottega, Antonio Neri ne fa una lettura critica che risulta decisamente più fluida. La maggiore chiarezza del linguaggio impiegato dal sacerdote è giustificata da una sua estrazione fiorentina che indubbiamente ha contribuito all'eliminazione di inflessioni dialettali probabilmente presenti nella fonte comune. Inoltre, la rielaborazione della fonte originale da parte del Neri è finalizzata a rendere più comprensibili i contenuti del suo trattato, soprattutto in vista del fatto che sarebbe stato pubblicato e quindi letto da un ampio pubblico che doveva essere messo in grado di comprendere al meglio concetti enunciati.

Dall'analisi del trattato di Antonio Neri si possono identificare circa cinquanta ricette che trovano un legame diretto con il Manoscritto di Danzica. Probabilmente il sacerdote fiorentino aveva ottenuto questo gruppo di ricette durante uno dei suoi viaggi e la volontà di renderli alle stampe, lo aveva indotto ad un loro perfezionamento mediante una modifica del linguaggio originale (Zecchin L., 1987, pag. 173).

1.2.5. Il trattato sulla miniatura di Valerio Mariani da Pesaro

Il trattato sulla miniatura⁶⁶ di Valerio Mariani da Pesaro ci è pervenuto in due copie manoscritte datate al 1620 (Buzzegoli E. et al 2000).

Molte indicazioni presenti nel manoscritto trovano similitudini con i ricettari e le fonti letterarie antecedenti, ma sono caratterizzate da una personalizzazione per mano dell'autore che le incrementa con precisazioni ed aggiunte basate sulle esperienze personali e su quelle delle persone che aveva incontrato durante la sua carriera (Buzzegoli E. et al., 2000, pag. 250).

Il trattato si divide in tre parti: la prima è dedicata ai materiali per la miniatura con particolare riferimento ai pigmenti di cui fornisce le modalità di preparazione di colori di natura minerale, naturale ed artificiale; la seconda esamina il modo di dipingere i paesaggi⁶⁷; nell'ultima è invece affrontato il tema delle vesti e degli incarnati.

Il riferimento ai pigmenti gialli a base di piombo e stagno, si concretizza in due capitoli dedicati rispettivamente ad un *giallolino*⁶⁸ e ad un *giallo dei vasari*⁶⁹.

⁶⁶ Il trattato è pervenuto in due copie manoscritte, conservate presso la Biblioteca Universitaria di Leida (sign. Voss. Ger. Gall. 5q), e nella Beinecke Library dell'Università di Yale (sign. MS 372).

⁶⁷ Alla biblioteca Apostolica Vaticana, inoltre, è conservata una copia di questa seconda parte del trattato intitolata *Ricordi di Belli Colori* contrassegnata dalla sigla sign. Urb. Lat. 1280. Essa è stata attribuita a Gherardo Cybo (1511-1600) e potrebbe essere identificata nella fonte di ispirazione del Mariani (Buzzegoli E. et al., 2000, pag. 255).

⁶⁸ Manoscritto Yale 372, 6r-7r; Manoscritto di Leida, c. 9 rv;

⁶⁹ Manoscritto di Yale 372, 18r-19r.; Manoscritto di Leida, cc. 15v-16r

Nel primo caso è esplicitamente indicato che il *giallolino* è un pigmento costituito da piombo e stagno.

Giallolino

Il giallolino si fa di Piombo et stagno, perché abrusciato si converte in minio à punto come fà la biacca la quale macinata e cotta si converte in Minio, nel qual poi si trovano assai particelle di Giallolino ancora con gran fuoco diventa bellissimo. Questo colore è necessario in quest'arte, e però si procurerà d'ahaverne del bello et sottile il quale si porta di Fiandra in Italia macinato che non occorre farli altro che porlo nello scudellino con acqua di gomma sora come si è detto degli altri. & questo colore è di tal natura che non solo egli si stende benissimo, ma mischiato con gli altri gl'aiuta à far med.o. S'usa ancora brugiato in una cazza di ferro sopra carboni per spazio d'un ora in circa finché venga di colore tra il giallo e rancio per aluminare le nubi quando la sera, o mattina percosse dal sole a levare, o nascondersi ch'egli fà che riesce bellissima vista come anco à molte altre cose (cfr. Manoscritto di Yale, cc. 6r-7r.; Manoscritto di Leida, c. 9 rv; Seccaroni C., 2006, pag. 168)

Valerio Mariani da Pesaro, nonostante non fornisca alcuna indicazione per la preparazione del pigmento, contribuisce alla descrizione delle eccellenti proprietà di lavorazione del pigmento e della peculiarità di contribuire a rendere al meglio alcune sfumature, quando utilizzato in miscela. Nel capitolo dedicato al *giallolino* si precisa come sia possibile raggiungere una sfumatura aranciata, perfetta per le campiture dei cieli al tramonto o all'alba, sottoponendolo ad una nuova cottura.

Nel passo l'autore inserisce anche un richiamo al giallolino *di Fiandra*, importato in Italia in polvere e già pronto per la realizzazione di impasti per dipingere. Non sono inseriti specifici riferimenti alla composizione del pigmento ma sembrerebbe che si tratti della stessa tipologia di materiale a cui è dedicato il capitolo, con l'unica differenza che è prodotto oltralpe.

Nel capitolo dedicato al *giallo dei Vasari*, a differenza di quanto riportato a proposito del *giallolino*, Valerio Mariani da Pesaro inserisce ingredienti e quantitativi utili alla messa a punto di tre diverse tipologie del pigmento.

Giallo dei Vasari

Il giallo de' Vasari è un bellissimo giallo fatto da loro il quale lo fanno di due sorte, una che riesce più sottile e riesce bene à colorire i disegni, et un'altro che riesce con un corpo. Il primo fanno così, pigliano cinque libbre di piombo abrugiato in polvere, e setacciato, e libbre tre d'Antimonio, e doi libbre di sal comune, il tutto si pesta, e sedaccia come s'è detto, e si distendono bene unite le polvere insieme sopra diversi piatti di terra non invetriati grosso un mezzo dito acciò si calcini meglio e si mette poi alla fornace loro a calcinare una o doi volte al medesimo fuoco che si cuociono i lor vasi.

Il secondo modo è tale, si pigliano 3 libbre di piombo abrugiato, libre 2 d'Antimonio, e libbra una di feccia di vino calcinato il tutto, disposto come l'altro sopra, si pone alla fornace a calcinare, mà questa mistura vuol più foco della prima.

Si fa ancor giallo più carico di colore e più bello con prendere 6 libbre di piombo abrugiato et 4 di libbre d' Antimonio e libbre 2 una di tutia Alesandrina e libbra una di sale e meschiato tutto insieme si pestano sottilmente e si pongono sopra piatti come gl'altri, ma si cuocono fuori della fornace alli sfiatori e se per caso non venisse cotto a bastanza, si rimette di nuovo fin che sia cotto, ma se per caso riuscisse troppo cotto che venisse fuoco e colato, si rimacina di nuovo e pesta sottilmente, rimettendo la materia sopra nuovi piatti, si ripone à fuoco più lento et occorrendo si farà più d'una volta e così verrà in tutta beltà. (cfr. Manoscritto di Yale 372, 18r-19r; Seccaroni C., 2006m pag. 170)

La versione del trattato Valerio Mariani da Pesaro contenuta nel Manoscritto di Leida, mostra la descrizione del giallo dei Vasari alle carte 15v e 16r. Prima di procedere al commento del capitolo, è utile sottolineare che a differenza della versione sopra riportata e facente capo al Manoscritto di Yale, nel caso del testo di Leida i quantitativi espressi per ciascun reagente devono essere intesi in once.

Passando alla descrizione delle indicazioni fornite dal Mariani a proposito dei gialli *dei Vasari* è interessante porre l'attenzione al fatto che le prime due tipologie trascritte, conducono alla formazione di un antimoniato di piombo; tuttavia si giunge alla loro manifattura mediante miscelazione di differenti quantitativi di piombo ed antimonio. In particolare per il *piombo brugiato*, da intendersi come ossido di piombo (PbO), nella prima ricetta sono previste 5 lb, contro le 3 libbre indicate invece nella seconda opzione. Relativamente all'antimonio, probabilmente inteso come stibnite (Sb₂S₃), nel primo caso si consiglia l'impiego di 3 libbre, mentre nel secondo ne sono segnalate 2. Quanto all'impiego dei fondenti, mentre la prima ricetta suggerisce l'introduzione di 2 libbre di sal comune, ovvero cloruro di sodio (NaCl), la seconda prevede l'aggiunta di una libbra di feccia di vino, bitartrato di potassio (C₄H₅KO₆). Le ricette in esame, inoltre, contengono alcuni consigli pratici per ottenere al meglio i pigmenti da impiegare in pittura che, nello specifico, si concretizzano nell'impiego di piatti in terracotta non invetriati per la cottura dei reagenti oltre che nella possibilità di sottoporre il prodotto, previa macinazione, a più cotture. In entrambi i casi è evidente il richiamo alle indicazioni di Piccolpasso. Confrontando le ricette di quest'ultimo con quelle del Mariani, però, non si individuano similitudini nei quantitativi di reagenti previsti dalle ricette. L'unico parallelo ammissibile è rappresentato dalla seconda ricetta del Mariani e quella per il *Zallolino A* dei colori di Urbino di Piccolpasso poiché risultano perfettamente coincidenti i quantitativi di piombo e antimonio previsti. Quanto al fondente però, mentre nel trattato della miniatura si specifica l'utilizzo di 1 libbra di feccia, ne *I Tre Libri Dell'Arte Del Vasaio* sono indicate, in aggiunta, 0.5 libbre di *sal comune*.

La terza ricetta indicata da Valerio Mariani da Pesaro per il *giallo dei Vasari*, compare la presenza della *tuzia*, come già individuato nell'analisi dei precetti di Piccolpasso, Brunuoro e Darduin. Analizzando i reagenti ed i quantitativi indicati, però, un raffronto è possibile solo con le ricette afferenti al gruppo seicentesco del Manoscritto Darduin. In particolare il Mariani prevede la miscelazione di 6 libbre di *piombo brugiato* e 4 libbre di antimonio come nelle ricette del Darduin contrassegnate dalla numerazione LIX b, LXXV, CLXV, LIXa, CCXCIII a e CCXCIII b (tabella 9). Ad ogni modo i contenuti divergono a proposito della *tuzia* poiché nel primo caso è indicata in quantità pari ad 1 libbra, mentre nel gruppo di ricette del Darduin si riconoscono 2 libbre, o onces nel caso delle LIX b, LXXV.

Infine, il Mariani a piombo, antimonio e tuzia aggiunge anche 1 libbra di cloruro di sodio.

Probabilmente la scelta di introdurre nuovi ingredienti, tra cui l'ossido di zinco ed il cloruro di sodio, nella preparazione dei gialli era dettata dal semplice desiderio di ottenere un colore dalle qualità sempre migliori come Piccolpasso, primo tra tutti, aveva descritto.

1.2.6. Il Manoscritto 887, Fondo Corsini, Accademia Nazionale dei Lincei.

Il Manoscritto 887, *Ricette per far tinture, vernici, cristalli, medicinali, ed altre cose con segreti nuovi, e curiosi*, conservato presso la biblioteca dell'Accademia Nazionale dei Lincei e facente parte del Fondo Corsini, è uno zibaldone di fogli vari (Damizia T., 1997; Seccaroni C., 2006, pag. 176-179). Il merito di aver raccolto il materiale è da attribuirsi a Sebastiano Gualtierio e le informazioni estratte dal manoscritto, ne consentono una datazione tra 1662 e 1715.

Nell'abito di alcune ricette da impiegarsi in pittura, la cui paternità è fatta risalire a Cosimo Gualtierio, il documento, contiene un chiaro riferimento alla preparazione di un *giallolino di piombo* che, come segue, recita:

Si piglia libre una di Ritargirio D'Oro in polvere sottilissima con libre mezza di antimonio pure pistato sottilissimo. Si unischino, e mescolino bene insieme dette polveri, e si ponghino dentro à due pignatte vetriate di dentro, e non fuori e lutate insieme come si è detto nel antedetto segreto del Giallolino d'Orpimento: poi gli si dia fuoco di Carbone più gagliardo per tre Ore, poi si levi dal fuoco, si lasci raffreddare e si aprino le Pignatte nelle quali si troverà attaccato un bel Giallolino: Opera in tutto come sopra, e sarà fatto (Damizia T., 1997; Seccaroni C., 2006, pag. 178).

Rispetto alle indicazioni riportate prima della stesura del manoscritto, in questa fonte, per la prima volta sono esplicitate le modalità di produzione di un antimoniato di piombo ottenuto dalla calcinazione di litargirio (*Ritargirio D'Oro*) e *antimonio* in un ambiente riducente ed in contenitori invetriati. La maggior parte dei documenti che descrivono le tecnologie di processo dei gialli di piombo, stagno e antimonio, infatti, suggeriscono che la reazione venga fatta avvenire in contenitori aperti allo scopo di garantire l'acquisizione di ossigeno. Inoltre, partendo dalle indicazioni di Piccolpasso, le fonti indicano che l'esposizione al calore avvenga su contenitori piani e preferibilmente non invetriati allo scopo di evitare che il composto formi una vetrina difficilmente staccabile dalle pareti del crogiolo.

Infine, dall'analisi della ricetta emerge che il termine *giallolino* non associato ad alcuna specificazione (di piombo, di orpimento) possa indicare una sfumatura del colore giallo (Seccaroni C., 2006, pag. 179).

1.3. Per una classificazione del *giallolino*

La disamina delle fonti letterarie e manoscritte contenenti riferimenti al *giallolino*, consente di affermare con certezza che la sua identificazione con i pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio, impiegati nelle campiture di manufatti di pertinenza storico-artistica, è tutt'altro che semplice. La complessità dell'analisi è principalmente attribuibile alla disordinata terminologia storica con la quale nei trattati, nelle fonti e nei ricettari di origine italiana ed europea ci si riferisce al pigmento o, sarebbe meglio dire ai pigmenti, caratterizzati dalla tonalità giallo pallido da cui scaturisce la nomenclatura che accomuna le fonti.

Una ulteriore difficoltà nell'interpretazione analitica dei dati proviene dal settore scientifico. I limiti delle prime tecniche analitiche applicate allo studio dei pigmenti gialli sulle opere d'arte, hanno provocato non pochi problemi in merito ad una loro corretta identificazione di tipo chimico.

Incrociando i dati derivanti dal settore letterario e scientifico è possibile proporre una valutazione della composizione del *giallolino* per la quale potrebbero essere proposti: ossido di piombo, stannati di piombo, antimoniato di piombo, ma anche una tipologia contraddistinta dall'associazione di stannato ed antimoniato di piombo che conduce alla formazione di una struttura cristallina caratterizzata dalla presenza dei tre elementi chimici di base.

Una prima distinzione del *giallolino* è stata prodotta da Mary Philadelphia Merrifield che nel 1849 propone tre classi di *giallolino* e due tipologie di pigmenti definiti *giallo di Napoli* (Merrifield M. P., 1849, Vol I, pp. clvi-clxiii).

Al primo gruppo l'autrice fa corrispondere: un giallo di origine minerale e connesso a Napoli e conosciuto come *giallolino*, *giallolino di Napoli*, *Jaune de Naples* e *luteolum Napolitamun*; un giallo artificiale composto da ossido di piombo e identificato come: *giallolino fino*, *giallolino di fornace di Fiandra*, *giallolino di fornace*, *giallolino di Fiandra*, *luteolum Belgicum*, *genuli* e *massicot* (nelle varietà: giallo o bianco); un pigmento artificiale prodotto a Venezia con caratteristiche vetrose e derivato da *giallolino fino* e *giallo di vetro* come citato nella ricetta 273 del Manoscritto Bolognese e che sembra avere attinenza con l'*hornaza* degli spagnoli (Merrifield M. P., 1849, Vol I, pp. clxii-clxiii).

Un secondo gruppo prevede, invece, una specie del *Giallo di Napoli* identico al *giallolino minerale*, ed una identificata in un altro pigmento artificiale di uso corrente e caratterizzata dalla presenza di composta di un ossido di piombo e antimonio che *was not known to the old Italian artists* (cfr. Merrifield M. P., 1849, Vol I, pag. clxii). Le conclusioni a cui giunge la Merrifield sono improntate sul trattato di Cennino Cennini in cui egli afferma a proposito del *giallolino* che proveniva da materiale di origine vulcanica.

Bisognerà aspettare il 1941 per avere una riscoperta dei gialli di piombo e stagno su opere d'arte. È a questa data che al Doerner Institute di Monaco, Jacobi (Jacobi R., 1941; Wainwright I. N. M., et al. 1985), mentre stava attuando delle analisi di tipo spettrochimico, riporta alla luce una varietà dell'indimenticato pigmento.

A fare il punto sulla questione furono gli studi di Hermann Kühn (Kühn H., 1968; Kühn H., 1993), che nel 1968 comparando le fonti italiane e straniere, e potendo contare su indagini di carattere chimico che egli stesso aveva eseguito su opere d'arte in cui erano state identificate le tipologie di giallo in esame, resero possibile una più precisa distinzione. Kühn, infatti, dedusse che il *massicot* delle fonti nordiche ed il *giallolino* di quelle italiane corrispondevano ad una stessa tipologia di giallo di piombo e stagno che lui stesso nominò giallo di piombo e stagno tipo I (Pb_2SnO_4) prodotto sulla base della ricetta 272 del Manoscritto Bolognese e corrispondente inoltre alla tipologia di giallo che la Merrifield aveva definito come un pigmento artificiale e composto di un ossido di piombo (l'errore compiuto nel 1849 è imputabile alla sola analisi delle fonti da cui sarebbe stato impossibile dedurre la composizione chimica dei pigmenti in esame). Kühn, concordando con la Merrifield, identificò nel *giallo di vetro* un giallo di piombo e stagno da lui definito tipo II (Pb_2SnO_3 o $PbSn_{1-x}Si_xO_3$), avente caratteristiche vetrose e ricavato dal procedimento descritto dalla ricetta 273 del Manoscritto Bolognese come in seguito confermato dalle più precise analisi chimiche sull'argomento effettuate da Rooksby (Turner W. E. S., Rooksby H. P., 1959).

Alla luce dei fatti e sulla base degli studi sull'argomento ancora in corso, è possibile oggi aggiungere ai gialli di piombo e stagno tipo I e tipo II ed al giallo di Napoli ($Pb_2Sb_2O_7$), una quarta tipologia di pigmento ricavato da un ossido di piombo e antimonio nelle varianti contenenti stagno ($Pb_2SnSbO_{6,5}$) o zinco.

La letteratura relativa alle fonti e studi più di carattere scientifico sull'argomento hanno contribuito ad una precisa distinzione tra le tipologie di giallo a base di piombo, stagno e antimonio. Tale classificazione è stata possibile grazie all'apporto fornito dalla lettura delle fonti e dei dati di carattere scientifico provenienti dall'applicazione di tecniche di indagine diagnostica che hanno consentito la riscoperta delle tipologie di pigmenti gialli in esame sulle opere d'arte.

CAPITOLO 2

I GIALLI DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO: CARATTERISTICHE STRUTTURALI, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE

Introduzione.

Il ruolo della scienza nella controversa vicenda che caratterizza i pigmenti in esame è stata determinante ai fini dell'identificazione di giallo di piombo e stagno tipo I (Pb_2SnO_4), tipo II (PbSnO_3), giallo di Napoli ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) e giallo di piombo stagno e antimonio ($\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$) riportati nelle fonti sotto la comune denominazione di *giallolino*. È infatti grazie all'applicazione di tecniche di indagine diagnostica a numerosi dipinti, appartenenti ad epoche ed artisti diversi, che Hermann Kühn nel 1968 trova la soluzione al problema che nel 1849 Mary Philadelphia Merrifield aveva sollevato sulla base della sola lettura delle fonti.

La combinazione di tecniche di indagine diagnostica a manufatti policromi e la lettura dei testi antichi è il connubio dal quale non si può prescindere per affrontare un problema complesso come quello dei gialli di piombo, stagno e antimonio. Ad essi va aggiunto un terzo aspetto, caratterizzato dalla riproduzione delle indicazioni fornite da ricettari e manoscritti al fine di poter studiare i prodotti ottenuti e confrontarli con casi studio. La riproduzione dei precetti presenti nelle fonti può consentire di comprendere i prodotti che da essi si ottengono e contribuire a svelare la ragione che portò ad accentrare in una comune denominazione i quattro pigmenti a base di piombo, stagno e antimonio oggi conosciuti.

In questo capitolo verranno presentati i risultati analitici ottenuti dallo studio dei campioni sperimentali prodotti riproponendo le metodologie reperite in letteratura e nelle fonti. Allo scopo di definire al meglio la fase sperimentale eseguita in laboratorio, il cui fine ultimo è quello di raggiungere standard di riferimento utili all'identificazione dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio, si cercherà, in maniera preliminare, di delineare lo *stato dell'arte* in merito allo studio ed alla caratterizzazione chimico-fisica dei pigmenti in esame.

2.1. CARATTERISTICHE STRUTTURALI

2.1.1. I GIALLI DI PIOMBO E STAGNO.

2.1.1.1. L'evoluzione storica della caratterizzazione chimico-fisica

A seguito della prima differenziazione dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno ed antimonio eseguita sulla base delle descrizioni e delle modalità di produzione reperite nei trattati e nelle fonti italiane e straniere avvenuta nel 1849 per opera della studiosa M. P. Merrifield (Merrifield M. P., 1849, vol I e II), Richard Jacobi (Jacobi R., 1941, pp.28-29; Kühn H., 1968, pp. 8-9; Kühn H., 1993, pp. 85-86) è stato il primo ad identificarne alcuni

sulle opere d'arte. Intorno al 1940, mentre stava esaminando mediante spettrometria di emissione i materiali costitutivi di alcuni dipinti tedeschi del XV-XVI secolo e olandesi del XVI-XVII secolo conservati al Doerner Institute⁷⁰ di Monaco, lo studioso rilevò per la prima volta nei campioni gialli, un alto contenuto di stagno associato al piombo⁷¹. La scoperta effettuata da R. Jacobi rappresentava una vera novità per l'ambiente scientifico poiché, prima di allora, l'unico pigmento giallo a base di piombo conosciuto era il massicot o litargirio⁷².

Gli studi scientifici eseguiti prima del 1941 sulle opere d'arte, erano basati principalmente sull'esecuzione di test microchimici volti all'identificazione solo del piombo, senza approfondire l'eventuale presenza dello stagno e/o dell'antimonio che sappiamo essere tra gli elementi costitutivi essenziali delle diverse tipologie di *giallolino* oggi conosciute. A complicare ulteriormente l'interpretazione dei risultati ottenuti dalle indagini scientifiche, nei trattati che si occupano della descrizione delle tecniche artistiche mancava ancora la chiave di lettura utile per la definizione delle modalità di applicazione sulle opere d'arte dei pigmenti gialli specificatamente indicati come a base di piombo e stagno (Kühn, H., 1968, pp. 9; Kühn H., 1993, pp. 86).

Per esempio Rahelmann E. nel 1914 (Rahelmann E., 1914, pag. 24) e De Wild A. M. nel 1929 (De Wild A.M., 1929, pp. 49-50) esaminarono campioni provenienti da campiture gialle, rispettivamente, di dipinti rinascimentali e di manufatti policromi databili tra XV-XVII secolo. I due studiosi, a seguito della sola identificazione del piombo, riconobbero il giallo di Napoli ed il massicot successivamente identificati nel giallo di piombo e stagno⁷³. Il dato testimonia l'ancora indefinita differenziazione dei composti chimici afferenti alla comune denominazione di *giallolino*.

⁷⁰ Il Doerner Institute, istituito nel XIX secolo, ha sede a Monaco. Le sue attività principali si concretizzano nello studio delle tecniche artistiche e dei materiali costitutivi delle opere d'arte, ma anche lo sviluppo di metodi scientifici per l'analisi delle stesse. Grazie allo stretto connubio tra conservazione e ricerca scientifica, l'Istituto è in grado di contribuire in modo significativo alla salvaguardia del patrimonio culturale. Dal 31 marzo 1946, essendo stato affiliato alla Bayerische Staatsgemäldesammlungen, il Doerner Institute si occupa anche dello studio e della conservazione delle vaste collezioni di cui si costituisce, cronologicamente collocabili dal XIV secolo fino all'arte contemporanea. <http://www.doernerinstitut.de/>; <http://www.pinakothek.de>.

⁷¹ Richard Jacobi, associa ai risultati delle analisi eseguite sulle campiture gialle dei dipinti, dati sperimentali ottenuti dalla riproduzione del pigmento partendo dalla composizione stechiometrica (Jacobi R., 1941).

⁷² Il massicot o litargirio, pigmento giallo attualmente riconducibile al composto chimico PbO, è stato assimilato, nel corso della storia, al termine *giallolino*. Nella sua differenziazione dei pigmenti gialli a base di piombo stagno e antimonio, Mary Philadelphia Merrifield lo inserisce tra i gialli artificiali a base di monossido di piombo e spesso citati dalle fonti come *giallolino fino*, *giallolino di fornace*, *di Fiandra*, *giallolino di fornace di Fiandra*, *luteolum belgicum*, e *genuli* (nelle fonti spagnole). (Merrifield M. P., 1849, vol 1, pag. CLVI-CLVIII).

⁷³ La riscoperta di Rahelmann E. del giallo di Napoli sulle opere rinascimentali da lui esaminate e del massicot su alcuni manufatti policromi del XVI-XVII secolo da parte di De Wild A. M., fu successivamente smentita. L'evoluzione della ricerca in merito agli stannati di piombo, e l'esecuzione di indagini scientifiche mirate, hanno consentito di identificare in entrambi i casi la presenza di un pigmento giallo a base di piombo e stagno (Kühn, H., 1968, pp. 9; Kühn H., 1993, pp. 86).

Negli anni a seguire la scoperta di Jacobi, il suddetto pigmento giallo è stato identificato in altre opere d'arte. In particolare nel 1947, Gettens R. J. (Gettens R. J., 1947) lo riconosce su quattro dipinti del Fogg Museum of Art (Harward University); nel 1952 Coremans P., Gettens R. J. e Thyssen J. (Coremans P. et al, 1952, pag 16) ritrovano il giallo di piombo e stagno su alcuni dipinti fiamminghi del XV-XVI secolo; Sneyers R. e Thyssen J. nel 1958 (Sneyers R. e Thyssen J., 1958, pp. 54 e 146) e Coremans P. e Thyssen J. nel 1961 (Coremans P. e Thyssen J., 1961, pag. 30) identificano il pigmento in esame su dipinti fiamminghi del XVI secolo.

Nel 1967-68 Hermann Kühn, entrato dal 1959 alla direzione del dipartimento di chimica-fisica per la conservazione e l'analisi di opere d'arte del Doerner Institut di Monaco, si dedica ad un più approfondito studio dei pigmenti sulle campiture gialle di alcuni dei manufatti conservati presso la Bayerische Staatsgemäldesammlungen⁷⁴. In particolare egli si occupa dell'analisi di centocinquantotto dipinti⁷⁵ e quattro sculture policrome (Kühn H., 1968, pp. 20-27; Kühn H., 1993, pp. 99-106) che esamina principalmente mediante spettrometria di emissione. Solo su trentaquattro manufatti esegue la diffrazione a raggi X. Inoltre, Kühn aggiunge ai risultati delle analisi eseguite sotto la sua direzione, quelli ottenuti da alcuni suoi colleghi presso altri laboratori ed istituti (Kühn H., 1968, pp. 28-30; Kühn H., 1993, pp. 106-111). In particolare egli riporta i dati desunti da tests microchimici realizzati su quattro dipinti conservati al Dumbarton ed al Fogg Art Museum di Washington da Gettens R. J. (Kühn H., 1968, pag. 28; Kühn H., 1993 pag. 106) e su quindici opere dell'Institut Royal du Patrimoine Artistique di Bruxelles da Thyssen J. (Kühn H., 1968, pag. 28; Kühn H., 1993, pag. 107). Altre informazioni, ottenute sottoponendo a diffrazione dei raggi X, microanalizzatori spettrali a laser⁷⁶ e identificazioni chimiche su trentaquattro dipinti della National Gallery di

⁷⁴ La Bayerische Staatsgemäldesammlungen o Bavarian State Painting Collections, sovrintende la maggior parte dei dipinti e delle proprietà della Baviera, alcuni Musei di Monaco in cui i dipinti sono conservati (Alte Pinakothek, Neue Pinakothek, Sammlung Moderne Kunst nella Pinakothek der Moderne, Sammlung Schac) ed una decina di gallerie d'arte in tutta la Baviera. <http://www.pinakothek.de>.

⁷⁵ I manufatti policromi della Bayerische Staatsgemäldesammlungen esaminati da Kühn sono principalmente dipinti mobili su tela e tavola. Tra loro sono solo due i casi in cui si riconosce un supporto murale.

⁷⁶ La tecnica LMA (laser microspectral analyser), scoperta intorno al 1960, ha rappresentato una valida alternativa all'esecuzione di testi microchimici poiché consente di ottenere informazioni circa gli elementi chimici presenti su uno strato dipinto in maniera completamente non distruttiva. Lo strumento è infatti composto da una testa laser, un microscopio binoculare, una fonte di luce spettrochimica, ed uno spettrografo per disperdere e registrare la luce prodotta dalla eccitazione del campione. Il microfascio, proveniente in genere da un laser, viene concentrato tramite l'obiettivo (in episcopio) sull'oggetto, ma con energia tale da provocare la vaporizzazione del materiale che fuoriesce da un "micro-crater" sotto forma di semi-plasma ionizzato e luminescente. Si provvede poi, attraverso un cammino ottico separato, ad analizzare la composizione spettrale della radiazione emessa e da ciò la composizione chimica del materiale irradiato. Se, fra l'oggetto e l'obiettivo, si dispone una coppia di elettrodi collegati ad un condensatore elettrico carico, appena si forma la nubecola ("piuma") di quasi-plasma, che è elettricamente conduttrice, scocca fra gli elettrodi una scintilla che completa la ionizzazione dei vapori ed aumenta la loro emissione di radiazione (non solo in campo ottico). A questo punto, segue una normale analisi spettrografica dello spettro d'emissione dei vapori, che dà la composizione chimica di una ristrettissima zona dell'oggetto. L'intensità delle "righe spettrali" corrispondenti ad ogni singolo elemento

Londra, sono stati forniti da Plesters J. e Roy A. (Kühn H., 1968, pag. 29-30; Kühn H., 1993, pp. 108-110). Infine, Kühn riporta i risultati delle stesse analisi applicate a tre dipinti del Fogg Art Museum, Harvard University di Cambridge (Kühn H., 1968, pag. 29-30; Kühn H., 1993, pp. 108-110).

Attraverso la scrupolosa disamina dei risultati ottenuti dalle proprie analisi, da quelle fornitegli dai suoi colleghi e alla luce degli studi di Mary Philadelphia Merrifield, Hermann Kühn riesce ad identificare il pigmento giallo a base di piombo e stagno individuato sulle opere d'arte da Jacobi. Grazie ai numerosi casi studio sottoposti ad analisi, inoltre, Kühn propone un'ulteriore differenziazione del giallo di piombo e stagno distinguendolo in due varianti che definisce con le specifiche tipo I e tipo II.

Mentre per il giallo di piombo e stagno tipo I i dati reperiti sono sufficienti ad Hermann Kühn per caratterizzare al meglio il pigmento da un punto di vista chimico-fisico, per la seconda tipologia, riesce a ricavare solo la struttura cristallina grazie all'esecuzione di analisi in diffrazione dei raggi X (XRD). La precisa definizione chimica del giallo di piombo e stagno tipo II si deve ricondurre agli studi eseguiti nel 1964 da H. P. Rooksby. Egli durante l'analisi chimica di alcuni opacizzanti a base di stagno in vetri antichi scopre ed identifica un materiale dal reticolo cristallino di tipo cubico (Turner W.E.S e Rooksby H. P., 1959; Turner W.E.S e Rooksby H. P., 1963). Il giallo di piombo e stagno tipo II, infatti, è riconosciuto come agente opacizzante⁷⁷ per vetri e maioliche avente le stesse caratteristiche strutturali del composto impiegato come pigmento nei manufatti policromi.

Per arrivare alla precisa definizione delle proprietà chimico-fisiche dei pigmenti gli studiosi, a partire da Richard Jacobi e fino ai tempi odierni, si sono dedicati alla loro riproduzione in laboratorio. Le condizioni sperimentali, di cui in tabella 1 si riporta una sintesi dei principali lavori di letteratura, sono definite sulla base di calcoli stechiometrici dedotti dai composti chimici identificati sui manufatti.

La tabella 10 mette in evidenza come la sintesi del giallo di piombo e stagno tipo I può essere ottenuta partendo dalla calcinazione di composti a base di piombo e di stagno.

Riguardo al reagente che fornisce il giusto apporto di piombo sono menzionati monossido (PbO), biossido (PbO₂) e tetrossido di piombo (Pb₃O₄). Mentre Jacobi e Kühn (Jacobi R.,

consente anche di calcolare la concentrazione di quell'elemento (Roy A., 1979; Moenke H. et al., 1968; Quillfeld W., 1978).

⁷⁷ L'opacità del vetro è data dalla presenza di composti cristallini, colloidali o gassosi che, dispersi nel vetro, ne modificano la trasmissione luminosa. Tra di loro possono essere menzionate le anime ovvero vetri opachi colorati dal giallo al bruno che, preparati preventivamente e polverizzati, servono ad opacizzare e colorare vetri trasparenti con i quali vengono miscelati su una piastra metallica (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 17). Tra le anime sono menzionabili lo stannato di piombo cubico (PbSnO₃) e l'antimoniato di piombo (Pb₂Sb₂O₇). Poiché tendono a subire decomposizioni in PbO e SnO₂ a temperature comprese tra 1000 e 1100°C, venivano aggiunti al vetro fuso fuori dal crogiolo (Moretti C., Hreglich S., 1984).

1941; Kühn H. 1993) non esprimono distinzione o preferenza tra le tre tipologie di ossidi di piombo menzionati, Clark et al e Hradil et al (Clark R.J.H., 1995; Hradil D. et al, 2007) indicano solo il tetrossido di piombo (Pb_3O_4).

Relativamente allo stagno, sono tutti d'accordo nel definirne l'ossido, SnO_2 , come reagente utile alla preparazione del giallo di piombo e stagno tipo I.

	Quantità	Reagenti	Temperature	Tempi
Jacobi R., 1941	3 parti	PbO	650-800°C	5h
	3 parti	PbO ₂		
	3 parti	Pb ₃ O ₄		
	1 parte	SnO ₂		
Kühn H., 1993	3 parti	PbO	650-800°C	5h
	3 parti	PbO ₂		
	3 parti	Pb ₃ O ₄		
	1 parte	SnO ₂		
Clark R.J.H., 1995	/	Pb ₃ O ₄	900°C	3 h
		SnO ₂		
Hradil D. et al, 2007	2 mol	Pb ₃ O ₄	650-900°C	/
	1 mol	SnO ₂		

A differenza degli altri lavori citati e della maggior parte di quelli appartenenti alla letteratura del XX secolo, Moretti e Hreglich (Moretti C., Hreglich S., 1984) descrivono le modalità di preparazione del giallo di piombo e stagno tipo I partendo dai metalli puri (tabella 11).

Quantità	Reagenti	Temperature	Tempi
63,58 g	Pb	750°C	5h
36,42 g	Sn		

Il loro obiettivo è quello di riprodurre alcuni precetti presenti nei ricettari del XVIII-XIX secolo per svelare i segreti dei maestri vetrai. In aggiunta, la loro attenzione è rivolta alla definizione delle tecnologie di processo proprie delle *anime*, con particolare riferimento al composto $PbSnO_3$. La scelta di impiegare i metalli di piombo e stagno puri è stata dettata dal fatto che, molto frequentemente, nei ricettari esaminati compare una *calcina di piombo e stagno*. Cesare Moretti e Sandro Hreglich osservano che le modalità di produzione del

composto vengono descritte molto raramente, mentre nella maggior parte dei casi le tecnologie di processo sono date per scontato⁷⁸. La frequenza con cui si identifica la *calcina di piombo e stagno* nei ricettari lascia ipotizzare che venisse appositamente preparata. Secondo quanto riportano i ricettari del XVIII-XIX secolo, per raggiungere il composto:

Si prende piombo in verga o in lastre “tedesco” o “Bleiberg” o anche di “gagiandra” la zavorra delle navi e lo stagno inglese o di “restelo” o di “gioiosa” nelle dovute quantità e si mettono nel “fornello” a calcinare con fuoco vivo, senza fumo, mescolando continuamente sin che si ha la formazione di faville; a quel punto si tira giù dal fornello, si pesta e si setaccia. Il prodotto è di colore giallo pallido (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 19)

La sperimentazione messa in atto dai due studiosi, e i risultati ottenuti dalle analisi eseguite sui campioni sperimentali, consente di ipotizzare che con tutta probabilità, i maestri vetrai veneziani non avevano a disposizione gli ossidi ma dovevano ottenerli per calcinazione preventiva dei metalli (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 87). La *calcina di piombo e stagno* è spesso citata nei ricettari e trattati dei secoli XV-XVIII che descrivono le modalità di produzione del *giallolino* come ingrediente utile per la sua manifattura. Le fonti, anche se in maniera tutt’altro che sistematica⁷⁹, ci hanno trasmesso utili indicazioni sulle tecniche di produzione delle migliori tipologie di calcine da coinvolgere per la produzione di prodotti da impiegare nell’arte ceramica, vetraria e pittorica. Analizzando i dati relativi alle ricette per la preparazione delle *calcina di piombo e stagno* descritte al capitolo precedente, emerge che spesso nella stessa fonte possono essere presenti più precetti contenuti diversi quantitativi di piombo e stagno, rapportati tra loro in proporzioni non sempre univoche. Questo dato lascia intendere che dalla loro fusione potevano formarsi composti chimici differenti e pertanto, l’aggiunta di una *calcina di piombo e stagno* piuttosto che di un’altra alla miscela indicata per ottenere il *giallolino*, poteva condurre alla formazione di prodotti finali non necessariamente con le medesime caratteristiche chimiche.

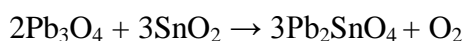
⁷⁸ Dall’analisi si alcuni ricettari del ‘700 e ‘800, Cesare Moretti e Sandro Hreglich ritrovano la descrizione delle modalità di preparazione della calcina di piombo e stagno solo 13 volte (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 18).

⁷⁹ La descrizione delle modalità di produzione delle calcine di piombo e stagno non è presente in tutte le fonti che la citano come ingrediente per ottenere altri composti. Un esempio da non dimenticare è sicuramente il Manoscritto Bolognese che la contempla nella manifattura del *zallolino da dipingere* pur non inserendo alcuna indicazione sul come ottenerla.

Relativamente alle temperature a cui sottoporre i reagenti per ottenere lo stannato di piombo, osservando i dati ad esse relative in tabella 10 e 11, è evidente come gli autori prevedano valori compresi nel range 650-900°C. Contrariamente a quanto affermato da Richard Jacobi ed Hermann Kühn (Jacobi R., 1941 e Kühn H. 1993), Robin J. H. Clark ritiene che a temperature inferiori a 800°C non si ottiene una reazione completa e aggiunge che, per valori superiori a 900°C si ottiene una decomposizione del prodotto oltre che la perdita per volatilizzazione di PbO (Clark R. J. H., 1995, pag. 2578).

Va inoltre evidenziato che la temperatura è da considerarsi un parametro di estrema importanza nella sintesi dei gialli di piombo e stagno poiché, variando il valore di tale misura, è possibile ottenere diverse tonalità di giallo partendo dai medesimi reagenti. In particolare a 700° C si ottiene un giallo caldo, tra 720 e 800° C si raggiunge, invece, una tonalità giallo-limone (Kühn H., 1993, pag.91).

In generale, assumendo Pb₃O₄ e SnO₂ come reagenti da sottoporre a cottura per 3 ore a 900°C si otterrebbe la seguente reazione chimica (Clark R. J. H., 1995, pag. 2578):



Anche per il giallo di piombo e stagno tipo II, come per tipo I, nel corso dei secoli XX e XXI sono state eseguite sperimentazioni di laboratorio al fine di raggiungere la caratterizzazione chimico-fisica del composto. La prima testimonianza storica relativa alla descrizione di un pigmento giallo a base di piombo e stagno è la ricetta 273 del Manoscritto bolognese in cui si afferma che “*A fare zallolino da dipingere*” è necessario partire da: *calcina di piombo e stagno, vetro da patrenostj* (prodotto secondo la ricetta 272), *minio e rena de valdarno* (Merrifield M.P., 1849, vol. II, pag.529). A queste indicazioni, come già affermato per la prima tipologia di stannato di piombo, sono stati aggiunti i parametri sperimentali dedotti dai rapporti stechiometrici calcolati partendo dai composti identificati sui casi reali.

In generale, come è possibile osservare dalla tabella 12, il giallo di piombo e stagno tipo II è stato sintetizzato aggiungendo Pb₂SnO₄ (tipo I) alla silice. La miscela finemente macinata è stata sottoposta a cottura ad una temperatura di 800°- 950°C.

Tabella 12: modalità di preparazione del giallo di piombo e stagno tipo II reperite nei principali testi di letteratura sull'argomento.				
	Quantità	Reagenti	Temperature	Tempi
Rooksby, H.P., 1964	2 mol	Pb ₂ SnO ₄	800-900°C	/
	3 mol	SiO ₂		
Kühn H., 1993	/	Pb ₂ SnO ₄	800-950°C	
		SiO ₂		
Moretti C., Hreglich, 1984	/	Pb ₂ SnO ₄	900°C	5h
	10%	SiO ₂		
Clark R.J.H. et al., 1995	1 parte	Pb ₂ SnO ₄	900°C	5h
	1 parte	SiO ₂		
Hradil D. et al, 2007	/	Pb ₂ SnO ₄	650-900°C	
		SiO ₂		

Tra i lavori di letteratura che indicano le modalità di preparazione del giallo di piombo e stagno tipo II, solo in un solo caso si descrivono le condizioni sperimentali per ottenere il pigmento partendo dagli ossidi di piombo, stagno e silicio (tabella 13) in una sola cottura (Hradil D. et al, 2007, pp. 379-380).

Tabella 13: : modalità di preparazione del giallo di piombo e stagno Tipo I secondo Hradil D. et al, 2007			
Quantità	Reagenti	Temperature	Tempi
2 mol	Pb	850°C	
1 mol	Sn		
1 mol	Si		
6 mol	Pb	800-900°C	
3 mol	Sn		
2 mol	Si		

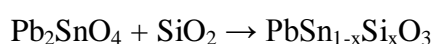
La stechiometria approssimativa della reazione tra i componenti è:



dove $[3\text{PbO} - 2\text{SiO}_2]$ rappresenta una fase vetrosa incolore e $[\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3]$ la fase gialla dalla composizione variabile. Il non corretto rapporto stechiometrico tra i reagenti potrebbe

condurre alla formazione di altre fasi cristalline. Ad esempio, un lieve eccesso di SiO_2 porterebbe alla sintetizzazione di una fase vetrosa insieme a PbO , lasciando SnO_2 non legato, con la conseguente perdita di intensità di colore giallo del prodotto finale. Un significativo quantitativo in più di SiO_2 , rispetto ai rapporti stechiometrici sopra indicati, condurrebbe alla formazione di una massa opaca, dal tono biancastro. Infine, da un eccesso di PbO si avrebbe la formazione di Pb_2SnO_4 (Hradil S. et al, 2007, pp. 979-380).

Assumendo invece come valida la produzione del giallo di piombo e stagno tipo II partendo dal tipo I e silice, si avrebbe la reazione:



A temperature superiori ai 950°C si arriverebbe alla decomposizione del composto nei suoi reagenti originali ovvero ossido di stagno, ossido di piombo e silice (Clark R. J. H. et al., 1995, pag. 2578).

2.1.1.2. Il giallo di piombo e stagno tipo I: caratteristiche strutturali.

Con il termine giallo di piombo e stagno tipo I ci si riferisce ad doppio ossido di piombo e stagno identificato dalla formula chimica Pb_2SnO_4 (Kühn H., 1968, pag. 11; Kühn H., 1993, pag 91).

La sua struttura cristallina (Figura 1) è ortorombica⁸⁰ con un gruppo spaziale $Pbam$ ⁸¹ e risulta strettamente legata a quella di Pb_3O_4 , uno dei reagenti che possono essere utilizzati per la sintesi dello stannato di piombo. Il tetrossido di piombo ha una struttura tetragonale con gruppo spaziale $P4_2/mbc$ a temperatura ambiente, ma subisce una transizione da tetragonale ad ortorombica a 170 K in fase di raffreddamento (Clark R. J. H. et al, 1995, p. 2579). La struttura di Pb_3O_4 presenta catene di ottaedri $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ unite da atomi Pb^{II} coordinati piramidalmente; quando sottoposto a reazione con SnO_2 , Sn^{IV} sostituisce il Pb^{IV} nelle catene ottaedriche di $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$. Sia Pb_3O_4 che Pb_2SnO_4 , potrebbero essere considerati come materiali

⁸⁰ Il sistema ortorombico è uno dei sette sistemi cristallini. Comprende tutti i gruppi puntuali con tre duplici assi di rotazione o di rotazione inversa reciprocamente ortogonali. Esso si ottiene allungando un reticolo cubico lungo due delle sue coppie di vettori ortogonali di due fattori diversi, producendo come risultato un prisma con base (a per b) e altezza (c) ortogonali, così che a , b e c sono distinti. Nel sistema reticolare ortorombico gli assi reticolari giacciono in direzione dei 3 assi di simmetria reciprocamente ortogonali. Per la lunghezza degli assi reticolari non si pongono ulteriori condizioni. Così risulta: $a \neq b \neq c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

⁸¹ Dove P identifica in primitivo il tipo di reticolo (secondo il sistema di Bravais), ba la direzione assiale e m la simmetria.

di valenza mista assimilabili alla formula più generale $M_2^{II}M^{IV}O_4$ (Kühn H., 1993, pag 85; Clark R. J. H. et al, 1995, p. 2579).

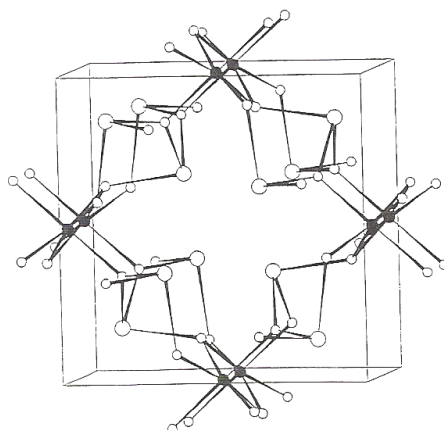


Figura 1: struttura cristallina del Giallo di Piombo Stagno Tipo I. I cerchi pieni rappresentano lo Sn, quelli più larghi e vuoti il Pb, mentre i più piccoli l'O. Immagine tratta da Clark R. J. H. et al, 1995

La struttura cristallina del composto Pb_2SnO_4 identificata mediante diffrazione a raggi X si riconosce nella PDF-2 card numero 1-75-1846 e nel file JCPDS 24-05-89 (Kühn H., 1993, pag 85; Clark R. J. H. et al, 1995).

Osservando le particelle del tipo I al microscopio ottico, a luce trasmessa si riconoscono particelle gialle di dimensioni ridotte, aspetto vetroso e fratture concoidi. A luce indotta lo stannato di piombo appare birifrangente, tuttavia, a causa dell'intenso colore delle particelle, non sono visibili colori di interferenza (Kühn H., 1993, pag 91).

Analizzando il pigmento al microscopio elettronico a scansione (SEM) si osservano aggregati o singole particelle dall'aspetto omogeneo, contorni poco definiti e dimensioni inferiori a $1 \mu m$ (Martin E., Duval A.R., 1998, II/12.5). Dall'analisi quantitativa eseguita mediante sistema di microanalisi in dispersione di energia (EDS) si evidenzia che il giallo di piombo e stagno tipo I risulta composto (Martin E., Duval A.R., 1998, II/12.5), in media, del 72% di PbO e il 28% di SnO_2 .

L'analisi micro-Raman del giallo di piombo e stagno tipo I riconosce le bande caratteristiche del composto a circa 129(vs), 196(s), 275(w), 292(w), 332(w) br, 379(w) br, 457(m), 525(w), 613(w) cm^{-1} (Kühn H., 1993; Clarck R.J.H. et al, 1995; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Borgia I. et al., 2007; Kock D. e DE Waal D., 2008).

Infine come già descritto precedentemente, in base alle temperature a cui i reagenti vengono sottoposti, il giallo di piombo e stagno tipo I può mostrare sfumature differenti. In particolare per temperature comprese tra 650° e $800^\circ C$, dati di letteratura (Kühn H., 1993; Hradil D et al.

2007), riportano i parametri colorimetrici del sistema CIE1976 che si possono riassumere in $L^* \cong 92-96$, $a^{**} \cong (-2) - (-9)$; $b^* \cong 37-49$.

2.1.1.3. Il giallo di piombo e stagno tipo II: caratteristiche strutturali.

Il giallo di piombo e stagno tipo II è un solido assimilabile alla tipologia di stannato di piombo caratterizzata dalla presenza di stagno libero e silicio.

La rappresentazione sintetica degli atomi che ne compongono una molecola, è stata fornita da H. P. Rooksby (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1962, Rooksby H. P., 1964) che, studiando gli opacizzanti a base di stagno nei vetri antichi, riesce ad isolare $PbSnO_3$ da un frammento di colore giallo. H. P. Rooksby, inoltre, allo scopo di inserire nella formula chimica le quantità di silicio identificate nel caso reale studiato, propone anche $Pb(Sn,Si)O_3$ (Rooksby H. P., 1964). A tal proposito, H. Kühn riporta la proposta di R. J. Davis⁸² (Kühn H., 1993, pag 85) che, ritenendo $PbSnO_3$ instabile a temperature superiori o uguali a $800^\circ C$, suggerisce la formula $PbSn_2SiO_7$, nella quale si contempla l'aggiunta di elementi addizionali che stabilizzano la struttura indicata da H. P. Rooksby.

Assumendo la formula generica $PbSn_{1-x}Si_xO_3$, Clark R. J. H et. al nel 1995 eseguono degli specifici "raffinamenti" della struttura cristallina. In particolare gli studiosi effettuano l'analisi Rietveld⁸³ (mediante apposito software GSAS) al fine di quantificare i parametri di cella, eventuali fasi nella miscela e tentare di definire la loro struttura cristallina. A seguito del "raffinamento" mediante metodo di Rietveld, assumendo $PbSnO_3$ come struttura nota, il gruppo di lavoro citato, identifica una quantità variabile di Si occupante i siti di Sn nella struttura, tale che la somma di Sn e Si posizionati nei medesimi siti risulti pari all'unità (con i parametri termici isotropi "constrained"⁸⁴ uguali per gli atomi di Sn e Si). Ciò conduce al "raffinamento" del parametro x della formula $PbSn_{1-x}Si_xO_3$. I parametri termici isotropi sono stati definiti per Pb e O (Clark R. J. H., 1995, pag. 2579). Dall'elaborazione del

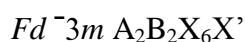
⁸² Hermann Kühn riporta la comunicazione privata di R.J. Davis del Dipartimento di Mineralogia del British Museum di Londra (Kühn H., 1993, pag 85).

⁸³ Il metodo di Rietveld consiste nell'elaborazione matematica di una struttura ignota per confronto con quella già nota di un minerale analogo, oppure il semplice miglioramento nella misurazione delle coordinate atomiche di una struttura risolta con metodi meno precisi. Il metodo ideato nel 1967 permette di raffinare la struttura di un solido confrontando iterativamente la convergenza tra il suo diffrattogramma misurato e quello calcolato in base a una struttura modello. Questo metodo permette non solo di semplificare la determinazione delle strutture cristalline, ma anche di arrivare a determinare la struttura di materiali che non formano cristalli sufficientemente grandi da poter essere montati sul diffrattometro a cristallo singolo (che ha un minimo dimensionale, attualmente, di circa $50 \mu m$) (Rietveld H. M., 1967; Mottana A., 1998).

⁸⁴ Esprime il prodotto della relazione matematica esatta che fissa un parametro o mette in relazione parametri diversi denominata "constraints". Per favorire il processo di convergenza dei minimi quadrati o per imporre particolari condizioni geometriche, infatti, è possibile *condizionare* il processo di affinamento limitando il numero o il campo di variabilità dei parametri.

diffattogramma di PbSnO_3 emergono, inoltre, alcuni sottoinsiemi di segnali dovuti alla presenza di una fase minore nel composto identificata in SnO_2 , uno dei reagenti iniziali per la sintesi dello stannato di piombo tipo II (Clark R. J. H., 1995, pag. 2579).

La struttura cristallina di PbSnO_3 , identificata nel file JCPDS 17-0607, presenta gruppo spaziale $Fd\bar{3}m$ e potrebbe essere definita come un pirocloro imperfetto (figura 2) dalla formula generica (Clark R. J. H., 1995, pag. 2579):



dove:

A = Pb,

B = Sn,

X = X' = O

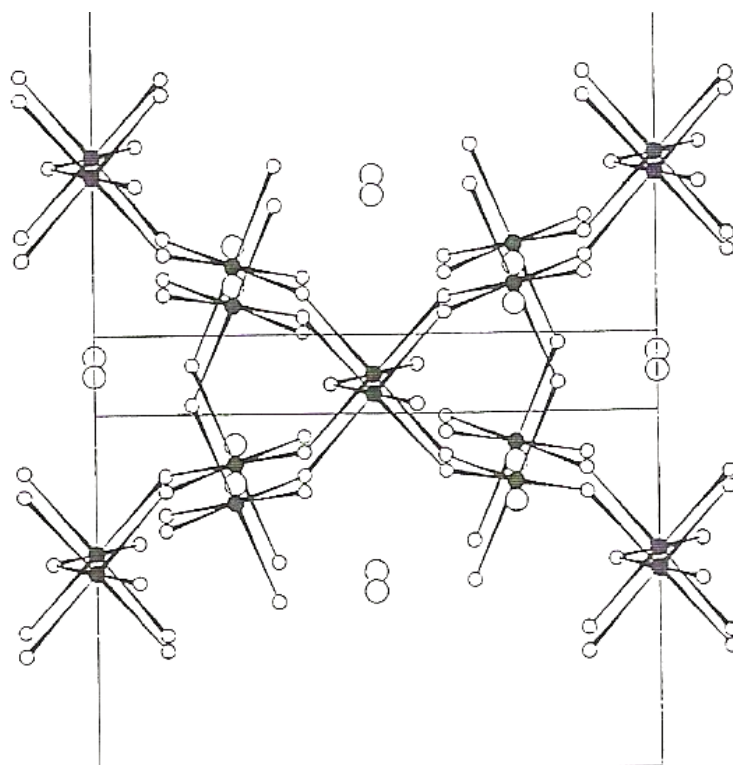


Figura 2: struttura cristallina del Giallo di Piombo Stagno Tipo II. I cerchi pieni sono rappresentati da Sn/Si, quelli vuoti dal Pb. L'O è invece rappresentato dai piccoli cerchi vuoti. Immagine tratta da Clark R. J. H. et al. 1995

Osservando le particelle di giallo di piombo e stagno tipo II al microscopio ottico, a luce trasmessa si riconoscono particelle gialle di dimensioni ridotte, aspetto vetroso e fratture concoidi, tuttavia a differenza del tipo I, il tipo II si caratterizza per la presenza di particelle cristalline di colore giallo-limone (Kühn H., 1993, pag 91).

Analizzando il pigmento al microscopio elettronico a scansione (SEM) si osservano aggregati o singole particelle dall'aspetto eterogeneo, contorni ben definiti e netti e dimensioni superiori a 1 μm (Martin E., Duval A.R., 1998, II/12.5). Dall'analisi quantitativa eseguita mediante sistema di microanalisi in dispersione di energia (EDS) si evidenzia che il giallo di piombo e stagno tipo II appare composto in media, dal 72% di PbO, il 15% di SnO₂ e il 13% di SiO₂ pur non mettendo in evidenza altri elementi minerali. Le carte di ripartizione degli elementi chimici rilevano che la matrice vetroso di questi grani è costituita essenzialmente di piombo e silicio poiché gli inclusi non contengono né stagno, né piombo (Martin E., Duval A.R., 1998, II/12.5).

L'analisi micro-Raman del giallo di piombo e stagno tipo II riconosce le bande caratteristiche del composto a circa 138(vs), 326 br(m), 389br, 145 br, 449 br(w) cm^{-1} (Kühn H., 1993; Clarck R.J.H. et al, 1995; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Borgia I. et al., 2007; Kock D. e DE Waal D., 2008).

Infine come già descritto precedentemente, in base alle temperature a cui i reagenti vengono sottoposti, il giallo di piombo e stagno tipo II può mostrare sfumature differenti. In particolare per temperature comprese tra 800° e 900°C, dati di letteratura (Kühn H., 1993; Hradil D et al. 2007), riportano i parametri colorimetrici del sistema CIE1976 che si possono riassumere in $L^* \cong 83-88$, $a^{**} \cong 6-2$; $b^* \cong 57-66$.

2.1.1.4. Proprietà dei gialli di piombo e stagno tipo I e tipo II

In generale i gialli di piombo e stagno tipo I e tipo II hanno un alto indice di rifrazione con un valore maggiore di 2,0 (Kühn H., 1993, pag 91) e quindi, se mescolati con oli o vernici, hanno un buon potere coprente.

Il loro potere di assorbimento in olio è tra il 18% ed 20% in peso (Kühn H., 1993, pag 92). Come tutti i composti di piombo asciugano molto rapidamente se mescolati in olio e anneriscono se messi a contatto con composti dello zolfo a causa dell'eventuale formazione di solfuro di Piombo (Kühn H., 1993, pag 91-92).

Sono insolubili in acqua, leggermente solubili nell'acido nitrico, solforico e cloridrico; non temono l'azione degli alcali e per questo motivo possono essere impiegati anche nell'affresco (Kühn H., 1993, pag 91).

A differenza del litargirio o massicot (PbO), i gialli di piombo e stagno non sono soggetti a fenomeni di alterazione fotocromatica (Denninger E, 1955; Kühn H., 1993, pag 93-94⁸⁵).

Sono stati ritrovati in pitture da cavalletto, in olio, in olio-resina e tempere, così come in dipinti murali realizzati ad affresco. In nessuno dei casi citati sono state riscontrate forme di alterazione dei pigmenti (Kühn H., 1993, pag 94; Santamaria U. et al, 2000).

Entrambi i gialli di piombo e stagno sono compatibili con tutti i pigmenti, eccetto con giallo di Bario (BaCrO₄), quando usati a fresco (Kühn H., 1993)

2.1.2. L' ANTIMONIATO DI PIOMBO O GIALLO DI NAPOLI.

2.1.2.1. L'evoluzione storica della caratterizzazione chimico-fisica.

A partire dal XVII secolo la storia dei gialli a base di piombo si arricchisce di un nuovo capitolo con l'apparire del giallo di Napoli, composto chimico attualmente identificato in un antimoniato di piombo artificiale (Bensi P. Montiani Bensi M. R., 1999, pag. 168).

La definizione *giallolino* di Napoli o più precisamente *Luteolum Napolitanum* si trova per la prima volta nel trattato di Andrea Pozzo *Istruzione per dipingere a fresco* datato 1693-98 (Bensi P. Montiani Bensi M. R., 1999, pag. 168). Per una più specifica descrizione del pigmento, corredata di notizie circa una sua preparazione, bisognerà attendere il saggio di Fougereaux de Bonderoy del 1766. In questa occasione si sfata la leggendaria origine del pigmento legata ai vulcani, ed in particolare al Vesuvio, chiarendo che si tratta di un composto noto a Napoli come *giallolino*, e di cui un solo produttore ne conosce il segreto di fabbricazione (Fougereaux de Bonderoy A. D., 1766).

Nella sua disamina sul *giallolino* Mary Philadelphia Merrifield (Merrifield M. P., 1849, vol I, pp. CLVI-CLXIII) definisce, nella tipologia identificata nelle fonti come *giallolino di Napoli*, *jaune de Naples*, *luteolum Napolitanum* (Merrifield M. P., 1849, vol I, pag. CLXII), un giallo minerale connesso ai vulcani oltre ad una seconda varietà di tipo artificiale, a base di ossido di piombo e antimonio “*nota ai vecchi artisti italiani*” (Merrifield M. P., 1849, vol I, pag. CLXII).

Per la prima volta il composto chimico associato ad un antimoniato di piombo dalla formula Pb₂Sb₂O₇, è stato identificato come opacizzante in: un frammento decorato con bianco opaco, blu e striature di giallo proveniente da Thebe ed in particolare dal sito del palazzo di

⁸⁵ In particolare al Doerner Institut di Monaco, nell' ambito del progetto volto allo studio e alla caratterizzazione dei pigmenti gialli a base di piombo e stagno, sono stati eseguiti test sperimentali finalizzati alla definizione delle proprietà fotocromatiche degli stannati di piombo. Giallo di piombo e stagno tipo I e Tipo II applicati su supporti in dispersione con olio di lino, olio di papavero, tuorlo d'uovo al fine di simulare la tempera, caseina e alcune gomme, sono stati esposti a lampade allo xenon, a vapori di mercurio ed alla luce naturale. In tutti i casi non sono state rilevate variazioni cromatiche degli strati pittorici.

Amenothep III (1450-1425 a. C.)⁸⁶; in un frammento di un piccolo vaso con decorazioni bianche, blu e sfumature gialle risalente alla XX dinastia egizia, Ramses III (1196-1166 a. C.)⁸⁷; in sottili aste (diametro 3-5 mm) gialle provenienti da Tell el Amarna, Egitto (circa 1370 a. C.)⁸⁸; infine, è stato identificato in piccoli anelli gialli di vetro provenienti da Bèlgram in Afghanistan e datati II-III sec. d.C.⁸⁹ (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959).

La riscoperta dell'antimoniato di piombo nei reperti sopra citati, è avvenuta per opera di W. E. S. Turner e H.P. Rooksby, che eseguono diffrazione dei raggi X (XRD) ed analisi di tipo chimico allo scopo di far chiarezza sugli agenti opacizzanti dei vetri antichi. I risultati ottenuti dalle indagini, consentono l'identificazione di un antimoniato di piombo dalla struttura cristallina tipo pirocloro con un parametro reticolare pari a 10.46 Å. I due studiosi, inoltre, riferiscono dell'esistenza di una forma minerale dalle medesime caratteristiche strutturali dell'opacizzante, nota come bindheimite. La sua formula chimica potrebbe essere identificata in $Pb_2Sb_2O_7$ o anche in $Pb_2Sb_2O_6(O,OH)$ (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/23). Sottoponendo ad analisi XRD un campione del minerale messo a disposizione dal Museo di Storia Naturale, Turner W.E.S. e Rooksby H.P. identificano un materiale scarsamente cristallino con un parametro reticolare perfettamente coincidente con quello del composto artificiale identificato sui frammenti vetrosi (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/23). Inoltre, sottoponendo la bindheimite ad un raffreddamento guidato in un'apposita fornace, il minerale risultava composto del 62,8% di piombo e 34,5% di antimonio in un rapporto Sb/Pb pari a 0,45 (Friederich G., Marx R., 1972).

La letteratura sui vetri e le ceramiche dal XVI al XX secolo conferma che l'antimoniato di piombo è utilizzato come colorante per vetri, smalti e maioliche dall'epoca romana, ed il suo impiego sembra essere attestato fino alle terrecotte dei Della Robbia e alle ceramiche del XVI-XVII secolo (Seccaroni C., 2006; Wainwright I. M. et al, 1986, pp. 220-221; Bensi P. e Montiani Bensi M. R., 1999, pag. 168).

La prima testimonianza nel mondo occidentale dell'impiego di un antimoniato di piombo come pigmento è da ricondursi al dipinto *La cattura di Cristo* (1630-32), della National Gallery del Canada, realizzato da Matthias Stomer, sul quale Wainwright I. M. ed il suo gruppo di lavoro lo identificano mediante applicazione di fluorescenza X (XRF) e diffrazione

⁸⁶ Il frammento, identificato dall'inventario numero C.8-1946, proviene dal Victoria and Albert Museum di Londra (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/19)

⁸⁷ Il reperto è stato concesso a Turner W.E.S., nel 1954 dal Dott. Zaky Iskander, Direttore del laboratorio chimico antichità del Cairo (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/19)

⁸⁸ I reperti gialli, insieme ad altri rosso-bruno e blu turchese provengono dalla collezione Petrie, University College, Londra (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/19)

⁸⁹ Gli oggetti, insieme ad altri sono stati scoperti nel 1937 a Hackin J. nel 1937 ma descritti da Pierre Hamelin (Hamelin P., in Cahier de Bysrsa, 1952). I reperti sono stati forniti da Musée Guimet di Parigi (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/19).

dei raggi X (XRD) (Wainwright I. M. et al, 1986, pp. 223). Alla luce di questi risultati, allo scopo di verificare la presenza del giallo di Napoli, sono state eseguite ulteriori e più specifiche indagini sui manufatti di interesse storico-artistico in cui, solo mediante test microchimici, era stato identificato il piombo (Kühn H., 1973; Wainwright I. M. et al, 1986, pp. 223). La corretta identificazione del giallo di Napoli non dovrebbe limitarsi al solo riconoscimento del piombo, ma procedere oltre, ed indagare la presenza dell'antimonio oltre a quella di eventuali altri composti.

Nel corso dei secoli XIX-XXI per definire al meglio le caratteristiche chimico-fisiche dell'antimoniato di piombo impiegato come agente opacizzante per vetri, smalti e maioliche ma anche come pigmento da utilizzarsi in pittura, gli studiosi si sono dedicati alla riproduzione sperimentale o teorica⁹⁰ del prodotto. Le verifiche hanno posto particolare attenzione all'identificazione della corretta composizione chimica dei reagenti utili per ottenere l'antimoniato di piombo poiché, i ricettari e i testi specifici sull'argomento, forniscono indicazioni varie ed eterogenee in proposito.

In generale, per la preparazione dell'antimoniato di piombo (tabella 5) occorre provvedere alla calcinazione di una miscela contenente un composto dell'antimonio, uno del piombo oltre ad altri ingredienti di varia natura che sono risultati vari negli anni e aventi principalmente funzione di fondenti.

Una delle prime testimonianze in merito alla preparazione dell'antimoniato di piombo è quella di Karl Brunner che, nel 1836-37 (Brunner K., 1837), propone la produzione dell'antimoniato di piombo (tabella 14) definendone in maniera accurata le tecnologie di processo e la funzione, nella sintesi, dei reagenti proposti. Brunner consiglia di miscelare il nitrato piombo $Pb(NO_3)_2$, il tartrato di potassio antimonile $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ ed cloruro di sodio $NaCl$ ⁹¹ per sottoporli a riscaldamento, per circa due ore, ad una temperatura di 810°C. Trascorso il tempo necessario, il composto è fatto raffreddare e, dopo averlo ammorbidito con dell'acqua, si provvede ad opportuna macinazione fino ad ottenere un prodotto polverulento.

⁹⁰ Oltre alla riproduzione sperimentale di laboratorio, alcuni autori descrivono le modalità di preparazione teoriche dell'antimoniato di piombo o giallo di Napoli proponendo deduzioni di carattere stechiometrico. Nell'ambito della presentazione dei risultati ottenuti dall'applicazione di tecniche di indagine, riportano i dati ottenuti dalle analisi eseguite su campioni commerciali forniti per esempio dalla Windsor&Newton o Kremer (Wainwright I. M. et al, 1986; Clark et al, 1995).

⁹¹ Karl Brunner riferisce dell'importanza del cloruro di sodio nella miscela al fine di evitare una parziale riduzione a metalli dei reagenti ((Brunner K., 1837; Seccaroni C., 2006, pag. 310).

Tabella 14: modalità di preparazione dell'antimoniato di piombo o giallo di Napoli reperite nei principali testi di letteratura sull'argomento.				
	Quantità	Reagenti	Temperature	Tempi
Brunner K.,1837	1	Pb(NO ₃) ₂	810°C	2h
	2	K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ ·0,5 H ₂ O		
	3	NaCl		
Church A. H., 1901, O'Shea M.L. 1981	1 parte	Pb(NO ₃) ₂	600°C	2h e ½
	2 parti	K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆ ·0,5 H ₂ O		
	5 parti	NaCl		
Moretti C., Hreglich S., 1984	-	Pb, Pb ₃ O ₄	900°C	3 h
	-	Sb, Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ S ₃		
Wainwright I. N. M. et al, 1986	3 parti	PbO	950-1000°C	5h
	1 parte	Sb ₂ O ₃		
Sakellariou K. et al., 2004	3 parti	PbO	800°C, 950°C, 1100°C	5 h
	1 parte	Sb ₂ O ₃		
Dick J. et al., 2005	5	PbO	650-1100°C	24h
	3	Sb, Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ S ₃		
	1	NaCl		
Hradil D. et al, 2007	1 mol	Pb ₃ O ₄	700-1000°C	4-10h
	1 mol	Sb ₂ O ₃		
	10%	NaCl		
	0.5 mol	K ₂ CO ₃		

Partendo dagli stessi reagenti proposti da K. Brunner e sulla base delle indicazioni di A. H. Church (Church A. H., 1901), intorno al 1980 M. L. O'Shea (tabella 14) fornisce utili indicazioni per la preparazione dell'antimoniato di piombo e descrive i risultati di alcune analisi eseguite sui campioni sperimentali. Lo studioso produce il composto miscelando una parte di tartrato di potassio antimonile, due parti di nitrato di piombo e cinque parti di cloruro di sodio anziché le tre previste da Brunner. Il tutto si sottopone a riscaldamento per circa due ore e mezza a 600° C. Il composto ottenuto, esaminato mediante fluorescenza X, spettrometria ad assorbimento atomico, analisi ad attivazione di neutroni e diffrazione a Raggi X, risultava prodotto da 61,4% di piombo ed il 22,4% di antimonio in un rapporto molare Sb/Pb pari a 0,36 (O'Shea M.L, 1981; Wainwright I. M. et al, 1986, pp. 228).

La più recente letteratura sull'argomento, come è possibile osservare dalla tabella 14, abbandona l'impiego del tartrato di potassio antimonile, concentrando le proposte di produzione dell'antimoniato di piombo partendo da ossidi, solfuri e metalli di piombo e antimonio.

Nel 1984 Cesare Moretti e Sandro Hreglic (tabella 5) propongono la preparazione del giallo di Napoli dalla combinazione di minio, solfuro ed ossido di antimonio oltre che dai metalli puri. I risultati ottenuti dalle sperimentazioni hanno condotto gli studiosi ad osservare che, partendo da minio e solfuro di antimonio, si raggiunge la formazione di un prodotto eterogeneo di colore giallo tenue con agglomerati di colore più scuro, probabilmente derivanti dalla riduzione del piombo da parte del solfuro. Impiegando i metalli puri si ottiene un prodotto duro e scarsamente uniforme in cui l'antimonio tende ad evaporare durante la fusione. Ad un prodotto omogeneo e dal colore giallo-arancio si perviene combinando 54,9 g di minio e 37,9 g ossido di antimonio (Moretti C. e Reglich S., 1984, pag. 85-86). Il dato è confermato da J. Dick (tabella 14) che, in aggiunta, suggerisce come quantità superiori al 95% del prodotto finale di antimoniato di piombo si possano ottenere dalla calcinazione a circa 750°C, di ossido di piombo PbO ed ossido di antimonio Sb₂O₃, in presenza di cloruro di sodio NaCl (Dick J. et al., 2005) nelle quantità indicate in tabella 5.

Le sperimentazioni eseguite da David Hradil ed il suo gruppo di lavoro (Hradil D. et al., 2007) oltre a confermare quanto dedotto da J. Dick, suggeriscono che impiegando il carbonato di potassio K₂CO₃ (tabella 14) come fondente, si ottiene un prodotto peggiore per colore e caratteristiche rispetto a quello ricavato aggiungendo cloruro di sodio (NaCl). Inoltre, sottoponendo a fusione tra 700° e 900°C solo minio ed ossido di antimonio, si perviene ad un prodotto eterogeneo.

Le verifiche condotte da Hradil et al (tabella 14) hanno dimostrato che, oltre i 900°C, si ottiene una miscela dal colore bruno caratterizzata dalla presenza dell'antimoniato di piombo ortorombico Pb₂Sb₂O₇ ma anche da altre fasi identificate in Pb_{3+x}Sb₂O_{8+x} e PbSb₂O₆. Solo aumentando la temperatura fino a 1000°C si potrebbe raggiungere una completa reazione tra i materiali di partenza anche se la condizione ottimale sembrerebbe essere rappresentata da una seconda fusione del prodotto a circa 900°C.

I numerosi studi finalizzati all'identificazione dei giusti reagenti da utilizzare per ottenere l'antimoniato di piombo artificiale sono stati dettati soprattutto dalla mancanza di notizie sicure in merito al materiale a base di antimonio impiegato nel passato. Ciò che sembra certo è che il minerale di antimonio più diffuso in natura è il trisolfuro di antimonio (Sb₂S₃) noto come stibina o antimonite. In alcuni casi si ipotizza che la stibina venisse preventivamente

scaldata in presenza di aria e trasformata in ossido di antimonio (Turner W. E. S. e Rooksby H. P., 1959; Bimson M. e Freestone I. C. nel 1983 e Moretti C. e Reglich S., 2004). In particolare dall'analisi delle ricette di alcuni manoscritti del XIX secolo Moretti C. e Reglich S. identificano la tecnica di ossidazione del solfuro di antimonio nella descrizione delle modalità di preparazione dell'arrostitimento del "corpo bruciato" aggiunto ad altre materie prime (come per esempio: carbonato di sodio e di potassio, cloruro di sodio, nitrato e tartrato di potassio) aventi funzione di fondenti ed affinanti⁹² (Moretti C., 1982, pag. 70; Moretti C. e Reglich S., 2005, pag. 20). Le ricette, come descritto al capitolo precedente, suggeriscono l'esecuzione delle operazioni all'aria aperta ed in conche metalliche; la reazione sarebbe innescata dal contatto della miscela con una fiamma viva e favorita dalla presenza di un nitrato, per poi proseguire per autocombustione fino a completa ossidazione del solfuro (Moretti C. e Reglich S., 2005, pag. 20).

Relativamente alle temperature a cui sottoporre i reagenti per ottenere l'antimoniato di piombo, è evidente dall'osservazione dei dati in tabella 5, che gli autori prevedano valori compresi tra 600° e 1000°C. Come per i gialli di piombo e stagno, anche nel caso dell'Antimoniato di Piombo, le sfumature ed il colore dipendono dalla temperatura a cui esso è sottoposto durante la produzione.

Il primo a fornire indicazioni circa la funzione della temperatura di reazione è stato Karl Brunner. Egli dimostra che variando le condizioni termiche, il prodotto finale può assumere diverse sfumature di colore. In particolare, la tinta può tendere ad un giallo limone se il composto è sottoposto ad alte temperature; si avvicinava all'arancio, invece, se la temperatura rimane al di sotto del punto di fusione del cloruro di sodio (Brunner K., 1837).

Uno studio più sistematico della temperatura e dei tempi di fusione, è stato eseguito nel 2004 da K. Sakellariou et al. Le sperimentazioni messe in atto (tabella 5) hanno dimostrato come: a 800°C per 5 ore si ottiene un prodotto dal colore rosso scuro in cui i prodotti iniziali non sembrano completamente reagiti; a 950° e 1100°C per 5 ore si perviene ad un composto aranciato; a 950°C, ma per 8 ore, si consegue un colore più brillante. Le diverse tonalità ottenute dalle fusioni a tempi e temperature diverse, suggeriscono che per tempi più brevi di cottura si può avere una maggiore presenza di ossidi liberi. In conclusione le reazioni possono giungere a completamento nel range 800-1100°C dosando opportunamente la variabile tempo.

⁹²I reagenti aggiunti a quelli a base di piombo e antimonio per ottenere l'antimoniato di piombo sono menzionati nelle fonti con denominazioni eterogenee. Per un approfondimento si veda il capitolo precedente.

2.1.2.2. Caratteristiche strutturali

Relativamente alla formula chimica dell'antimoniato di piombo, dati di letteratura ci forniscono diverse proposte. Tra le più frequenti troviamo $Pb_3(SbO_4)$ indicata da Rose F. nel 1916 in cui troviamo un rapporto di massa Sb/Pb uguale a 0.39. Si puntualizza, inoltre, che il rapporto Sb/Pb del composto ottenuto seguendo le indicazioni delle antiche ricette è compreso nel range 0.18 – 1.33 e nel processo di sintesi, per sublimazione o dissoluzione, una parte dell'antimonio potrebbe andare persa (Rose F., 1916).

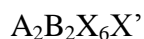
La seconda formula più citata è quella che si esprime con $Pb(SbO_3)_2$ (Koning R., 1956) anche se prevede un rapporto Sb/Pb pari a 1.18 (Wainwright I. M. et al, 1986).

Altre formule proposte per il giallo di Napoli sono: $Pb_8(SbO_4)$, $Pb(SbO_4)$, e $PbSb_2O_4$ (Wainwright I. M. et al, 1986, pag. 228).

Una corretta formula teorica, definita sulla base delle indagini XRD eseguite sui casi reali precedentemente citati e dal confronto con la bindheimite, basandosi sulla stechiometria approssimativa $A_xB_yO_z$ (con $x \cong 2$, $y \cong 2$, $z \cong 7$, Dik J. et al., 2005, pag. 601) potrebbe essere $Pb_2Sb_2O_7$ con rapporto Sb/Pb pari a 0.59 (Wainwright I. M. et al, 1986; Clark R.J.H., 1995)

La struttura dell'antimoniato di piombo sintetico, che rappresenta l'analogo anidro isostrutturale della bindheimite, è leggermente deformata dalla forma cubica e mostra una simmetria romboedrica esagonale. Questa struttura è strettamente connessa a quella cubica tipo pirocloro, e deriva da una relativa piccola estensione di uno dei tre assi trigonali (Rooksby, 1964, pag. 20). Dati sperimentali hanno dimostrato che, quando altri ingredienti vengono incorporati nel composto, la struttura della sostanza pura potrebbe scomparire e diventare cubica. Per esempio, aggiungendo ossido di potassio si raggiungerebbe la composizione $KPbSb_2O_{6.5}$ provocando un cambio della struttura. Un caso analogo potrebbe verificarsi nel giallo di Napoli prodotto dal riscaldamento della miscela di nitrato di piombo e tartaro emetico (tartrato di antimonio e potassio). Un'ulteriore modifica della struttura di $Pb_2Sb_2O_7$ avviene per conto dello stagno, preferibilmente associato al piombo nella forma di $PbSnO_3$, che produce un composto cubico tipo pirocloro dilatando le dimensioni del reticolo cristallino (Turner, W.E.S., Rooksby, H.P., 1959, pag. VIII/23).

L'antimoniato di Piombo, nella forma cristallina tipo pirocloro, a differenza del giallo di piombo e stagno tipo II, appare completo e rappresentato dalla struttura generica del pirocloro (Clark R.J.H et al, 1995, pag. 2579).



dove:

A = Pb,

B = Sb,

X = X' = O

Le particelle dell'antimoniato di piombo, al microscopio ottico, mostrano moderati rilievi e sono dotate di un'anomala birifrangenza. Ad ingrandimenti superiori a 1000x si osservano delle estinzioni ondulatorie delle particelle. Molto spesso le particelle appaiono agglomerate a formare dei fusi e si distinguono dei piccoli aghi. Quando le particelle sono finemente macinate ed hanno dimensioni $\leq 1\mu\text{m}$, appaiono di un colore giallo verdognolo soprattutto nei contorni a polarizzatori paralleli (figura 3); conservano, invece, un giallo pallido ai bordi se osservati a polarizzatori incrociati (figura 4) (Wainwright I. M. et al, 1986, pp. 235-236).

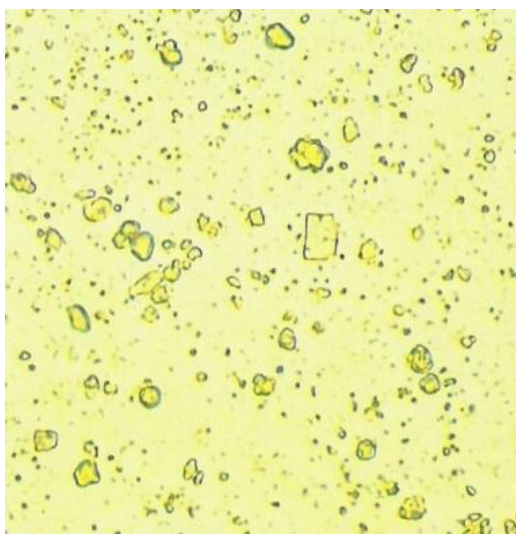


Figura 3: antimoniato di piombo visto al microscopio ottico mineralogico, NP, ingrandimento 1000x (campione 551 101, da Von Imhoff, Svizzera). Immagine tratta da Wainwright I. M., et al., 1986

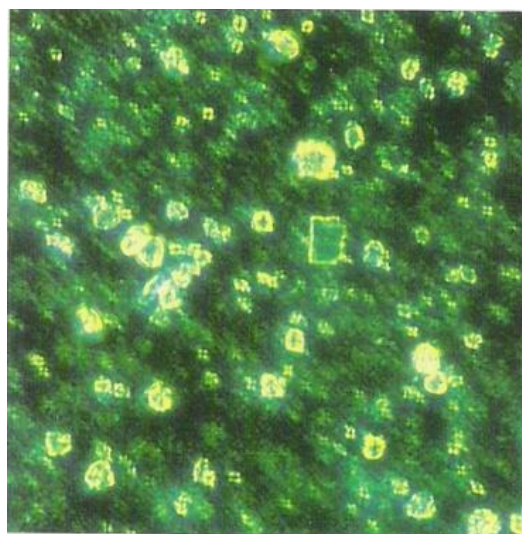


Figura 4: antimoniato di piombo visto al microscopio ottico mineralogico, NX, ingrandimento 1000x (campione 551 101, da Von Imhoff, Svizzera). Immagine tratta da Wainwright I. M., et al., 1986

L'antimoniato di piombo è l'unico pigmento inorganico ad essere isotropico e ad avere anche un alto indice di rifrazione che varia da 2.0 a 2.28 (Gettens R. J. e Stout G. L., 1966, pag. 29a).

Il pigmento, inoltre, appare debolmente fluorescente. Assume colorazione bianco-blu se illuminato da luce ultravioletta (365 nm), gialla se esposto a luce blu-violetta (McCrone W. C. e Delly J. G., 1973, pag. 868)

Al microscopio elettronico a scansione (SEM) si riconoscono piani pseudo-esagonali che molto frequentemente si trovano arrotondati (McCrone W. C. e Delly J. G., 1973, pag. 735).

In campioni sperimentali⁹³ sono stati identificati piano ottaedrici distorti. Campioni di antimoniato di piombo commerciale della Windsor & Newton mostrano un insieme di aghi che aumentano partendo dal centro. Questo caratteristico aspetto morfologico potrebbe essere legato alla presenza di un'altra fase dell'antimoniato di piombo data dalla formula chimica $PbSb_2O_6$ appartenente al sistema esagonale (Wainwright I. N. M., 1986, pag. 237).

L'analisi micro-Raman dell'antimoniato di piombo riconosce le bande caratteristiche del composto a circa 143(vs), 286(s), 341(s), 386 br(w), 463(m) cm^{-1} (Kühn H., 1993; Clark R.J.H. et al, 1995; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Kock D. e DE Waal D., 2008). Le ricerche effettuate da Sakellariou K. et al., allo scopo di definire l'importanza della temperatura nella produzione del giallo di Napoli, hanno dimostrato che il valore della banda corrispondente allo stretching del reticolo Pb-O subisce una diminuzione con l'aumentare della temperatura (Sakellariou K. et al, 2004). In linea di massima il riferimento numerico è compreso tra 143 e 124 cm^{-1} .

Il Giallo di Napoli si trova nelle designazioni standard del colore con gli attributi: brillante, chiaro, moderato, pallido e grigio (Clark et al., 1995). Una sua caratterizzazione relativa ai parametri Munsell, lo collocherebbero nei pressi di un giallo brillante avente *Hue*: 5Y; *Value/Chroma* 9/8; 8/5; 8,5/10 e 8,5/12 (Wainwright I. N. M. et al, 1986, pag. 226). I parametri colorimetrici del sistema CIE1976 (Sakellariou K. et al, 2004), in funzione della variazione della temperatura si possono riassumere come segue:

Tabella 15: parametri colorimetrici relativi all'antimoniato di piombo ottenuto a temperature di fusione diverse			
condizioni sperimentali	L*	a*	b*
800°C, 5 h	48.19	9.38	18.20
950°C, 5 h	61.11	15.75	45.52
950°C, 8 h	59.50	16.19	44.17
1100°C, 5 h	54.49	18.06	39.75

⁹³ ottenuti dalla calcinazione di 3 parti di ossido di piombo (PbO) e 1 parte di ossido di antimonio Sb_2O_3 , sottoposti a riscaldamento a 950-1000°C per 5 ore (Wainwright I. N. M. et al, 1986, pag. 236)

2.1.2.3. Proprietà dell'antimoniato di piombo o giallo di Napoli.

Il giallo di Napoli si caratterizza per un alto indice di rifrazione, pertanto il suo potere coprente può essere considerato buono. Il pigmento è piuttosto stabile a luce, temperatura ed umidità meno nei confronti della calce (Wainwright I. N. M. et al, 1986, pag. 237).

Nel 1764 Dossie (Dossie R., 1764, pp. 98-99) ha formulato l'ipotesi che il giallo di Napoli potrebbe subire delle alterazioni di colore a contatto con il ferro. In questo caso sarebbe possibile la formazione di cloruri di ferro o altri composti che andrebbero ad alterare il giallo in grigio o verdastro. Per tale ragione si consigliava di non applicare il pigmento con spatole o coltelli di acciaio (Wainwright I. N. M., 1986; Blockx J., 1926, pp. 74-75). Le ricerche del XX secolo avanzate da Church A. H (Church A. H, 1901, pp. 158-159) e Doerner (Doerner M., 1962, pp. 62-63) pur ammettendo l'alterazione dell'Antimoniato di Piombo, non identificano nessuna forma contenente Ferro (nei suoi ossidi o idrati: rosso brillante o cocciniglia; o nelle sue combinazioni più complesse come nel caso del Blu di Prussia) in grado di provocare una perdita di brillantezza del suo colore originale.

La tendenza a scurirsi e a diventare opaco a contatto con l'atmosfera, per la presenza di idrogeno solfuro (o meglio acido solfidrico H_2S), porta il pigmento ad essere considerato più adatto alla tecnica ad olio ed alla miniatura e meno all'acquerello (Wainwright I. N. M., 1986). Ciò giustificherebbe la perdita di popolarità del giallo di Napoli nel tardo XIX secolo, quando era proprio quest'ultima ad essere più diffusa tra gli artisti.

Resistente agli alcali ed insolubile in solventi organici è compatibile con tutti i pigmenti eccetto il giallo di bario nella tecnica a fresco e con tutti i media tranne quelli contenenti acidi. Si altera in acidi e basi ed è parzialmente solubile negli stessi.

A causa della sua grande durezza, il pigmento è difficile da macinare. La macinazione può essere aiutata con l'aggiunta di qualche goccia di medium, ma non deve essere troppo perfetta altrimenti la polvere potrebbe diventare pesante e terrosa nella consistenza.

L'Antimoniato di Piombo è tossico in casi di prolungata ingestione o inalamento. E' meno pericoloso a contatto con la pelle.

2.1.3. IL GIALLO DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO.

2.1.3.1. L'evoluzione storica della caratterizzazione chimico-fisica.

Le prime notizie di una riscoperta di un giallo a base di piombo, stagno e antimONIO risalgono al 1959 quando W. E. S. Turner e H. P. Rooksby (Turner W. E. S. e Rooksby H. P., 1959) identificano un composto contenente antimoniato di piombo ($Pb_2Sb_2O_7$) e stannato di piombo ($Pb_2Sn_2O_6$), nel vetro di una tessera di un mosaico dell'XI sec. appartenente alla chiesa

bizantina di Novgorod⁹⁴ e nel frammento di un collo di bottiglia smaltato del XIV sec. proveniente dalla Siria⁹⁵.

Per avere una corretta identificazione di un giallo di piombo, Stagno e Antimonio, occorrerà aspettare il 1998 quando Ashok Roy e Barbara H. Berrie (Roy A., Berrie B.H, 1998) ne rivelano l'identificazione⁹⁶ sull'*Annunciazione* di Poussin (National Gallery di Londra), mediante microanalizzatori spettrali a laser (LMA) e diffrazione dei raggi X. Approfondimenti analitici contestuali, eseguiti su altri dipinti conservati alla National Gallery di Londra e di Washington, hanno consentito il riconoscimento del composto a base di piombo, stagno e antimonio su dipinti di Orazio Gentileschi, Lanfranco, Pietro da Cortona, Salvator Rosa, Claude e Sassoferrato (Roy A., Berrie B.H, 1998).

Il pigmento in esame, così come lo stannato di piombo tipo II ed il giallo di Napoli, deriva dall'arte vetraria ed in particolare dalla produzione delle *anime* che, nella fattispecie, si concretizzano in un composto caratterizzato dalla presenza di ossido di piombo, biossido di stagno e/o ossido di antimonio. Per la prima volta i riferimenti al *giallolino* in questi termini si individuano nel ricettario Darduin (1644) e rimangono una costante nei quaderni muranesi del XVIII e XIX secolo (Moretti C. e Hreglic S., 2005, pag. 22). In generale, i testi manoscritti riportano come le anime si possano ottenere dalla contemporanea precipitazione nel composto, dei reagenti a base di piombo, stagno e antimonio, con la conseguente formazione di una soluzione solida di stannato di piombo ($Pb_2Sn_2O_6$) nell'antimoniato di piombo, che ne modifica ed aumenta l'effetto opacizzante (Moretti C., 1982, pag. 74). Come descritto precedentemente a proposito del Giallo di Napoli, anche per la preparazione del prodotto a base di piombo, stagno ed antimonio, si prevedeva una prima fase di "arrostimento" di una miscela di solfuro di antimonio, minio, calcina di piombo e stagno e talvolta ossidi di ferro e zinco⁹⁷ finalizzata a ridurre il solfuro di antimonio in ossido. La fase successiva era invece rappresentata da una seconda fusione del prodotto ottenuto con l'aggiunta di silice e minio (Moretti C. e Reglich S., 2005, pag. 22).

Sulla base delle indicazioni fornite dai ricettari e manoscritti appartenenti alla tradizione vetraria, nella recente letteratura si trovano suggerimenti per la preparazione del composto a base di piombo, stagno e antimonio (tabella 16).

⁹⁴ Il frammento è stato concesso dal Prof. M. A. Besborodow del Istituto Politecnico della bielorusso di Minsk.

⁹⁵ Il campione è stato preso in prestito dal Victoria and Albert Museum di Londra ed è contrassegnato dal numero di inventario 825-1935.

⁹⁶ La scoperta del pigmento sull'opera di Poussin risale al 1978. La pubblicazione è postuma poiché gli autori, prima di rendere nota la notizia, desideravano svolgere ulteriori indagini di conferma su opere contemporanee e di altri artisti.

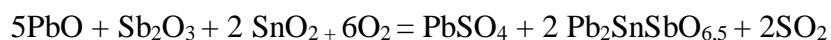
⁹⁷ Questi ultimi due ingredienti si trovano nelle ricette con la denominazione di *crocco* e *tutia* come descritto al capitolo precedente.

Tabella 16: modalità di preparazione del giallo di piombo, stagno e antimonio reperite nei principali testi di letteratura sull'argomento.				
	Quantità	Reagenti	Temperature	Tempi
Cascales C. et al, 1986	2 mol	PbO	680-1000° C	3h
	1 mol	SnO ₂		
	1 mol	Sb ₂ O ₃		
Hradil D. et al, 2007	2 mol	Pb ₃ O ₄	800-900°C	
	1.5 mol	Sb ₂ O ₃		
	0.5 mol	SnO ₂		
	10%	NaCl		
	2.2 mol	PbCO ₃	800-900°C	
	1 mol	Sb ₂ O ₃		
	1 mol	SnO ₂		

Cascales e suoi collaboratori (tabella 16), partendo dall'analisi di un pigmento a base di piombo, stagno e antimonio, affermano che la migliore qualità di Pb₂SnSbO_{6,5} poteva essere ottenuta quando gli ossidi base (PbO, SnO₂, Sb₂O₃) si trovano in proporzione molare Pb: Sn: Sb = 2: 1: 1 e la fusione avviene per tre ore a 925°C. La valutazione dei prodotti finali ottenuti dalla ripetizione delle prove per fini statistici, ha consentito di osservare in qualche campione la presenza di ossido di stagno libero. Impiegando un rapporto molare pari a Sn: Sb= 1: 2, si producono, in aggiunta all'ossido ternario, notevoli quantità della fase PbSb₂O₆. Allo stesso modo, sottoponendo a fusione Sn: Sb= 3: 4, oltre alle tracce di PbSb₂O₆, si rileva anche ossido di stagno SnO₂, la cui presenza è riconducibile alla reazione incompleta dei materiali di partenza (Cascales C. et al, 1986; Roy A., Berrie B.H, 1998; Sandalinas C. et al. 2006).

Le più recenti sperimentazioni eseguite da Hradil D. et al (tabella 16) rivolgono l'attenzione alla precisa definizione del composto a base di antimonio da impiegare come reagente per ottenere un pigmento a base di piombo, stagno e antimonio dalle caratteristiche simili al prodotto identificato sulle opere d'arte. In particolare gli studiosi, in seguito all'osservazione dei prodotti ottenuti dalle diverse fasi sperimentali, affermano che partendo dal solfuro di antimonio (Sb₂O₃) non è necessario aggiungere il cloruro di sodio come fondente tra i reagenti. È necessario, però, prevedere un leggero eccesso di piombo utile a compensare lo sviluppo di una reazione secondaria, nella quale l'ossido di piombo tende a trasformarsi in solfuro. Di contro, un eccesso di piombo tende a lasciare non reagito dell'ossido di stagno SnO₂, che in presenza di antimonio non consumato, può dare origine alla formazione della fase PbSb₂O₆ (Hradil D. et al., 2007, pag. 381). Si riporta di seguito un esempio di reazione

chimica (Hradlil D. et al., 2007, pag. 381) che conduce alla formazione di un buon giallo a base di piombo, stagno e antimonio:



A 850°C si può trovare la presenza di anglesite PbSO_4 , a 900°C è invece possibile l'identificazione di lanarkite ($\text{Pb}_2(\text{O})\text{SO}_4$) (Hradlil D. et al., 2007, pag. 381).

Relativamente al parametro della temperatura, i valori a cui vengono sottoposti i composti è molto importante poiché al di sotto di 700°C non si ottiene una buona resa di colore, oltre i 1000° C, invece, si rischia di ottenere gli ossidi di partenza poiché il composto non è più stabile.

2.1.3.2. Caratteristiche strutturali e proprietà.

A. Roy e B. H. Berrie (Roy A., Berrie B.H, 1998), concordi con le ipotesi avanzate da C. Cascales ed i suoi collaboratori (Cascales C., Alonso J.A., Rasines I., 1986), propongono per il pigmento giallo a base di piombo, stagno e antimonio la formula chimica: $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$. Il composto mostra una struttura cristallina cubica tipo pirocoloro identificata nel file JCPDS 39-0928.

Al microscopio le particelle dell'ossido di piombo, stagno e antimonio mostrano una colorazione giallo brillante dalle tonalità più calde rispetto alle altre tipologie di pigmenti a base di piombo descritte. Morfologicamente i cristalli sono caratterizzati dalla presenza di fratture superficiali e dimensioni comprese tra 10 e 40 μm (Roy A., Berrie B.H, 1998, pag. 162-163).

Osservando il campioni al microscopio elettronico a scansione, ad elettroni retro diffusi, l'ossido di piombo, stagno e antimonio appare sospeso in una matrice vetrosa contenente piombo e silice (Roy A., Berrie B.H, 1998, pag. 163; Santamaria U. et al., 2000, pag. 40).

La spettroscopia Raman consente di riconoscere le bande fondamentali nel composto a 137(vs), 298 br (m), 336(s), 368 br (wm), 451 br (m), 477 br (m), 507(m), 774br (w) cm^{-1} (Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Sandalinas C. et al. 2006).

Le caratteristiche cromatiche del giallo di piombo, stagno e antimonio, si possono riassumere nei parametri colorimetrici del sistema CIE1976 come segue:

Tabella 17: parametri colorimetrici per il giallo di piombo, stagno ed antimonio			
condizioni sperimentali	L*	a*	b*
800°-900°C	85-89	02-set	55-64

Le caratteristiche strutturali del giallo a base di piombo, stagno e antimonio lo accomunano al giallo di piombo e stagno tipo II oltre che al giallo di Napoli. Come già descritto per questi ultimi, anche l'ossido ternario si caratterizza per un elevato indice di rifrazione, un buon potere coprente, ottima stabilità a luce, temperatura ed umidità.

È stato impiegato in dipinti murali realizzati mediante tecnica a fresco e a secco, su tele e supporto cartaceo. Lo si trova frequentemente in miscela con altri pigmenti allo scopo di fornire alle tonalità dell'arancio, del bruno e del verde una più ampia gamma di sfumature (Santamaria U. et al., 2000).

2.2. PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE: FASE SPERIMENTALE DI LABORATORIO.

Introduzione

La sperimentazione improntata sulla riproduzione delle indicazioni contenute in alcuni dei ricettari e dei trattati descritti al capitolo precedente, è stata realizzata allo scopo di produrre degli standard da utilizzare nello studio di campioni provenienti da manufatti di interesse storico-artistico. La necessità di ricavare dei campioni sperimentali dai criteri indicati nelle fonti, è dettata altresì dall'esigenza di comprendere i processi che hanno condotto alla comparsa delle diverse forme di *giallolino* sulle tavolozze degli artisti. La letteratura sull'argomento, pur proponendo indicazioni utili alla manifattura dei gialli di piombo e stagno, dell'antimoniato di piombo, e del giallo di piombo stagno e antimonio traslascia le indicazioni contenute nelle numerose ricette che ne descrivono le tecnologie di processo.

Una prima fase sperimentale è stata improntata sulla preparazione dei gialli di piombo, stagno e antimonio combinando ossidi di piombo (litargirio, PbO , e minio, Pb_2O_3), stagno e antimonio in proporzioni scaturite dalla stechiometria dei diversi pigmenti (Pb_2SnO_4 , $PbSnO_3$, $Pb_2Sb_2O_7$, $Pb_2SnSbO_{6,5}$). Alcune delle condizioni sperimentali utili alla formazione dei composti sono state dedotte dalle conoscenze scientifiche acquisite nel corso degli anni e da dati di letteratura (Khun H., 1968, Moretti C. Hrelich S., 1984, Wainwright I. M. et al, 1986, Cascales et al., 1986, Clark R.J.H. et al, 1995). Dalla lettura delle ricette, infatti, non è sempre possibile ricavare tutti i dati utili alla preparazione dei gialli di piombo, stagno e antimonio: i reagenti non sono esplicitati con chiarezza (resta ancora poco chiaro il ruolo di alcuni ingredienti, tra cui: *feccia o feccia di vino, tuccia o tutia, sale comune*), il tempo di fusione non è sempre specificato e le temperature non sono mai indicate. Gli ultimi due parametri risultano di rilevante importanza poiché questi pigmenti subiscono variazioni della tinta verso tonalità giallo limone o aranciate in funzione della temperatura a cui avviene la reazione

chimica. Anche il mezzo in cui far avvenire la sintesi dei reagenti ha la sua importanza affinché si ottenga un prodotto polverulento da emulsionare con il legante.

I gialli di piombo, stagno e antimonio sono stati prodotti partendo dalla combinazione di ossidi puri (PbO , Pb_3O_4 , SnO_2 , Sb_2O_3 and SiO_2 ; tutti acquistati dalla ditta Acros). I reagenti, pestati in mortai d'agata, sono stati sottoposti a cottura in muffola (nella quale sono stati inseriti a temperatura ambiente) all'interno di crogioli di porcellana o su terracotta, a temperature comprese tra 670 e 925 °C e per tempi variabili da 3 a 5 ore. A seguito della fusione, i preparati sono stati fatti raffreddare gradualmente in muffola per almeno 12 ore fino al raggiungimento della temperatura ambiente. Tutti i campioni sono identificati da una sigla composta da lettere e numeri.

Allo scopo di riconoscere i composti chimici corrispondenti a ciascuna tipologia di giallo di piombo, stagno e antimonio, le polveri ottenute dalla sperimentazione sono state caratterizzate mediante tecniche di indagine micro-invasive quali DTA (analisi termica differenziale), SEM-EDS (microscopio elettronico a scansione con sonda EDS-IRS per l'analisi elementare), XRD (diffrazione a raggi X), e non distruttive ovvero spettro colorimetria di riflettanza, XRF (fluorescenza X) e spettroscopia micro-Raman. Le specifiche tecniche e le condizioni sperimentali sono indicate in allegato 1.

L'elaborazione dei dati ottenuti dalle diverse tecniche di indagine applicate ai campioni sperimentali di questa prima fase, ha consentito di individuare i composti chimici corrispondenti ai gialli di piombo e stagno tipo I (Pb_2SnO_4) e tipo II (PbSnO_3 o $\text{PbSn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_3$), all'antimoniato di piombo ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) ed al giallo di piombo stagno e antimonio ($\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$). Dai migliori pigmenti ottenuti dalla prima fase sperimentale, sono stati prodotti film pittorici su diversi supporti ed in emulsione con i leganti più utilizzati nell'ambito della produzione artistica dei secoli XV-XVIII. In particolare, per riprodurre le tecniche artistiche nelle quali il *giallolino* nelle sue diverse forme chimiche è stato impiegato, si è provveduto ad applicare i campioni sperimentali su intonaco (polvere di marmo e grassello), gesso e colla (gesso di Bologna e colla di coniglio su legno), e tela in emulsione con:

- Colla di coniglio
- Olio di lino cotto
- Tuorlo d'uovo (su gesso e colla e su tela)

Su intonaco è stato realizzato uno strato ad affresco.

Le stesure sono state sottoposte a spettro colorimetria di riflettanza e fotografia IR falso colore allo scopo di caratterizzarne le proprietà cromatiche ma anche di riscontrare una loro

differenziazione mediante tecniche di indagine portatili, non distruttive, poco costose e facilmente applicabili alle opere d'arte.

I risultati ottenuti dalla prima fase di sperimentazione hanno consentito la definizione di reagenti, tempi, temperature, contenitore nel quale riporre i materiali per la reazione, contribuendo a fornire i dati mancanti alle ricette. Si tratta di informazioni di basilare importanza per la realizzazione della seconda fase sperimentale caratterizzata dalla riproduzione di alcuni dei precetti indicati nelle fonti per la preparazione del *giallolino*. In particolare si è provveduto ad eseguire i dettami delle ricette 272 e 273 del Manoscritto Bolognese (Merrifield M. P., 1849, 1967), alcune delle indicazioni per la preparazione delle *calcine di piombo e stagno* contenute nel trattato di Cipriano Piccolpasso (Piccolpasso C., 1974, pag. 22), nel Manoscritto di Danzica (Moretti C., et al, 2004, pp. 92) e in ricettari del XVIII-XIX secolo (Moretti Hreglich, 1984 pp.18-19). Infine, per la preparazione dell'antimoniato di piombo sono state riprodotte alcune prescrizioni dei trattati di Piccolpasso (Piccolpasso C., 1974, pp. 20, 23-24, 31), Passeri (Passeri G.B., 1838, pp. 93-94) e del Manoscritto di Valerio Mariani da Pesaro (Buzzegoli E. et al., 2000; Dick J. et al., 2005).

Relativamente ai composti a base di piombo, stagno ed antimonio, l'analisi delle ricette descritte al capitolo precedente, ha consentito di appurare che la loro manifattura implica la presenza di reagenti eterogenei. Sono infatti contemplati *vetri di piombo e calcine di piombo e stagno* le cui modalità di preparazione sono molto molteplici, talvolta manchevoli e spesso realizzate grazie ad estro ed esperienza del maestro di bottega. Indubbiamente la varietà dei reagenti porta alla formazione di pigmenti gialli in cui le proporzioni di piombo, stagno ed antimonio subiscono modifiche in base agli ingredienti impiegati per la loro manifattura. Queste osservazioni ci hanno portato alla decisione di riprodurre solo una ricetta: la 123 (c.30r) *A far giallo in corpo d'un altra sorte de Antonio Miotti da Muran* del Manoscritto di Danzica (Moretti C. et al., pag.121). Tra gli ingredienti che essa prevede non è contemplato il *vetro di piombo* e in aggiunta, lo stesso ricettario descrive le modalità di produzione della *calcina di piombo e stagno*.

Per la realizzazione della seconda fase sperimentale oltre agli ossidi di piombo, stagno ed antimonio impiegati anche nella prima parte dello studio, sono stati adottati: piombo e stagno metallici (Aldrich, Sn 14509, Pb 209708-1Kg) come reagenti per il giallo di piombo e stagno tipo I e le calcine ottenute dai due elementi chimici. Il cloruro di sodio (NaCl, Acros) ed il tartaro emetico ($C_4H_4K_2O_6$, avuto in dono da una ditta produttrice di vini) sono stati invece coinvolti per la preparazione dell'antimoniato di piombo.

In alcuni casi, come suggerito dagli autori delle ricette (*in primis* Piccolpasso) i campioni sono stati sottoposti a doppia cottura.

Le polveri ottenute dalle fusioni sono state caratterizzate mediante SEM-EDS (microscopio elettronico a scansione con sonda EDS-IRS per l'analisi elementare), spettroscopia micro-Raman e colorimetria di riflettanza nelle stesse condizioni della prima parte della sperimentazione (allegato 1).

2.2.1. GIALLO DI PIOMBO E STAGNO TIPO I

Un prima fase di produzione del giallo di piombo e stagno tipo I è stata realizzata partendo dalle indicazioni della più recente letteratura sull'argomento (Kuhn H., 1968, Clark R.J.H. et al, 1995) e dalla quale sono state dedotte le informazioni riassunte in tabella 18. Il giallo di piombo e stagno tipo I è segnalato con la sigla PSA seguita da un numero progressivo che indica le diverse condizioni sperimentali applicate.

Tabella 18: ricette per la preparazione del giallo di piombo e stagno tipo I				
CAMPIONE	REAGENTI	QUANTITA'	MOL	CONDIZIONI SPERIMENTALI
PSA1	Pb ₃ O ₄ , SnO ₂	3.0g; 1.0g	Pb:Sn=2:1	t=670 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSA2	Pb ₃ O ₄ , SnO ₂	3.0g; 1.0g	Pb:Sn=2:1	t=800 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSA3	Pb ₃ O ₄ , SnO ₂	3:1 in volume	Pb:Sn=2.6:1	t=670 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSA4	Pb ₃ O ₄ , SnO ₂	3:1 in volume	Pb:Sn=2.6:1	t=800 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSA5	PbO, SnO ₂	3.0g; 1.0g	Pb:Sn=2:1	t=900 °C con 3h crogiolo di porcellana
PSA6	PbO, SnO ₂	3.0g; 1.0g	Pb:Sn=2:1	t=800 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSA7	PbO, SnO ₂	3.0g; 1.0g	Pb:Sn=2:1	t=670 °C con 5h crogiolo di porcellana

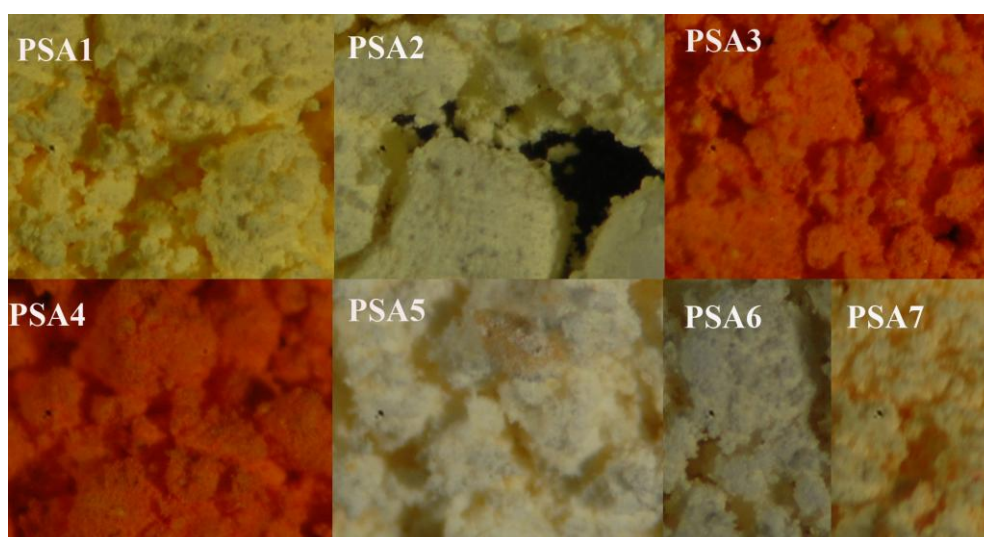


Figura 5: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

I preparati sperimentali si mostrano in forma di polveri caratterizzate da diverse sfumature di giallo ed arancio (figura 5). In particolare i campioni PSA1, PSA2, PSA5, PSA6 e PSA7 si mostrano in diverse tonalità di giallo; PSA3 e PSA4, invece, sono caratterizzati da un colore più aranciato.

2.2.1.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.

Allo scopo di studiare i rapporti stechiometrici e l'effettiva formazione del composto Pb_2SnO_4 nei campioni PSA1-7, sono state condotte sulle polveri analisi SEM-EDS, XRF, XRD e micro-Raman. I dati principali ottenuti per ciascuna di esse sono riportati in tabella 19.

Tabella 19: Risultati delle analisi					
Campione	SEM-EDS* (conc. molare)	XRF (cps)	XRD d(Å) con I(100%)	Micro-Raman	Risultato
PSA1	Pb=9; Sn=1.6 Pb=3.5; Sn=1.5	Pb=4176; Sn=173	3.33	125 (w), 129(vs), 196 (m), 222(w), 272 (wm), 378 (w), 291 (w), 455 (wm), 542 (w) cm ⁻¹	Pb ₂ SnO ₄ , e altri composti
PSA2	Pb=2; Sn=1.1	Pb=3350; Sn=160	3.34	129(vs), 195 (m), 274 (wm), 291 (w), 455 (wm) cm ⁻¹	Pb ₂ SnO ₄
PSA3	Pb=3.1; Sn=0.6	Pb=4042; Sn=111	5.24	120 (s), 128(m), 153 (w), 196 (s), 271 (wm), 290 (wm), 333 (w), 378 (w), 452 (m), 524 (m), 548 (s), 614 (w) cm ⁻¹	Pb ₂ SnO ₄ , e ossidi di piombo
PSA4	Pb=3.5; Sn=0.5	Pb=4096; Sn=87	3.33	120(m), 128(s), 142 (vs), 195 (s), 289 (s), 339(w), 379(w), 455 (m), 524 (wm), 548 (s), cm ⁻¹	Pb ₂ SnO ₄ , e ossidi di piombo
PSA5	Pb=3.0; Sn=1.6	Pb=4010; Sn=181	3.33	128(vs), 195 (vs), 273 (w), 290 (w), 378(w), 456 (m), 524 (w) cm ⁻¹	Pb ₂ SnO ₄
PSA6	Pb=2.9; Sn=1.8	Pb=4066; Sn=172	3.30	128(vs), 195 (vs), 273 (w), 290 (w), 378(w), 456 (m), 524 (w) cm ⁻¹	Pb ₂ SnO ₄
PSA7	Pb=1.1; Sn=2.7 Pb=1.7; Sn=1.3 Pb=2.7; Sn=1.8 Pb=4.6; Sn=0.2	Pb=4296; Sn=202	3.30	-	Pb ₂ SnO ₄ , e ossidi di piombo

* In alcuni casi sono riportati i valori misurati in diversi punti del campione.

I risultati (tabella 19) ottenuti dall'applicazione di tecniche di indagine scientifica mirate alla caratterizzazione dei prodotti sperimentali evidenzia che non in tutti i campioni è stato conseguito il raggiungimento di un solo composto chimico.

La lettura dei risultati desunti mediante SEM-EDS permette di rilevare nei campioni, tranne PSA3 e PSA4, il corretto rapporto stechiometrico pari a Pb:Sn=2:1 di Pb_2SnO_4 , composto chimico nel quale si riconosce il giallo di piombo e stagno tipo I. In aggiunta in PSA1 e PSA7

l'eterogeneità dei due campioni è dimostrata dalla variabilità delle concentrazioni molari di piombo e stagno (tabella 19). Nel primo caso i valori relativi al piombo oscillano tra 9 e 3.5, nel secondo sono compresi tra 1.1 e 4.6. Quanto allo stagno mentre in PSA1 le concentrazioni molari si mostrano piuttosto omogenee (1.6), in PSA7 variano da valori di 0.2 a 2.7. La variabilità dei dati potrebbe essere causata dalla formazione di miscele o della non completa reazione tra i materiali coinvolti nel processo di fusione.

L'esecuzione di analisi in diffrazione dei raggi X (XRD) identifica la struttura cristallina corrispondente a Pb_2SnO_4 nei campioni PSA2, PSA5 e PSA6. Nei tre preparati, in accordo con il file JCPDS 24-0589, sono stati rilevati solo i principali valori di $d(\text{Å})$ a: 3.30, 2.80, 2.75 e 1.72.

In PSA1, PSA3, PSA4 e PSA7, oltre allo stannato di piombo ortorombico, la stessa tecnica rileva la presenza di minio (JCPDS 41-1494).

I conteggi per secondo del piombo registrati in fluorescenza X rientrano nell'ordine dei 4000, tranne in PSA2 in cui si registra 3350 e PSA7 dove invece si identifica 4296. In linea di massima, il rapporto Pb/Sn è compreso tra 20 e 24 tranne in PSA3 e PSA4 in cui si riconosce, rispettivamente, a 36 e 47.

In accordo con le altre tecniche di indagine applicate, la spettroscopia micro-Raman identifica le bande caratteristiche del giallo di piombo e stagno tipo I e del minio.

In particolare Pb_2SnO_4 , in accordo con dati di letteratura (Kühn H., 1993; Clarck R.J.H. et al, 1995; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004), è identificabile nelle bande Raman che si mostrano a 129(vs), 195 (m), 274 (wm), 291 (w) and 455 (wm) cm^{-1} (in figura 6 si mostra lo spettro di PSA2). Il picco molto intenso (vs) a 129 cm^{-1} è dovuto allo stretching del reticolo Pb-O ed il suo numero d'onda può subire uno *shift* in relazione alla temperatura di fusione (Sakellariou K. et al., 2004 pp. 61-67; Borgia I. et al., 2007, pp. 65-68).

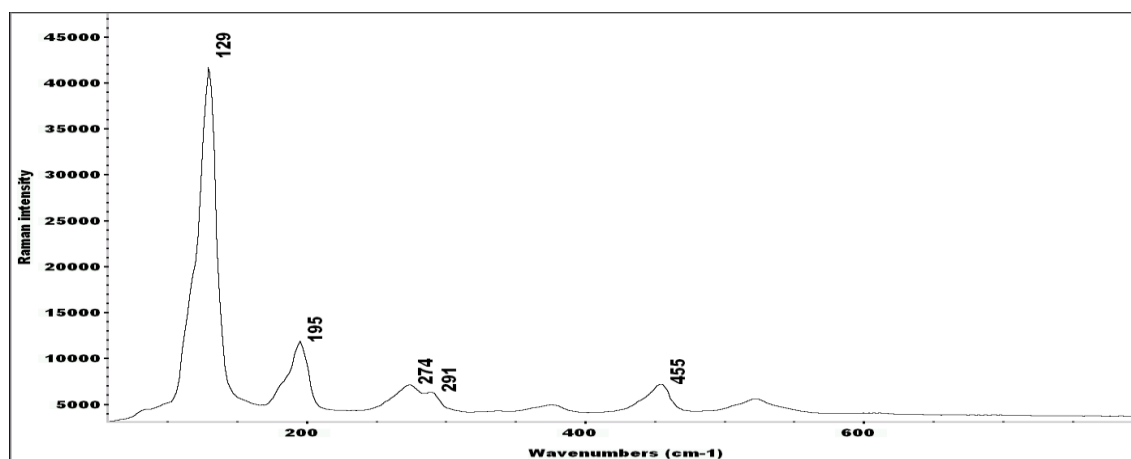


Figura 6: spettro Raman del giallo di piombo e stagno tipo I (PSA2)

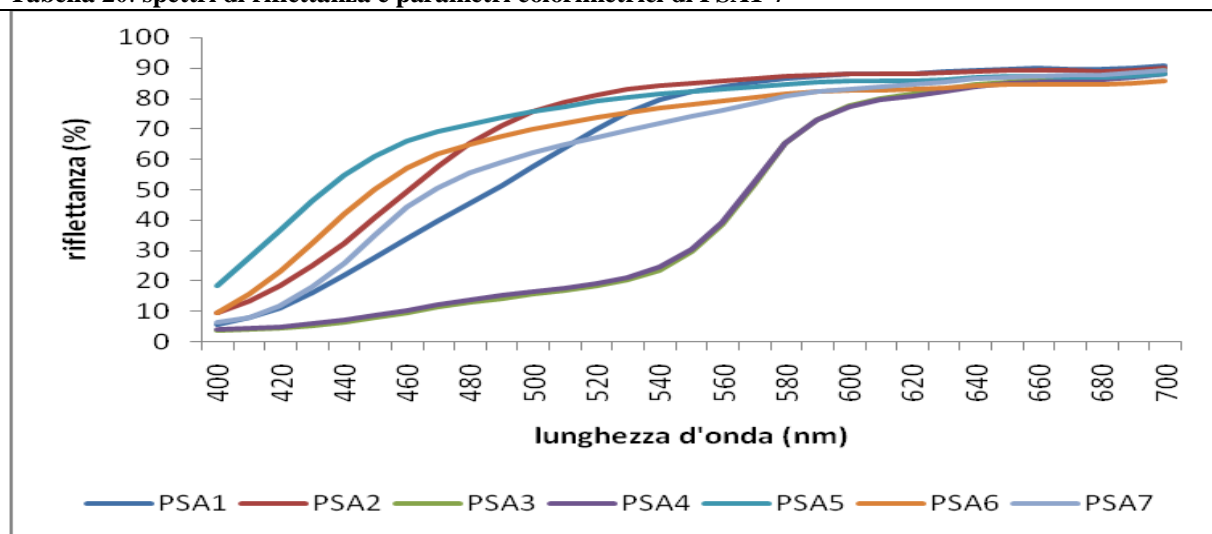
Nel campioni PSA1, 3, 4 e 7 oltre al tipo I, gli spettri Raman eseguiti in alcune zone del campione rilevano la presenza del minio (Pb_3O_4) le cui bande caratteristiche si mostrano a 120(m), 150(m), 222(w), 313(w), 389(w), 479(w), 548(vs) cm^{-1} (Clark R. H. J. et al, 1995).

I risultati delle analisi permettono di affermare che i migliori campioni sono quelli prodotti partendo da un rapporto in moli pari a $Pb:Sn= 2:1$. L'introduzione di litargirio o minio alla miscela di partenza non provoca variazioni nel prodotto finale (PSA2, PSA5, PSA6). Ad una temperatura di $670^\circ C$ (PSA1) oltre al giallo di piombo e stagno tipo I, la reazione non appare completa come dimostra la presenza del minio rilevato dalle analisi. Tra 800° e $900^\circ C$, invece, si ottengono i migliori campioni sperimentali (PSA2, PSA5 e PSA6).

Applicando la proporzione a volumi, a prescindere dalla temperatura di fusione, si perviene alla formazione di composti dal colore aranciato (figura 5, PSA3 e 4) a causa dell'eccessiva quantità di tetrossido di piombo che non partecipa completamente alla reazione chimica.

2.2.1.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza.

Tabella 20: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici di PSA1-7



Spettro di riflettanza

CAMPIONI	L*	a*	b*	C*	h°
PSA1	89,87	-2,85	49,1	49,18	93,32
PSA2	92,53	-7,7	36,31	37,12	101,97
PSA3	69,96	34,54	59,84	69,09	60,01
PSA4	70,29	33,31	57,75	66,67	60,02
PSA5	92,04	-3,05	18,61	18,86	99,31
PSA6	89,97	-3,76	25,36	25,64	98,43
PSA7	88,22	-2,21	37,64	37,7	93,36

Parametri colorimetrici

Dall'esame dei dati in tabella 20 si osserva la coincidenza degli spettri di riflettanza e dei parametri colorimetrici per i campioni PSA3 e PSA4 che si mostrano in forma di polvere aranciata (figura 5). La tinta tendente al rosso per i due campioni in esame è riconducibile alla considerevole quantità di minio (Pb_2O_3), identificato dalle tecniche micro-Raman ed XRD, a testimonianza di una non completa reazione chimica tra i reagenti impiegati.

La lettura degli spettri di riflettanza (tabella 20) consente, inoltre, di riconoscere una corrispondenza dei dati relativi a PSA5, PSA6 e PSA7. Esaminando i parametri colorimetrici degli stessi campioni, mentre risulta impercettibile tra i tre la differenza di $-a^*$ (riferita alla componente verde) e di luminosità (L^*), emerge una difformità nei valori di b^* , compresi tra 18 e 37 ad indicare disomogenee quantità della componente gialla in essi presente e che si incrementa con il diminuire della temperatura di fusione.

La stessa tendenza è rilevata nel caso di PSA1 e PSA2, ottenuti dalla fusione della stessa miscela rispettivamente a $670^\circ C$ e $800^\circ C$. Nel primo caso il valore di b^* corrisponde a 97.64, nel secondo a 25.36.

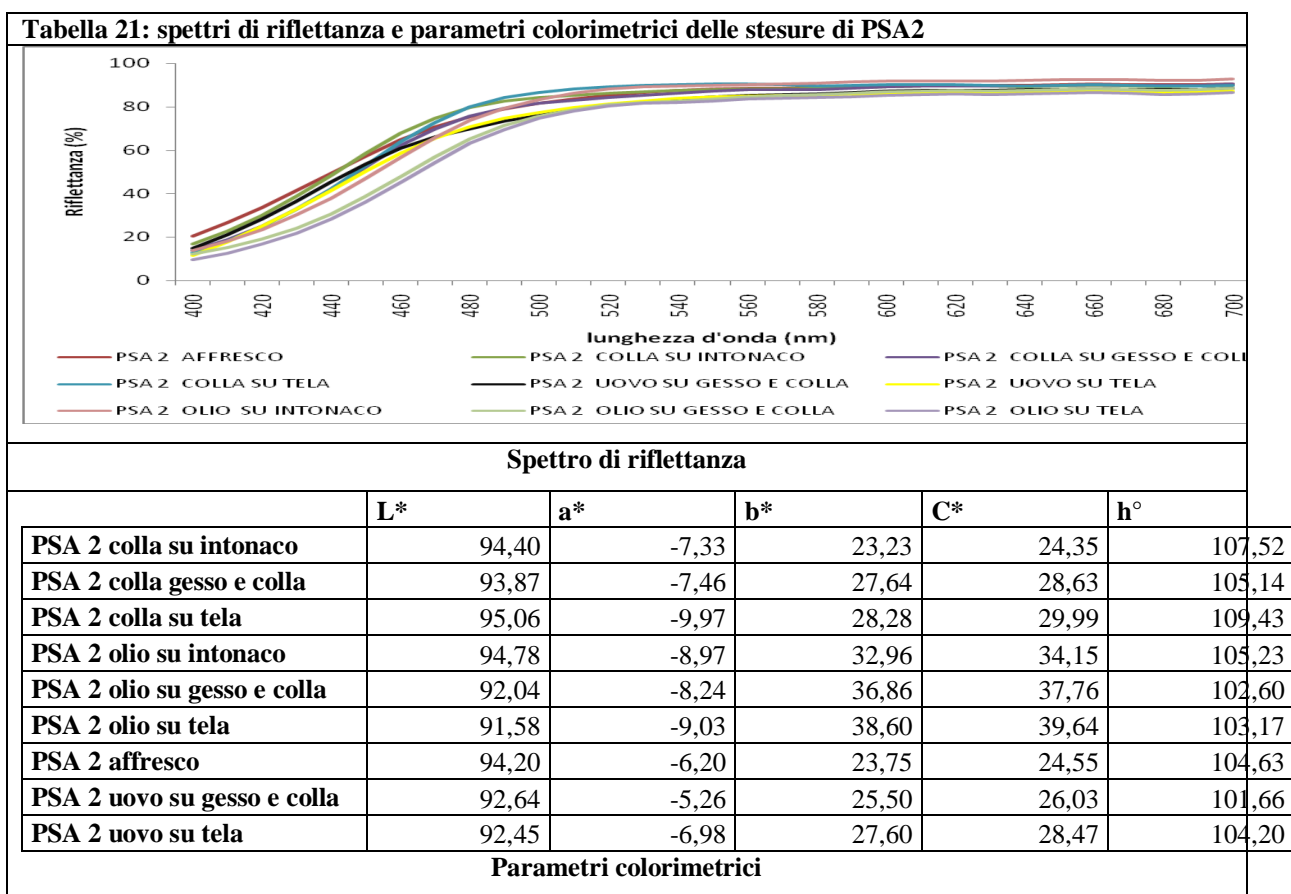
Infine, confrontando i dati spettro colorimetrici del campione PSA2 con gli altri sei preparati, si nota un flesso della curva intorno a 500 nm ed una maggiore componente verde ($-a^*$) nella tinta che lo caratterizza.

Confrontando i parametri colorimetrici dei campioni sperimentali con i dati di letteratura (Kühn H., 1993; Hradil D. et al., 2007) si evince che solo i preparati PSA1, 2 e 7 rientrano nei valori indicati dagli autori.

2.2.1.4. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore.

Allo scopo di completare la caratterizzazione di Pb_2SnO_4 anche mediante tecniche di indagine non distruttiva e applicabili ai manufatti policromi il campione PSA2, tra i migliori risultati ottenuti dalla prima fase sperimentale, è stato impiegato per la realizzazione di pellicole pittoriche. In particolare il pigmento è stato applicato su più supporti (intonaco, gesso e colla e tela) e in emulsione con diversi leganti (colla di coniglio, tuorlo d'uovo, olio di lino; sull'intonaco è stato preparato anche uno strato affresco) al fine di simulare i manufatti su cui tali pigmenti erano impiegati. I campioni sono stati sottoposti a misure spettro-colorimetriche e tecniche di indagine fotografica IR falso colore.

2.2.1.4.1. Spettrocolorimetria di riflettanza.



Osservando i dati colorimetrici in tabella 21, è possibile notare la corrispondenza degli spettri di riflettanza dei dati di PSA2 applicato su intonaco a colla e ad olio, su gesso e colla e tela in tutti i leganti scelti per la sperimentazione. Una minima variazione nell'andamento dello spettro di riflettanza è identificabile nei casi in cui il campione è stato applicato con tuorlo d'uovo su gesso e colla e tela.

La lettura dei parametri colorimetrici identifica analogie nei dati di PSA2 applicato su supporti diversi ma con medesimo legante e tra PSA2 dato affresco e con colla su intonaco. In generale i valori di L* sono compresi tra 91 e 95, a* varia da un minimo di -5 ad un massimo di -9 e b* oscilla tra 23 e 38.

Confrontando i dati delle stesure con quelli relativi alla sola polvere di PSA2 in tabella 21 è possibile notare che l'andamento dello spettro di riflettanza coincide con quelli dello stesso pigmento applicato in emulsione con leganti su diversi supporti. I parametri colorimetrici, invece, sono più simili a quelli dello stesso pigmento applicato ad olio sui 3 supporti.

In figura 7 si riportano, per confronto, i fotogrammi in luce visibile (V) e in falso colore (FC) di PSA2 steso sui supporti e combinato con i leganti nelle stesse modalità descritte per la colorimetria.

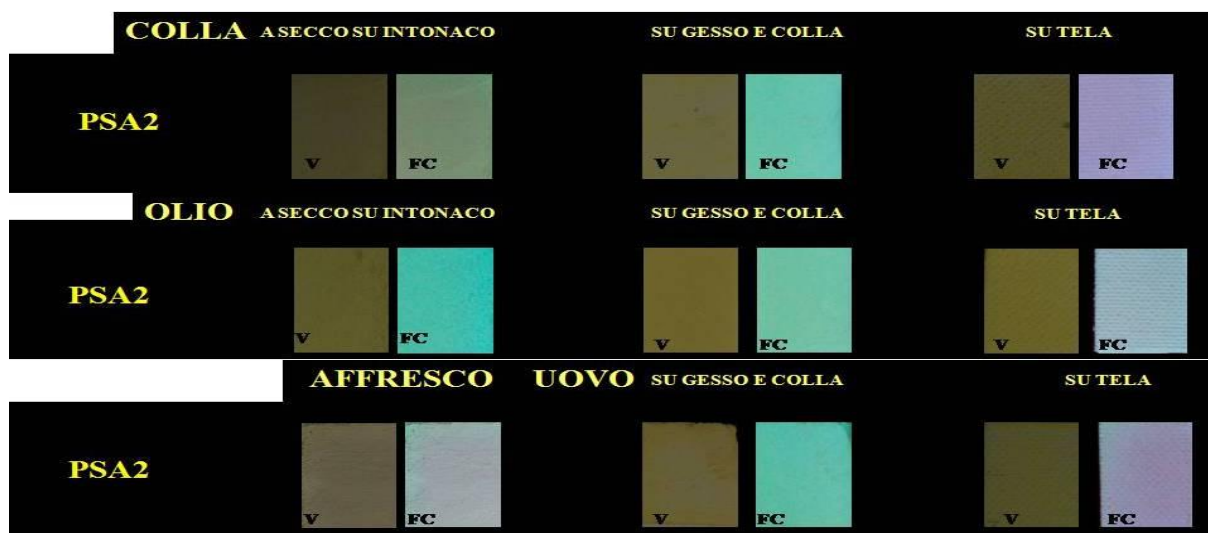


Figura 7: confronto tra fotogrammi nel visibile (V) e in infrarosso falso colore (FC)

Dalle immagini nel *range* del visibile è possibile notare come il legante può influire sulla resa cromatica, ed in particolare sulla luminosità, del giallo di piombo e stagno tipo I in base al legante impiegato per la realizzazione dello strato pittorico. Le immagini in falso colore registrate sui diversi supporti mediante colla, olio e tuorlo d'uovo mostrano, in tutti i casi, campiture di colore omogeneo per lo più tendenti al bianco. Le sfumature rosate e verde/azzurro sono imputabili al supporto sul quale il pigmento è stato applicato in strati non completamente coprenti.

2.2.1.4. Il giallo di piombo e stagno tipo I e le calcine di piombo e stagno preparate secondo le indicazioni di ricettari e manoscritti.

Le condizioni sperimentali utili alla formazione del giallo di piombo e stagno tipo I (Pb_2SnO_4) sono state applicate a completamento delle indicazioni fornite dal Manoscritto Bolognese (Merrifield, 1849). I reagenti e le quantità di “piombo” e “stagno” (ricetta 272) sono stati sottoposti a cottura in muffola secondo le indicazioni specificate in tabella 22.

Tutti i campioni sono contrassegnati dalla sigla PSMs seguita dalla lettera A nel caso di impiego di Pb ed Sn metallici, B quando oltre all'ossido di stagno (SnO_2) è stato impiegato PbO (litargirio) e C quando si è fatto uso di Pb_2O_3 (minio).

Dopo la prima fusione i campioni PSMsBA1 e PSMsBB1 sono stati macinati e sottoposti ad una seconda cottura. I prodotti frutto di questa operazione sono contrassegnati dalle sigle PSMsBA2 e PSMsBB2.

Tabella 22: ricette per la preparazione dei gialli secondo le indicazioni del Manoscritto Bolognese e condizioni sperimentali				
Ricetta	REAGENTI	QUANTITA'		
272 Manoscritto Bolognese	Pb	1 lb	327,168 g	
	Sn	2 lb	6,54 g	
CAMPIONE	REAGENTI	QUANTITA'	MOL %	CONDIZIONI SPERIMENTALI
PSMsBA1	Pb; Sn	3.27 g; 6.54 g	Pb:Sn= 1:5	800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
PSMsBA2	PSMsBA1	3 g		800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
PSMsBA21	Pb; Sn	3.27 g; 6.54 g	Pb:Sn= 1: 5	900°C per 3 ore in crogiolo refrattario
PSMsBB1	PbO; SnO ₂	3.27 g; 6.54 g	Pb:Sn= 1:4	800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
PSMsBB2	PSMsBB	3 g		800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
PSMsBB11	PbO; SnO ₂	3.27 g; 6.54 g	Pb:Sn= 1:4	900°C per 3 ore in crogiolo refrattario
PSMsBC	Pb ₃ O ₄ ; SnO ₂	3.27 g; 6.54 g	Pb:Sn=0.1:1	800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
PSMsBC1	Pb ₃ O ₄ ; SnO ₂	3.27 g; 6.54 g	Pb:Sn=0.1:1	900°C per 3 ore in crogiolo refrattario

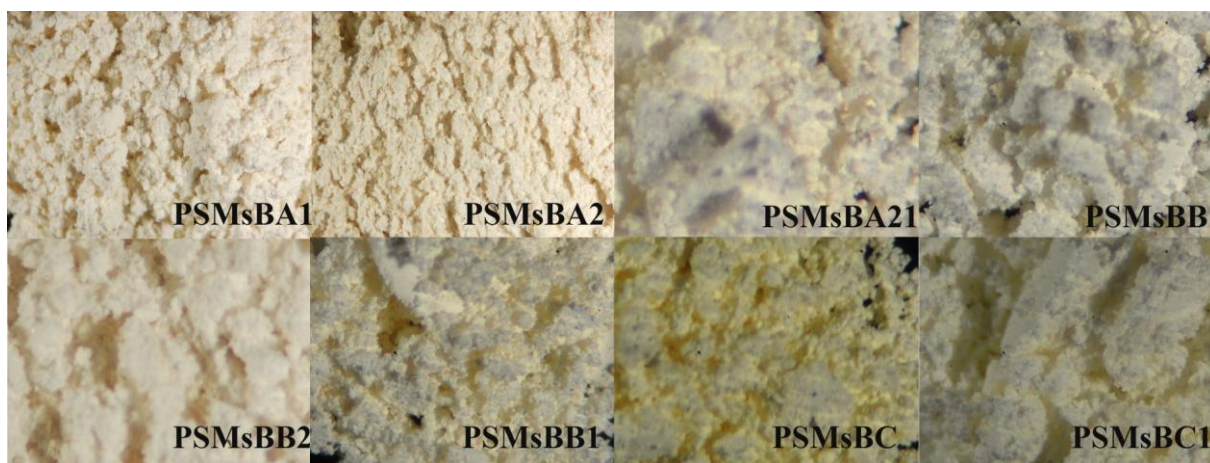


Figura 8: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

Come ben visibile in figura 8, i campioni sperimentali appaiono in forma di polvere dal colore giallo molto pallido. Solo PSMsC mostra una tonalità gialla più brillante.

Oltre alla ricetta 272 del Manoscritto Bolognese, si è provveduto alla riproduzione di alcune ricette per la preparazione di *calcine di piombo e stagno* individuate tra i ricettari ed i trattati dei secoli XV-XVIII secolo. La tabella 23 descrive le ricette di partenza e i campioni sperimentali ad esse relative.

Tabella 23: ricette per la preparazione delle calcine di piombo e stagno secondo alcuni ricettari e trattati e condizioni sperimentali				
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
13/c 3.v MANOSCRITTO DI DANZICA (Moretti C. et al., 2004, pag 92)	Pb	30 lb	9815,04 g	
	Sn		10,796 g	
Campione	Reagenti	Quantità	Mol	Condizioni Sperimentali
CPbSnA1	Pb; Sn	9.8 g; 10.8 g	Pb:Sn= 4:5	800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
CPbSnA2	CPbSnA1	3 g		800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
RICETTARI VENEZIANI XVIII-XIX SECOLO (Moretti C., Hreglich S. 1984, pag. 18)	Pb	63.4%	63,4 g	
	Sn	36.6%	36,6 g	
Campione	Reagenti	Quantità	Mol	Condizioni Sperimentali
CPbSnB1	Pb; Sn	6.34 g; 3.66 g	Pb:Sn= 1:10	800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
CPbSnB2	CPbSnB1	3 g		800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
XCVII DEL RICETTARIO DARDUIN (Secaroni C., 2006 pag. 148)	Pb	6 lire	1963,008 g	
	Sn	12 lire		
Campione	Reagenti	Quantità	Mol	Condizioni Sperimentali
CPbSnC	Pb; Sn	1.93 g; 3.92 g	Pb:Sn=1: 0.27	800°C per 5 ore in crogiolo refrattario
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
CIPRIANO PICCOLPASSO (Piccolpasso C., 1974 pag. 22)	Pb	4 lb		
	Sn	1 lb		
Campione	Reagenti	Quantità	Mol	Condizioni Sperimentali
CPbSnD	Pb; Sn	1.30 g; 0.32 g	Pb:Sn= 2:1	900°C per 3 ore in crogiolo refrattario

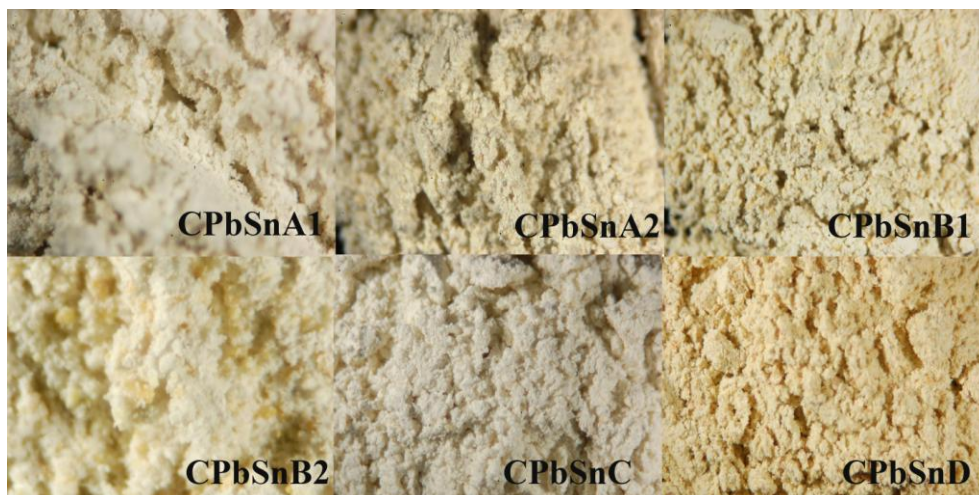


Figura 9: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

Come ben evidente dalla figura 9 le calcine di piombo e stagno prodotte si presentano in forma di polveri piuttosto omogenee e tendenzialmente di colore giallo pallido. A livello macroscopico nei campioni CPbSnB1 e CPbSnB2 si riconoscono due fasi diverse identificate in una matrice giallo pallido che ingloba grani di colore giallo più intenso.

Infine, dall'osservazione dei campioni non sembrano rilevarsi differenze sostanziali tra prime e seconde cotture.

2.2.1.4.1. Microscopio elettronico a scansione con sonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), spettroscopia micro-Raman

Tabella 24: risultati delle analisi			
Campione	SEM-EDS* (conc. Molare)	Micro-Raman (cm ⁻¹)	Risultato
PSMsBA1	Pb=3.3 Sn= 1.7 Pb=3.7 Sn= 1.7	128 (m), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 377 (w), 455 (m), 524 (m), 633 (m), 1693 (vw), 1759 (w)	Pb ₂ SnO ₄ e SnO ₂
PSMsBA2	Pb=0.1 Sn=6.4 Pb=3.3 Sn= 0.7	133 (w), 481 (m), 633 (w)	SnO ₂
PSMsBA21	Pb=0.2 Sn=1 Pb=0.2 Sn= 1	133 (vw), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 377 (w), 455 (m), 524 (m), 633 (m), 1693 (vw), 1759 (w)	Pb ₂ SnO ₄ , SnO ₂
PSMsBB1	Pb=0.6 Sn=5.7 Pb=0.03 Sn= 0.55	128 (m), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 377 (w), 455 (m), 524 (m), 633 (m), 1693 (vw), 1759 (w)	Pb ₂ SnO ₄ , SnO ₂
PSMsBB2	Pb=0.4 Sn= 6.1 Pb=1.6 Sn= 3.3	133 (vs), 144 (vs), 201 (vs), 278 (m), 298 (m), 383 (vw), 464 (m) 638 (w)	Pb ₂ SnO ₄ e tracce di SnO ₂
PSMsBB11	Pb=0.6 Sn= 5.7	136 (w), 194 (s), 272 (m), 290 (m), 327 (m), 455 (m), 523 (w), 632 (w), 774 (w), 1697 (w), 1758 (vw)	Pb ₂ SnO ₄ , PbO, SnO ₂
PSMsBC	Pb=0.3 Sn= 1.2	133 (vw), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 377 (w), 455 (m), 524 (m), 633 (m), 1693 (vw), 1759 (w)	Pb ₂ SnO ₄ e SnO ₂
PSMsBC1	Pb=0.4 Sn= 1.3	134 (vw), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 377 (w), 455 (m), 524 (m), 633 (m), 1693 (vw), 1759 (w)	Pb ₂ SnO ₄ e SnO ₃

* in alcuni casi sono riportati i valori misurati in diversi punti del campione

Dall'analisi dei SEM-EDS in tabella 24 è possibile identificare il rapporto molare Pb:Sn=2:1 di Pb_2SnO_4 solo in PSMsBA1, ottenuto dalla riproduzione della ricetta 272 del Manoscritto Bolognese partendo dai metalli sottoposti a cottura per 5 ore a $800^\circ C$. In aggiunta, dalla seconda fusione si ottiene una fase caratterizzata dalla presenza di maggiori quantitativi di stagno rispetto al piombo, suggerendone un eccesso nel composto finale.

Il dato è confermato dalla spettroscopia micro-Raman che riconosce in PSMsBA1 e PSMsBA2 le principali bande (tabella 24) dello stannato di piombo Pb_2SnO_4 a $129(vs)$, $195(m)$, $274(wm)$, $291(w)$ and $455(wm) cm^{-1}$ (Kühn H., 1993; Clarck R.H.J. et al, 1995; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Kock L.D., De Waal D., 2008). La presenza di SnO_2 è invece riconoscibile dalle bande a $177(vw)$, $633(m)$, $1693(vw)$, $1759(w) cm^{-1}$ (Bell I.M., et. Al, 1997).

Gli stessi dati, come mostrato in tabella 24, sono rilevabili nel composto PSMsBA21 prodotto della fusione dei metalli per 3 ore a $900^\circ C$.

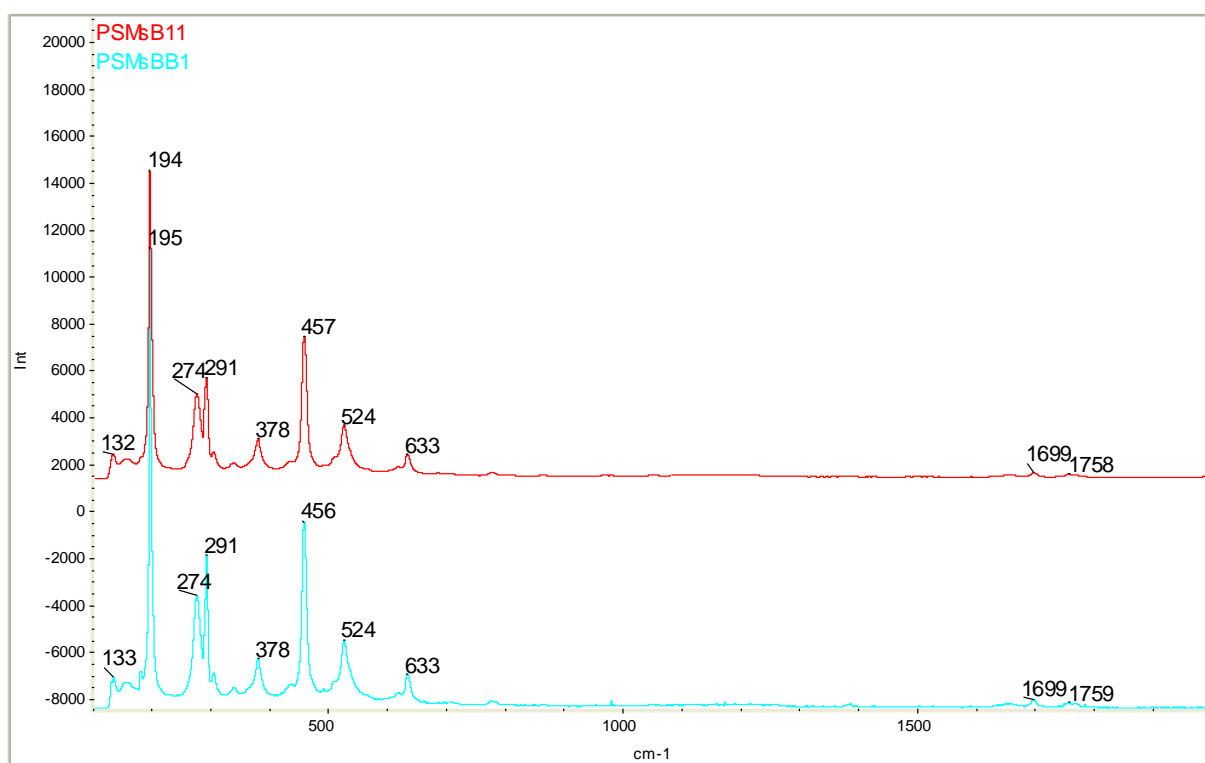


Figura 10: spettri Raman dei campioni PsMsBB1, PsMsBB11

I campioni risultanti dalla cottura di SnO_2 in miscela con PbO (PSMsBB1 e PSMsBB11), e Pb_3O_4 , (PSMsBC e PSMsBC1, figura 10), sono caratterizzati dalla presenza di più composti chimici. I rapporti molari desunti dall'applicazione della tecnica SEM-EDS, infatti, si mostrano piuttosto eterogenei.

Il giallo di piombo e stagno tipo I è identificato nei quattro campioni dalle bande Raman a $\sim 133(w)$, $194(vs)$, $272(m)$, $290(m)$, $456(m)$ $524(w) cm^{-1}$. Il debole picco a $133 cm^{-1}$, legato

allo stretching di Pb-O all'interno del reticolo cristallino, potrebbe indicare una diversa disposizione degli atomi all'interno della struttura cristallina dei quattro campioni sperimentali. Dati di letteratura, infatti, riportano il numero d'onda del legame Pb-O in Pb_2SnO_4 a 128 cm^{-1} e lo indicano molto intenso (Kühn H., 1993; Clark R.J.H. et al, 1995; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Kock L.D., De Waal D., 2008). In figura 11 sono inoltre evidenti i picchi a 633 (m) , 1693 (vw) , 1759 (w) cm^{-1} riconducibili, all'ossido di stagno (SnO_2) (Bell I.M., et. Al, 1997).

Nel campione PSMsBB2, ottenuto da una seconda cottura di PSMsBB1, oltre a Pb_2SnO_4 e SnO_2 si riscontra la banda Raman a 144 cm^{-1} (tabella 24) che suggerisce la presenza di una terza fase associabile a PbO (Clark R.H.J. et al, 1995).

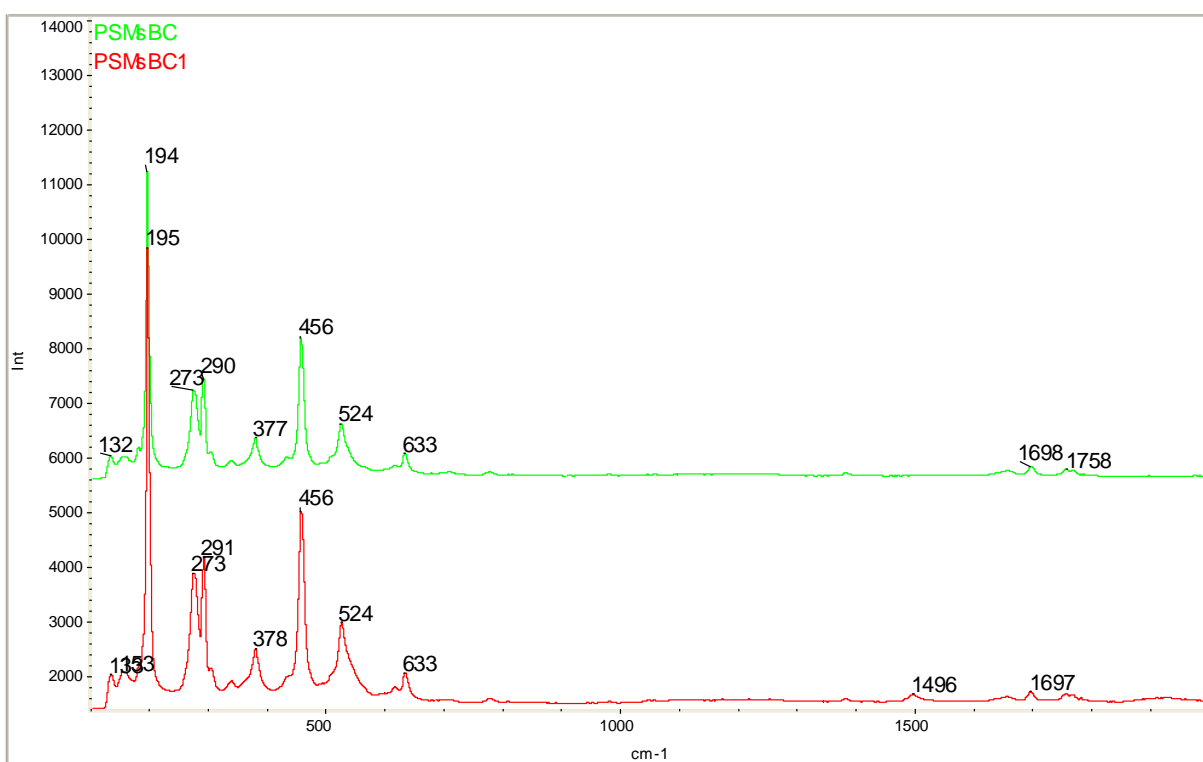


Figura 11: spettri Raman dei campioni PSMsBC, PSMsBC1

Anche i prodotti PSMsBC e PSMsBC1 ottenuti dalla fusione di minio e biossido di stagno, rispettivamente a 800°C e 900°C , risultano costituiti da Pb_2SnO_4 e SnO_2 (figura 11).

L'analisi dei risultati ottenuti dai campioni sperimentali legati alle indicazioni della ricetta 272 del Manoscritto Bolognese, consentono di affermare che partendo dagli stessi reagenti ma modificando la temperatura di fusione, non si ottengono particolari variazioni nei prodotti finali.

I migliori prodotti si raggiungono inserendo nella miscela i metalli puri poiché, l'inserimento degli ossidi nel composto iniziale sembra condurre ad una distorsione del reticolo cristallino.

In generale dalle combinazioni di metalli e ossidi di piombo e stagno, addizionati secondo le indicazioni della ricetta 272 del Manoscritto Bolognese, si perviene alla formazione di miscele di Pb_2SnO_4 e SnO_2 .

Passando invece all'analisi dei campioni sperimentali frutto della riproduzione delle calcine di piombo e stagno, i dati riportati in tabella 25, indicano in taluni casi la comparsa di miscele eterogenee.

Tabella 25: Risultati delle analisi				
Campione	SEM-EDS* (conc. Molare)	XRF (cps)	Micro-Raman (cm^{-1})	Risultato
CPbSnA1	Pb=1.2 Sn= 4.7	Pb=82746 Sn=9368	134(s), 201(m), 280(w), 297(m), 462(m)	Pb_2SnO_4
CPbSnA2	Pb=2.1 Sn= 3.3	Pb=113133 Sn=14892	133(s), 199(m), 280(w), 297(m), 463(m), 638 (m)	Pb_2SnO_4 e SnO_2
CPbSnB1	Pb=2.3 Sn= 3.1	Pb=130047 Sn=5238	134(s), 144(m), 201(m), 279(w), 297(m), 365 (w), 462(m)	Pb_2SnO_4 e PbO
	Pb=2.2 Sn= 2.2			
	Pb=2.7 Sn= 2.4			
	Pb=2.6 Sn= 2.2			
	Pb=2.7 Sn= 1.7			
CPbSnB2	Pb=2.3 Sn= 3.1	Pb=149552 Sn=6906	134(s), 143(m), 201(m), 277(w), 297(m), 462(m)	Pb_2SnO_4 e PbO
	Pb=2.5 Sn= 3			
	Pb=1.5 Sn= 3.6			
	Pb=2.4 Sn= 2.1			
CPbSnC	Pb=0.6 Sn= 5.8	Pb=73959 Sn=22545	133(s), 201(m), 461(m), 638 (m)	Pb_2SnO_4 e SnO_2
	Pb=0.1 Sn= 6.6			
	Pb=2.2 Sn= 3			
	Pb=2.9 Sn= 2.3			
CPbSnD	Pb=2.6 Sn= 1.5	Pb=161510 Sn=2002	134(s), 201(m), 280(w), 297(m), 462(m)	Pb_2SnO_4
	Pb=3.1 Sn= 1.6			

Seguendo l'ordine indicato in tabella 25, possiamo ad analizzare i risultati delle analisi eseguite sui campioni CPbSnA1 e CPbSnA2 ottenuti dalla riproduzione di *A calcinar il piombo et stagno che serve per far smalti per orefici, et altri colori per li bicchieri*, ricetta 13 presente alla carta 13, verso, del Manoscritto di Danzica (Moretti C., et.al., 2004, pag.92).

Le analisi SEM-EDS ed XFR rilevano in entrambi i campioni una maggiore concentrazione molare dello stagno rispetto al piombo. Mediante spettroscopia micro-Raman (tabella 25 e

figura 12) è stato riconosciuto Pb_2SnO_4 sia nel campione sottoposto ad una sola cottura, (CPbSnA1), che in quello ottenuto da due fusioni (CPbSnA2).

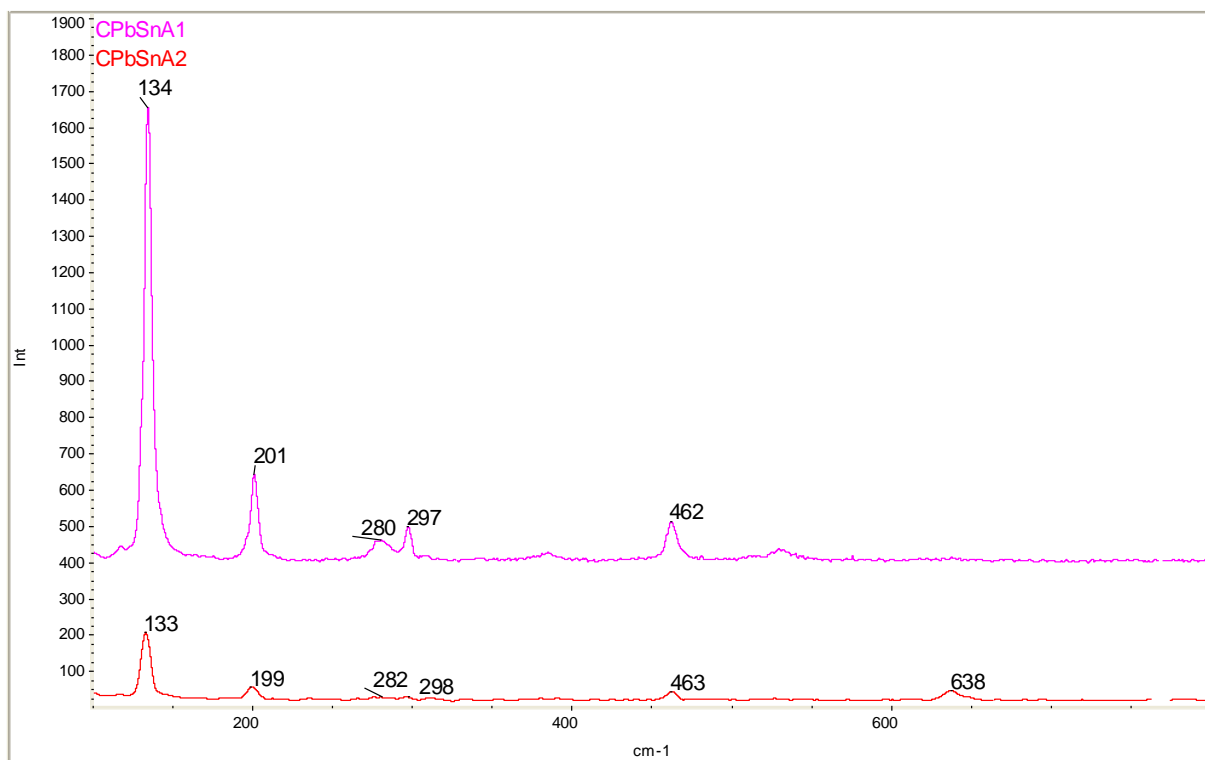


Figura 12: spettri Raman dei campioni CPbSnA1 e CPbSnA2

In CPbSnA2 oltre alle bande del giallo di piombo e stano tipo I si rileva un debole picco a circa 633 cm^{-1} che identifica tracce di SnO_2 (Kock L.D., De Waal D., 2008).

I campioni CPbSnB1 e CPbSnB2 sono stati prodotti replicando una delle ricette presenti nei manoscritti vetrari veneziani del XVIII-XIX secolo studiate da Cesare Moretti e Sandro Hreglic nel 1984 (Moretti C. e Hreglic S., 1984, pag. 18).

L'elaborazione dei dati SEM-EDS mostra concentrazioni molari variabili sia in relazione al piombo che allo stagno. La composizione elementare all'interno dei campioni CPbSnB1 e CPbSnB2 suggerisce la presenza di più composti chimici.

Mediante spettroscopia micro-Raman, infatti, oltre allo stannato di piombo le cui bande si mostrano a ~ 133 (w), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 456 (m) 524 (w) cm^{-1} (Kühn H., 1993; Clark R.J.H. et al, 1995; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Kock L.D., De Waal D., 2008), è presente un secondo prodotto caratterizzato da un intenso picco a circa 144 cm^{-1} che indica la presenza dell'ossido di piombo PbO (tabella 25; Clark R.H.J. et al, 1995).

Come è chiaramente visibile dalla figura 12, in seguito ad una seconda cottura di CPbSnA1 non si rilevano differenze sostanziali nella composizione chimica di CPbSnA2.

Lo stannato di piombo e l'ossido di stagno sono invece identificati nel campione CPbSnC ottenuto dalla riproduzione della ricetta XCVII del manoscritto Darduin in cui si indica esplicitamente essere la migliore per la preparazione dei *zallolini* (Seccaroni C., 2006 pag. 148).

Le concentrazioni molari dedotte dai quantitativi identificati dalle analisi SEM-EDS e XRF rilevano più fasi in cui si alterna la predominanza di piombo o stagno.

Le bande Raman (tabella 25) a 133 (vw), 194 (vs), 272 (m), 290 (m), 377 (w), 455 (m) e 524 (m), cm^{-1} indicano la presenza di Pb_2SnO_4 , quelle a 633 (m), 1693 (vw), 1759 (w) cm^{-1} sono invece riferite al biossido di stagno (Kühn H., 1993; Clarck R.J.H. et al, 1995; Bell I.M., et. Al, 1997 ; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Kock L.D., De Waal D., 2008).

Infine la calcina di piombo e stagno ottenuta seguendo le indicazioni di Cipriano Piccolpasso (campione CPbSnD; Piccolpasso C., 1974, pag. 22) mostra un composto omogeneo ben rilevabile nell'immagine al SEM in figura 14 e caratterizzato dalla sola fase ascrivibile allo stannato di piombo (figura 13 e tabella 25).

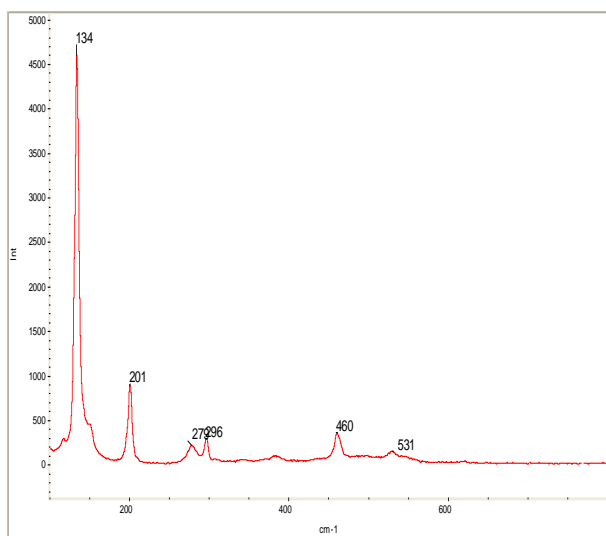


Figura 13: spettro Raman del campione CPbSnC

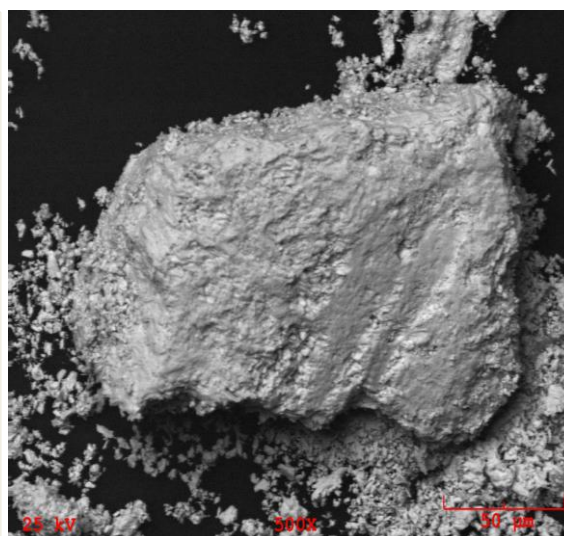
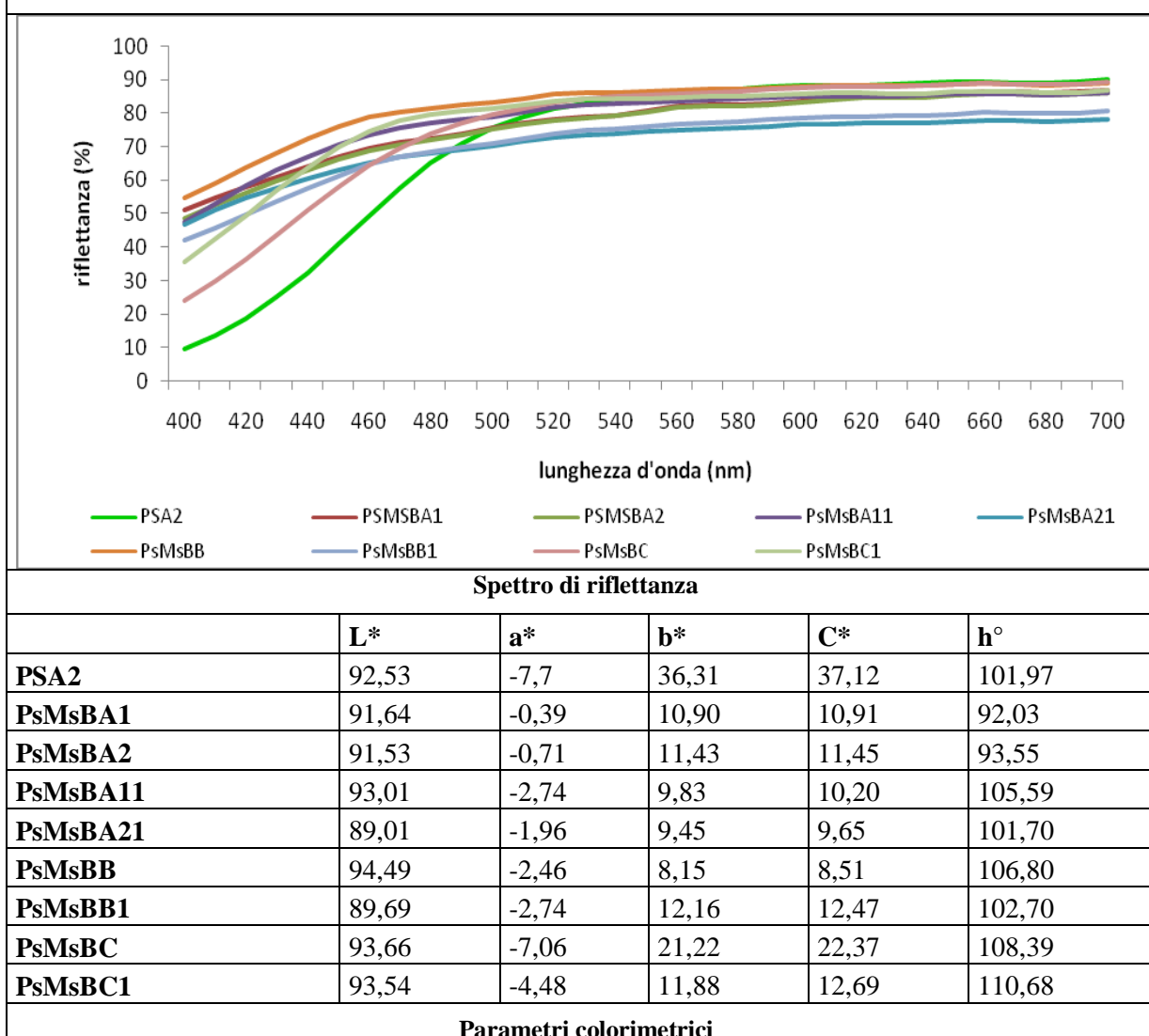


Figura 14: immagine al SEM, ingr. 500x di un grano di CPbSnD

In sintesi dalla riproduzione di alcune delle calcine di piombo e stagno indicate nei ricettari e nei manoscritti del XV-XIX secolo si deduce che nella maggior parte dei casi si ottengono miscele di composti in cui accanto a Pb_2SnO_4 , compaiono SnO_2 e PbO . Sottoponendo a seconda cottura i prodotti sperimentali non si rilevano sostanziali differenze nella composizione chimica.

2.2.1.4.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza.

Tabella 26: Spettri di riflettanza e parametri colorimetrici di PSMsBA, B e C a confronto con PSA2

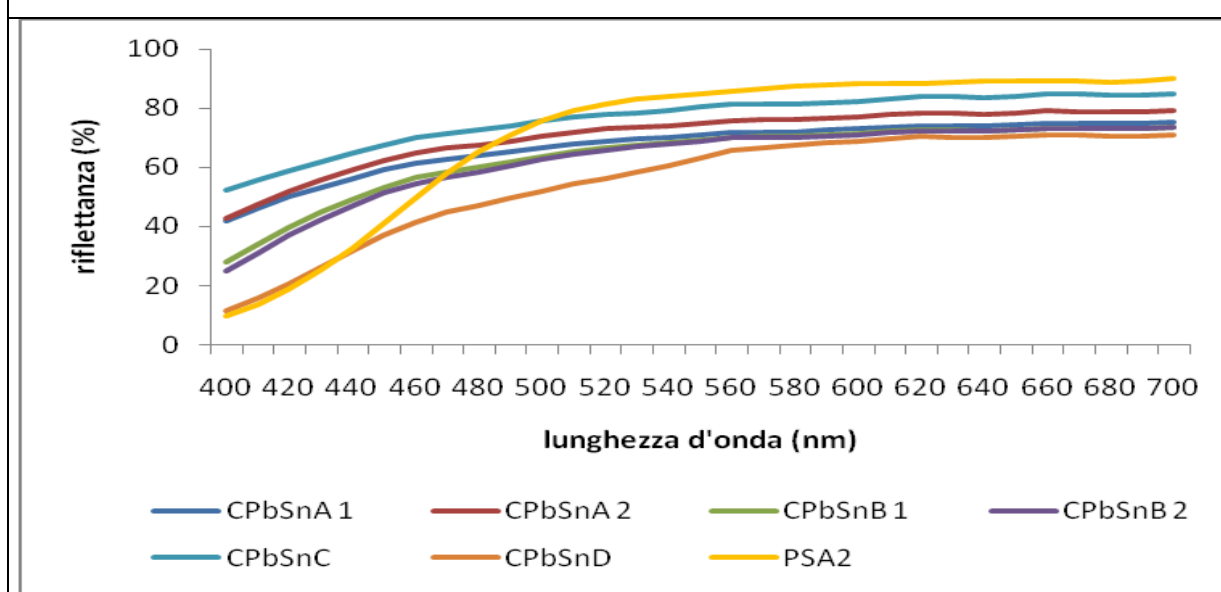


I dati spettro colorimetrici riassunti in tabella 26 presentano i risultati ottenuti dai campioni PSMsBA, B e C a confronto con quelli acquisiti dalla polvere di PSA2. Lo spettro di riflettanza ed i parametri colorimetrici del giallo di piombo e stagno tipo I (PSA2) trova analogie nell'andamento dello spettro di riflettanza del campione PSMsBC. Tuttavia quest'ultimo ha un aspetto nettamente più pallido come dimostrato dalla maggiore differenza tra le due polveri nel parametro b* che indica la componente gialla del campione. Mentre in PSA b* corrisponde a 36.31, in PSMsBC troviamo un valore pari a 21.22.

In tutti gli altri casi, gli spettri di riflettanza ed i parametri colorimetrici rilevano tonalità gialle molto pallide probabilmente attribuibili alla presenza di biossido di stagno in eccesso la cui tonalità influisce sulla resa cromatica finale della polvere.

Infine la doppia cottura proposta per alcuni campioni (PSMsBA1-2; PSMsBB e PSMsBB2) non fornisce variazioni rilevanti di colore, che continua ad essere di un giallo molto pallido. Nessuno dei campioni sperimentali ottenuti dalla riproduzione della ricetta 272 del Manoscritto Bolognese corrisponde ai parametri colorimetrici indicati in letteratura (Kühn H., 1993; Hradil et al., 2007).

Tabella 27: Spettri di riflettanza e parametri colorimetrici di CPbSnA-D a confronto con PSA2



Spettro di riflettanza

	L*	a*	b*	C*	h°
PSA2	92,53	-7,7	36,31	37,12	101,97
CPbSnA 1	87,02	-0,91	10,31	10,35	95,02
CPbSnA 2	88,99	-1,11	10,74	10,80	95,89
CPbSnB 1	86,07	-1,87	14,67	14,79	97,27
CPbSnB 2	85,73	-2,02	16,13	16,26	97,12
CPbSnC	91,44	-0,69	9,99	10,01	93,93
CPbSnD	82,58	-0,37	26,97	26,97	90,80

Gli spettri di riflettanza ed i parametri colorimetrici riportati in tabella 27, evidenziano per le calcine di piombo e stagno tonalità completamente differenti rispetto al giallo di piombo e stagno tipo I riconosciuto in PSA2. La maggior parte dei campioni si caratterizza per una debole tonalità gialla ($9 < b^* > 10$) molto brillante.

Solo il campione CPbSnC si manifesta di colore giallo ben distinguibile ma dai toni freddi.

Nelle calcine di piombo e stagno, come osservato per i campioni ottenuti riproducendo la ricetta 272 del Manoscritto Bolognese, una seconda cottura non implica sostanziali variazioni di colore.

2.2.2. GIALLO DI PIOMBO E STAGNO TIPO II

La tipologia di giallo di piombo e stagno tipo II si produce aggiungendo silice (SiO_2) al giallo di piombo e stagno I. Nel nostro caso sono stati utilizzati i preparati PSA1, PSA2 e PSA3 come descritto in tabella 28.

Tabella 28: ricette per la preparazione del giallo di piombo e stagno tipo II				
CAMPIONE	REAGENTI	QUANTITA'	MOL	CONDIZIONI SPERIMENTALI
PSB1	PSA1, SiO_2	1.0g; 1.0g	SiO_2 50% (v/v)	t=800 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSB2	PSA3, SiO_2	3.0g; 0.3g	SiO_2 10% (v/v)	t=900 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSB3	PSA2, SiO_2	2.0g; 0.2g	SiO_2 10% (v/v)	t=800 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSB4	PSA2, SiO_2	2.0; 0.2g	SiO_2 10% (v/v)	t=670 °C con 5h crogiolo di porcellana
PSB5	PSA2, SiO_2	0.5g; 0.05g	SiO_2 10% (v/v)	t=900 °C con 5h crogiolo di porcellana

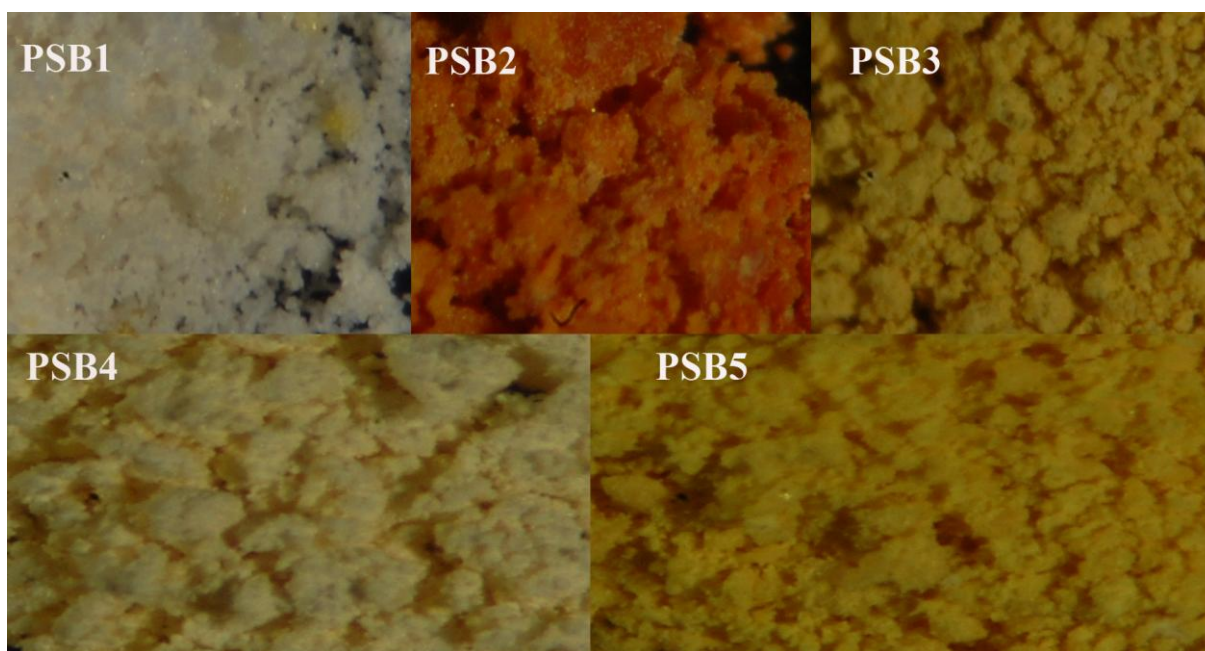


Figura 15: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

In figura 15 è possibile notare che il campione PSB2, asportato con estrema difficoltà dall'incavo del crogiolo, appare in forma di un aggregato di colore aranciato con tracce giallo limone. L'impiego del PSA3 (che mantiene nella sua composizione residui di minio) in aggiunta alla silice per la produzione del campione, ha condotto alla formazione di una polvere disomogenea e di colore aranciato.

2.2.2.1. Microscopio elettronico a scansione con sonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.

Tabella 29: Risultati delle analisi.					
Campione	SEM-EDS* (conc. molare)	XRF (cps)	XRD d(Å) con I(100%)	Micro-Raman	Risultato
PSB1	Pb=3; Sn=1.5; Si=0.1	Pb=4178; Sn=135; Si=tracce	4.03	-	Pb ₂ SnO ₄ e SiO ₂
PSB2	-	Pb=2805; Sn=275; Si=tracce	3.02	-	miscela di composti
PSB3	Pb=2.3; Sn=1.5; Si=1.5	Pb=4094; Sn=219; Si=tracce	3.10	136 (vs), 322 m (br) e 449w(br) cm ⁻¹	PbSnO ₃
PSB4	Pb=2.8; Sn=1.7; Si=1	Pb=4126; Sn=220; Si=tracce	3.34	-	Pb ₂ SnO ₄
PSB5	Pb=3.1; Sn=1; Si=1 Pb=1.5; Sn=1.6; Si=1.9	Pb=3850; Sn=180; Si=tracce	3.08	-	PbSnO ₃ e Pb ₂ SnO ₄

* In alcuni casi sono riportati i valori misurati in diversi punti del campione.

Come è possibile notare dai risultati mostrati in tabella 29, la sola fase riconducibile al giallo di piombo e stagno tipo II si riconosce nel campione PSB3. L'analisi XRD, infatti, identifica i principali valori di d(Å) del composto PbSnO₃ a: 3.10, 2.69, 1.90 e 1.62 coincidenti con quelli proposti nel file JCPDS 17-0607.

La stessa tecnica ha inoltre consentito l'identificazione di Pb₂SnO₄ e SiO₂ nei campioni PSB1, 2, 4 e 5. Il dato dimostra che la reazione chimica innescata non ha visto la completa interazione tra tutti i reagenti impiegati, comportando la formazione di un prodotto caratterizzato da una miscela.

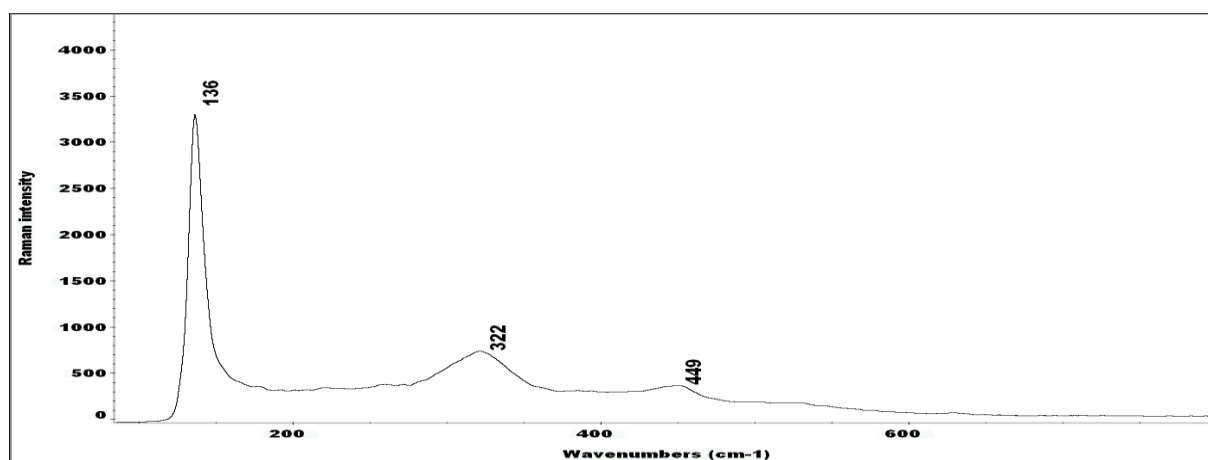


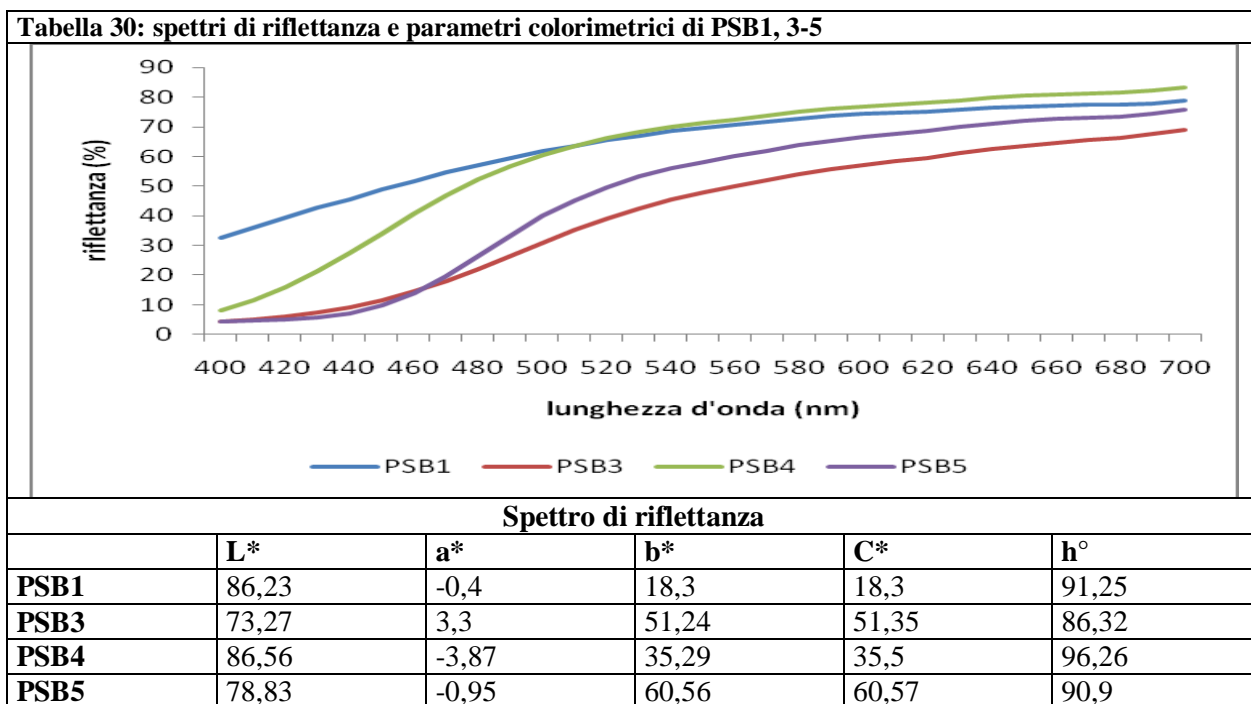
Figura 16: spettro Raman del campione PSB3.

Lo spettro Raman del campione PSB3 (figura 16) mostra le bande del giallo di piombo e stagno tipo II a 136 (vs), 322 m (br) e 449w(br) cm^{-1} in accordo con i dati di letteratura (Clarck R.J.H. et al, 1995; Borgia I. et al., 2007; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004). Come per la tipologia I, anche per il giallo di piombo e stagno tipo II, la banda più intensa a 136 cm^{-1} è dovuta allo stretching del reticolo Pb-O, ma il diverso valore del numero d'onda può essere associato alla temperatura di fusione (Borgia I. et al, 2007).

2.2.2.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza

Nell'esecuzione della spettrocolorimetria di riflettanza è stato omesso il campione PSB2 che, già a livello macroscopico, si percepiva essere caratterizzato da una miscela di fasi. Poiché i dati non sarebbero risultati significativi, si è ritenuto opportuno non sottoporlo ad analisi.

Tabella 30: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici di PSB1, 3-5

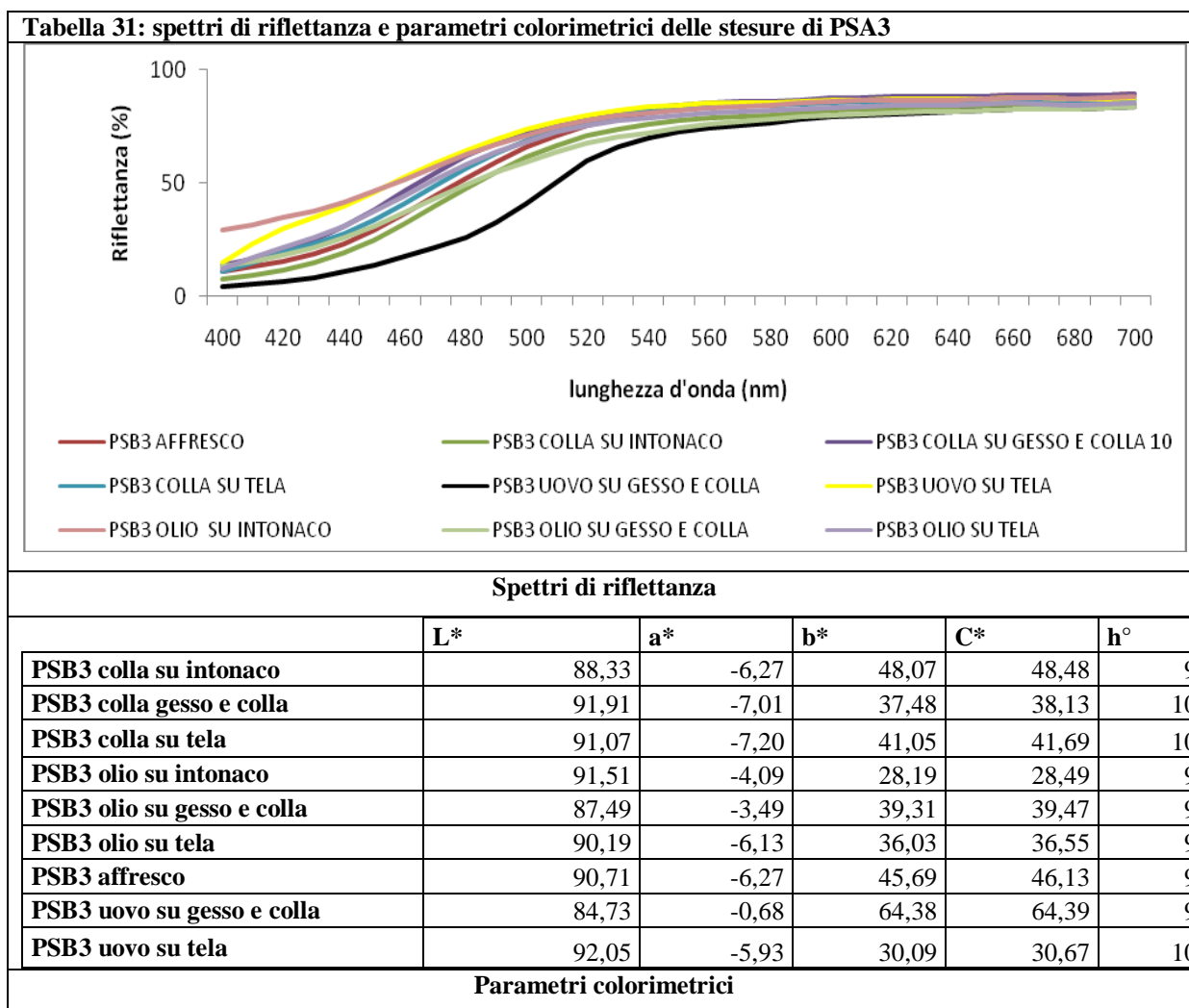


A conferma dei risultati ottenuti dalle tecniche di indagine micro-analitica, l'osservazione dei dati in tabella 15 mette in evidenza la presenza di spettri di riflettanza e parametri colorimetrici eterogenei. PSB1 appare di un colore giallo molto pallido ($b^*=18,3$) a causa di un probabile eccesso di SiO_2 ; PSB3, 4 e 5 si mostrano, invece, polveri finissime di colore giallo ($35 < b^* < 60$).

Solo il campione PSB3 presenta parametri colorimetrici concordi con i dati di letteratura (Kühn H., 1993; Hradil D. et al., 2007).

2.2.2.3. Stesure: spettrolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore

Allo scopo di completare la caratterizzazione di $PbSnO_3$ mediante tecniche di indagine non distruttiva, PSA3 è stato applicato in emulsione con i leganti e sui supporti già descritti per il giallo di piombo e stagno tipo I.



Gli spettri di riflettanza e i parametri colorimetrici in tabella 31 mostrano analogie per le stesure di PSB3 su intonaco, gesso e colla e tela, ad affresco con colla, olio ed uovo. Una lieve differenza nei dati spettro colorimetrici è individuabile nel caso di PSB3 applicato ad uovo su gesso e colla. Tale strato, infatti, appare più scuro degli altri ($L^*=84$) e con una maggiore quantità di b^* ($=64$) ad indicare, a confronto con le altre stesure, una tinta più gialla. Il dato è riconducibile all'impiego del tuorlo come legante che può aver influito sulla resa cromatica di PSB3.

Confrontando i dati delle stesure con quelli relativi alla sola polvere di PSB3, in tabella 31, è possibile notare come l'andamento dello spettro di riflettanza coincide con quelli dello stesso pigmento applicato in emulsione con leganti su diversi supporti.

Quanto ai parametri colorimetrici, per la polvere di PSB3, sono identificabili in $L^* = 73$, $a^* = 3$, $b^* = 51,24$. Dal confronto con le stesure emerge chiaramente come gli strati di pigmento e legante appaiono più luminosi ($84 <L^*> 92$) e sono caratterizzati da una tinta caratterizzata da una componente verde ($-0,68 <a^*> -7$) piuttosto che rossa, ed una gialla (b^*) con valori compresi tra 28 e 64.

Dalle immagini nel *range* del visibile (figura 17) è possibile notare come il legante ed il supporto possono influire sulla resa cromatica, ed in particolare sulla luminosità, del giallo di piombo e stagno tipo II.

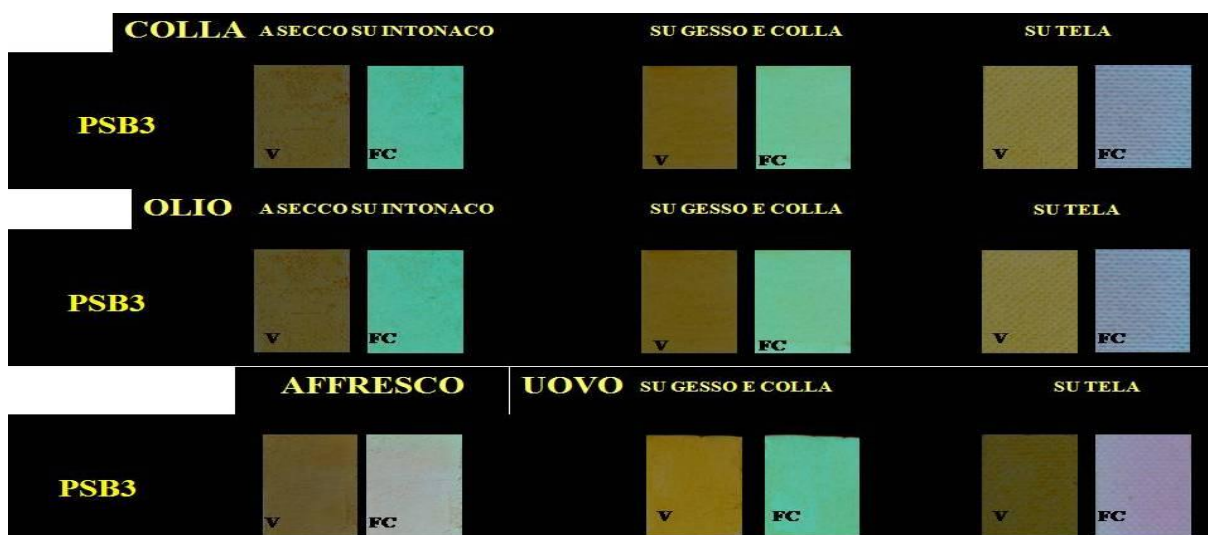


Figura 17: confronto tra fotogrammi nel visibile (V) e in infrarosso falso colore (FC)

Le immagini in falso colore (figura 17) registrate sui diversi supporti sui cui sono stati applicati strati pittorici mediante colla, olio e tuorlo d'uovo mostrano, in tutti i casi, campiture di colore omogeneo per lo più tendenti al bianco. Le sfumature rosate e verde/azzurro sono imputabili al supporto sul quale il pigmento è stato applicato in strati non completamente coprenti.

2.2.1.4. Il giallo di piombo e stagno tipo II preparato secondo le indicazioni del Manoscritto Bolognese.

L'elaborazione dei risultati ottenuti dall'analisi dei campioni del giallo di piombo e stagno tipo II ottenuto dalla messa a punto di ricette dedotte dalla stechiometria dei composti, ha consentito di definire le condizioni sperimentali per la preparazione del *zallolin da depentori* seguendo le indicazioni della ricetta 273 del Manoscritto Bolognese (tabella 32).

Tabella 32: ricette per la preparazione del giallo di piombo e stagno tipo II secondo le indicazioni del Manoscritto Bolognese			
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'	
273 Manoscritto Bolognese	Calcina PbSn	2 lb	6,54 g
	paternoster (272 Ms Bolognese)	2 lb	6,54 g
	Pb ₃ O ₄	2 e mezza lb	8,18 g
	SiO ₂	mezza lb	1,63 g
Campione	Reagenti	Quantita'	Condizioni Sperimentali
PSMsBZ	CPbSnC; PSMsBA; Pb ₃ O ₄ ; SiO ₂	2.18 g; 2.18 g; 2.72 g; 0.54 g	800°C per 5 ore piano di terracotta
PSMsBZA	CPbSnD; PSMsBA; Pb ₃ O ₄ ; SiO ₂	0.65 g; 0.65 g; 0.81g; 0.16g	800°C per 5 ore piano di terracotta



Figura 18: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

Come si evince dalla tabella 32, i due campioni sperimentali si differenziano solo nella tipologia di *calcina di giallo di piombo e stagno* inserita nella miscela. Nel caso di PSMsBZ è stato impiegato il campione CPbSnC, di colore giallo pallido, che dalle analisi eseguite risulta essere composto prevalentemente da stannato di piombo e ossido di stagno libero. In PSMsBZ, invece, è stata inserita la calcina identificata dalla sigla CPbSnD, una polvere di colore giallo costituita da composto chimico Pb₂SnO₄.

I due campioni sperimentali ottenuti dalla riproduzione della ricetta 273 del Manoscritto Bolognese si presentano in forma di polvere giallo intenso (figura 18).

2.2.1.4.1. Microscopio elettronico a scansione con sonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman

Tabella 33: risultati delle analisi				
Campione	SEM-EDS* (conc. Molare)	XRF (cps)	Micro-Raman (cm⁻¹)	Risultato
PSMSZ	Pb=1.3 Sn=4.7 Si=0.2 Pb=3.0 Sn=1.3 Si=0.8	Pb=133628 Sn=5191	134 (vs), 142(vs), 201 (m), 279(w), 299(w), 333 (br), 463 (w), 528 (br), 638 (w)	PbSnO ₃ , Pb ₂ SnO ₄ , SnO ₂
PSMSZA	Pb=3.2 Sn=1.5 Si=1	Pb=127414 Sn=1944	144 (vs), 331 (br), 454 (br)	PbSnO ₃

I risultati delle analisi dei campioni ottenuti dalle indagini scientifiche eseguite sui campioni mostrati in tabella 33, evidenziano che il campione PSMSZ (prodotto da minio, silice, PSMSBA1 e CPbSnC) si arriva alla formazione di una miscela di fasi. Il dato, suggerito dalle diverse concentrazioni rilevate dall'elaborazione dei risultati ottenuti dal SEM-EDS, è confermato dalla spettroscopia Raman.

Le misure eseguite sul campione, infatti, rilevano (tabella 33 e figura 19) prevalentemente Pb₂SnO₄ a 134 (vs), 201 (m), 279(w), 299(w), 333 (br), 463 (w), 528 (br) cm⁻¹ e tracce di SnO₂ a 638 (w) cm⁻¹ (Clark R.H.J. et al, 1995; Bell I.M., et. Al, 1997 ; Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004; Borgia et al, 2007; Kock L.D., De Waal D., 2008). La spalla a 142 cm⁻¹ potrebbe indicare sia PbO che PbSnO₃.

Il campione PSMSZA ottenuto da minio, silice, PSMSBA1 e CPbSnD appare decisamente più omogeneo ed, inoltre, identifica le bande Raman di PbSnO₃, formula chimica riconducibile al giallo di piombo e stagno tipo II, a 144 (vs), 331 (br), 454 (br) cm⁻¹.

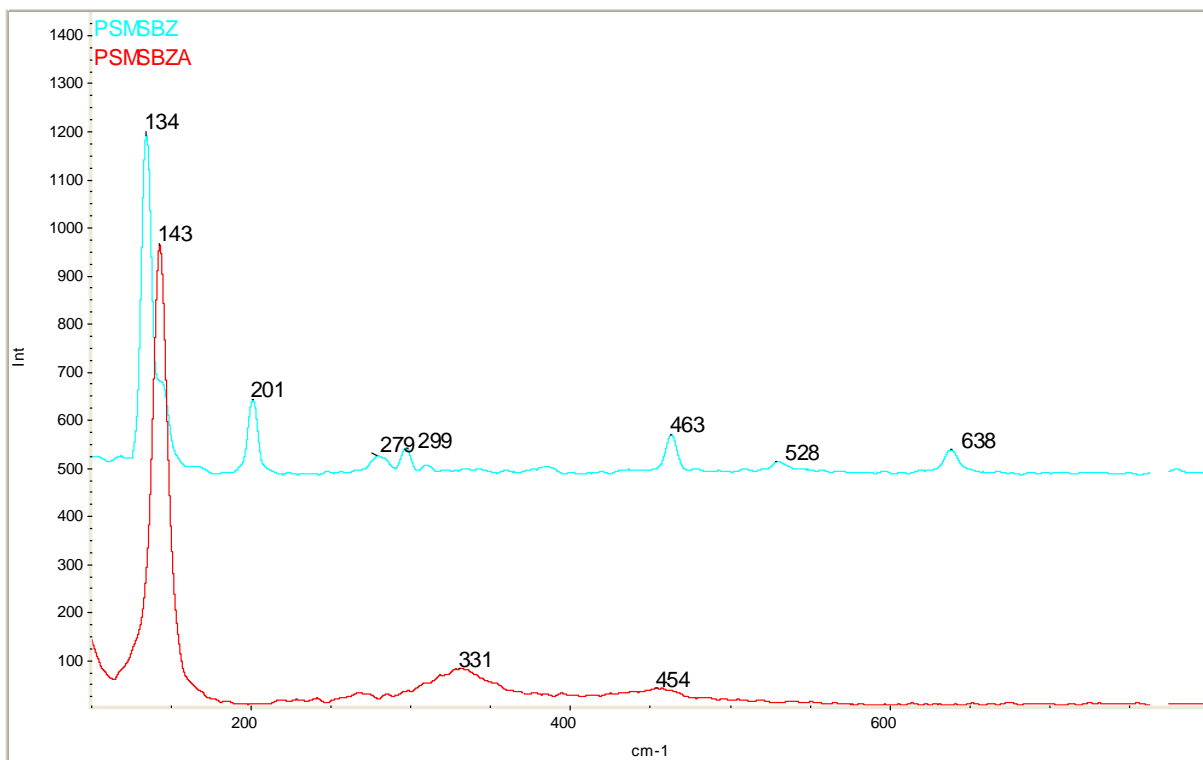


Figura 19: spettri Raman dei campioni PSMSZ E PSAMZA.

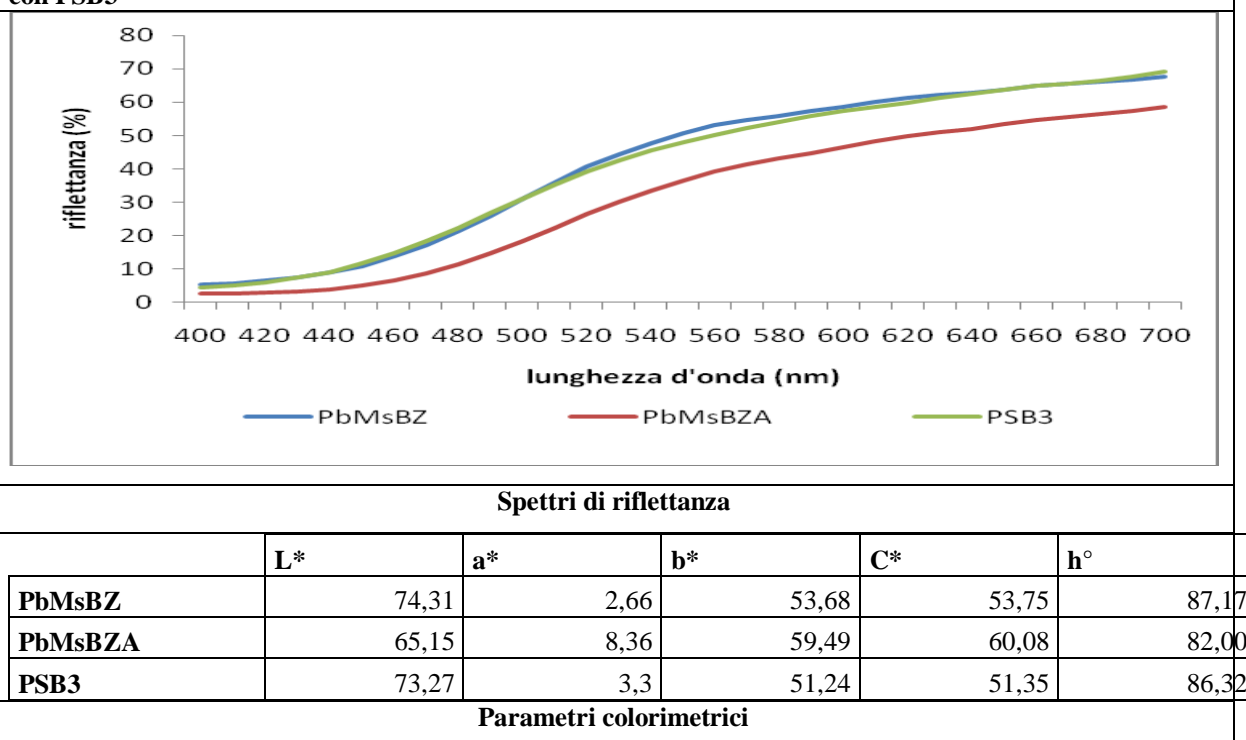
In sintesi per raggiungere lo stannato di piombo cubico tipo pirocloro è necessario avere le giuste proporzioni di piombo, stagno e silice nella miscela di partenza. L'inserimento di quantitativi di stagno in eccesso come nel caso di PSABZ conduce alla formazione di un composto chimico eterogeneo in cui i reagenti non partecipano completamente alla reazione chimica innescata (Clark R.H.J. et al, 1995; Bell I.M., et. Al, 1997 ; Sandalinas et al, 2004; Borgia et al, 2007; Kock L.D., De Waal D., 2008).

2.2.1.4.2. polveri: spettrocolorimetria di riflettanza

Lo studio del colore (tabella 34) dei campioni riprodotti seguendo i dettami della ricetta 273 del Manoscritto Bolognese, conferma i dati analitici. Una maggiore attinenza con il campione PSB3 ottenuto dalla prima fase sperimentale, è riconoscibile nello spettro di riflettanza e nei parametri colorimetrici di PSMSZ. I valori indicati concordano con i dati colorimetrici riportati in letteratura per il giallo di piombo e stagno tipo II (Kühn H., 1993; Hradil et al., 2007)..

Il campione PSMSZ si mostra di un colore giallo più caldo come dimostrato dall'aumento del parametro b* di circa 5 rispetto a PSMSBZ e PSB3.

Tabella 34: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici delle stesure di PSMZ e PSMZA a confronto con PSB3



2.2.3. ANTIMONIATO DI PIOMBO (GIALLO DI NAPOLI)

La produzione dell'antimoniato di piombo, più comunemente conosciuto come giallo di Napoli, è stata realizzata seguendo dati di letteratura (Moretti C. et al, 1985; Wainwright I. M. et al. 1986). I prodotti sperimentali sono identificati dalla sigla APA seguita da un numero progressivo che indica le diverse condizioni sperimentali adottate (tabella 35).

Tabella 35: ricette per la preparazione del giallo di Napoli

CAMPIONE	REAGENTI	QUANTITA'	MOL	CONDIZIONI SPERIMENTALI
APA1	Pb ₃ O ₄ , Sb ₂ O ₃	5.94g; 3.79g	Pb:Sb=1:1	t=900 °C con 5h crogiolo di porcellana
APA2	Pb ₃ O ₄ , Sb ₂ O ₃	5.94g; 3.79g	Pb:Sb=1:1	t=950 °C con 5h crogiolo di porcellana
APA3	Pb ₃ O ₄ , Sb ₂ O ₃	5.94g; 3.79g	Pb:Sb=1:1	t=900 °C con 5h terracotta con carta da filtro ⁹⁸

⁹⁸ «Molti vi sogliano mettere un poco di feccia, poi stratasi in un piatterello sopra un foglio di carta, e cociasi come si ragionerà», Piccolpasso C., *Li tre libri dell'arte del vasaio*, Firenze, 1976, c. 25v, p. 108.



Figura 20: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

Le immagini dei campioni in figura 20, permettono di riconoscere in APA1 una polvere in parte vetrificata a causa del crogiolo nel quale è stata fatta avvenire la sintesi. Il campione APA2 si caratterizza per la presenza di diverse fasi di colore arancio e giallo intenso. Solo APA3, che a differenza degli altri due preparati è stato inserito in muffola su un piano di terracotta con interposta carta da filtro, ha un aspetto polverulento e dal colore giallo-arancio.

2.2.3.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.

Tabella 36: Risultati delle analisi					
Campione	SEM-EDS* (conc. molare)	XRF (cps)	XRD d(Å) con I(100%)	Micro-Raman	Risultato
APA1	-	-	-	131(vs), 146 (vs), 211 (m), 324 (m), 406(w), 516 (m), 652 (s), 935(w) cm^{-1}	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
APA2	Pb=2.9; Sb=1.7 Pb=1.5; Sb=3.6 Pb=2.3; Sb=2.8	Pb=1482; Sb=106	3.04	131(vs), 211 (m), 324 (m), 406(w), 516 (m), 652 (s) cm^{-1}	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
APA3	Pb=2.2; Sb=2.3 Pb=1.4; Sb=3.9	Pb=3240; Sb=347	3.05	131(vs), 211 (m), 324 (m), 406(w), 516 (m), 652 (s) cm^{-1}	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti

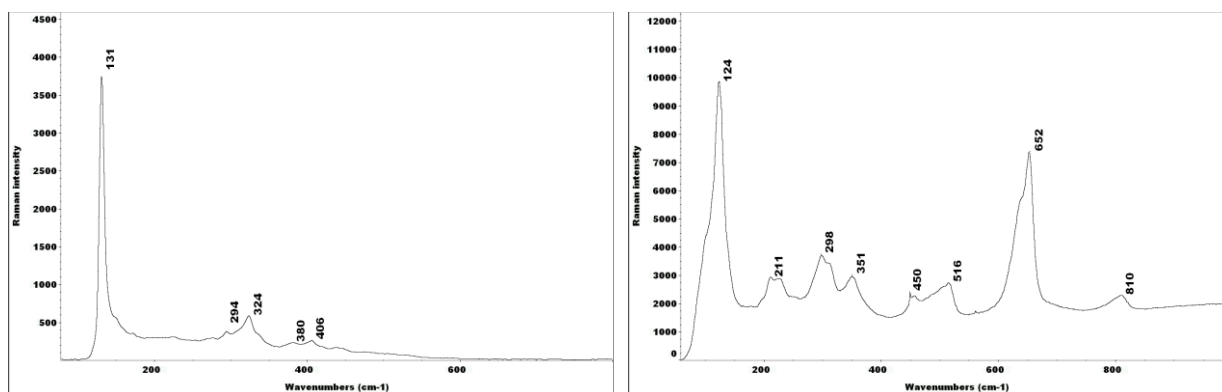
I dati mostrati in tabella 36 evidenziano che i tre campioni sperimentali si caratterizzano per una certa eterogeneità compositiva. Anche a livello macroscopico, l'unico campione che si presenta in forma di polvere omogenea dal colore giallo-arancio è rappresentato dal campione APA3 (figura 21).

L'analisi SEM-EDS del campione rileva un rapporto Pb:Sb = 0,5 (rapporto in peso) accanto a tracce di altre tipologie di antimonio di piombo con diverse stechiometrie.

I risultati ottenuti dall'applicazione della diffrazione dei raggi X al campione APA3, riconoscono una composizione eterogenea caratterizzata dalla presenza di Pb₂Sb₂O₇ (JCPDS 18-687) che identifica la forma di antimonio di piombo riconducibile al giallo di Napoli ma

anche di altri composti: $\text{Pb}_{2.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_{6.75}$ (JCPDS 43-0883), $\text{Pb}_{3+x}\text{Sb}_2\text{O}_{8+x}$ (JCPDS 34-1196) e PbSbO_6 (JCPDS 34-0912). Il riconoscimento di più fasi in campioni sperimentali di antimoniato di piombo è stato relazionato anche da altri ricercatori (Dick et al, 2005).

La presenza di più composti nei campioni è confermata dall'analisi micro-Raman.



a)

b)

Figura 21 a e b: spettri micro-Raman di alcuni grani del campione APA3

In APA3 gli spettri mostrati in figura 18 a e b, presentano le bande Raman identificate da Clark (1995) e Daniilia (2008) per l'antimoniato di piombo. Nel nostro caso, però si mostrano numeri d'onda differenti ed, in aggiunta, altri picchi probabilmente associabili alla presenza di più composti.

In particolare, lo spettro in figura 18 a, presenta le bande a 131 cm^{-1} (vs), 324 cm^{-1} (m) e 406 cm^{-1} (w) che, in accordo con i dati riportati da Sakellariou (Sakellaiou K. et al., 2004), possono essere associati al giallo di Napoli ottenuto a $950\text{ }^\circ\text{C}$. Anche l'analisi SEM-EDS conferma la presenza di questo composto in alcune aree del campione APA3 (Sb:Pb = 1.2 p/p).

Diverso è lo spettro mostrato in figura 18 b; le bande più intense a 211 cm^{-1} (m), 516 cm^{-1} (m) and 652 cm^{-1} (s), sono associabili alla rosiaite (PbSb_2O_6), composto facilmente ottenibile durante la produzione del giallo di Napoli (Dik J. et al, 2005; Kock L. D. et al, 2008). Le altre bande indicate in figura 21 b possono essere attribuite ad un disordine indotto nella simmetria reticolare a causa della distorsione degli ottaedri SbO_6 o anche ad una diversa posizione occupata dai cationi Pb nella struttura cristallina (Rosi F. et al., 2009).

Lo spettro micro-Raman dell'antimoniato di piombo, in accordo con dati di letteratura (Rosi F. et al 2009), è stato ricavato solo per il campione APA1 (figura 22). Le due bande intense a 131 e 146 cm^{-1} , così come quelle tra 450 e 500 cm^{-1} sono attribuibili a diversi arrangiamenti del legame Pb-O all'interno della struttura cristallina ed al rapporto stechiometrico tra Pb e Sb del prodotto finale (Forst R. et al., 2003; Rosi F. et al 2009).

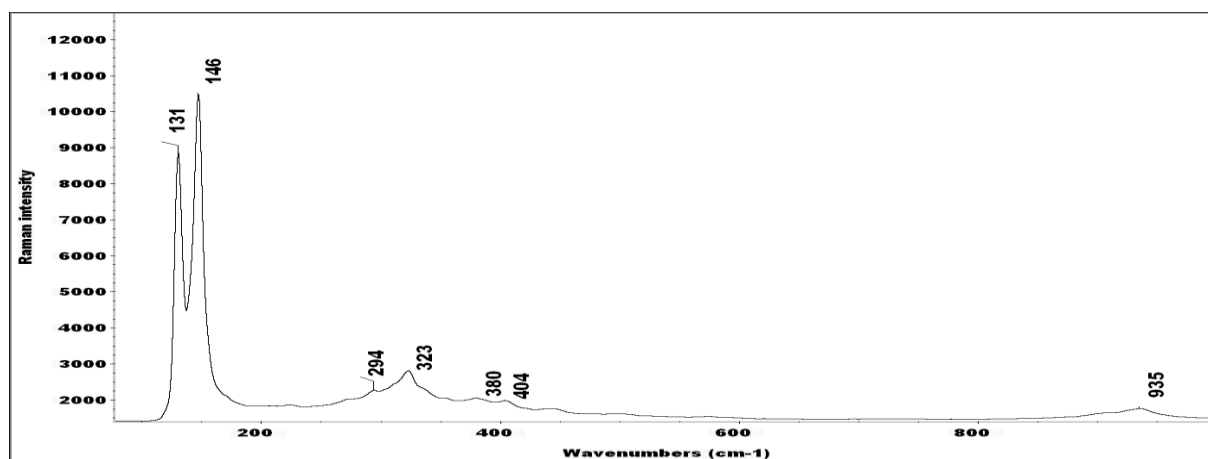


Figura 22: spettro micro-Raman di alcuni grani del campione APA1.

La lettura dei dati relativi ai campioni sperimentali di antimonio di piombo non è affatto semplice. Come mostrato dalla lettura delle indagini scientifiche mirate alla definizione delle caratteristiche chimiche dei prodotti finali, essi risultano una miscela di fasi di diverse di antimonio di piombo.

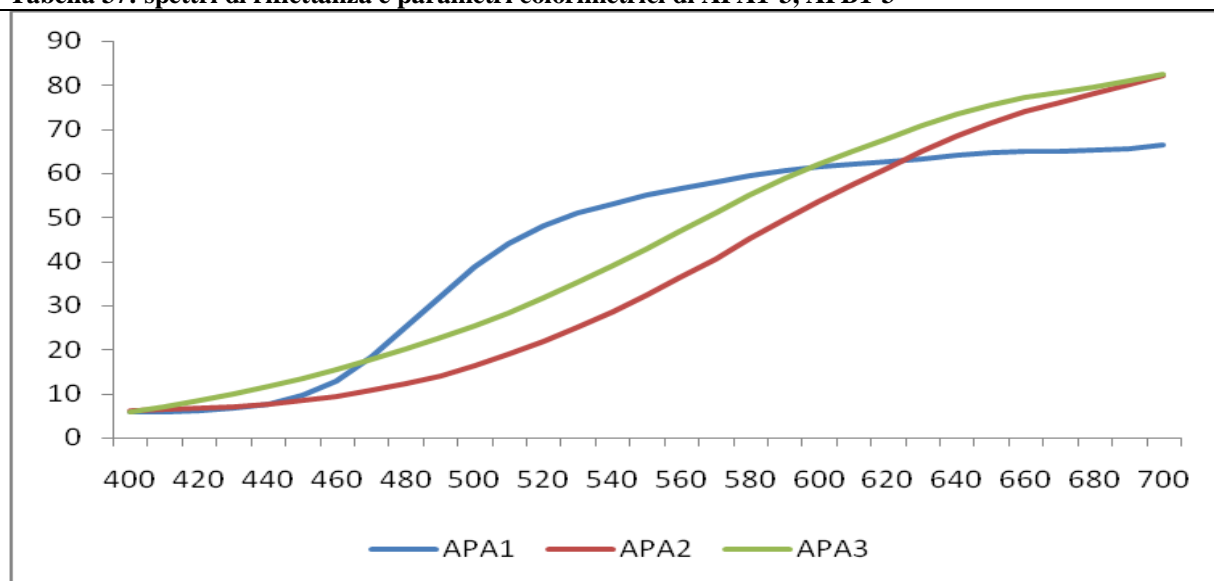
Un'ulteriore difficoltà è rilevata nell'interpretazione degli spettri Raman poiché il confronto dei dati ottenuti dai campioni di antimonio di piombo prodotti in laboratorio con quelli di libreria (Clark R.H.J. et al, 1995; Burgio L. et al, 2001; Sandalinas et al, 2004; Sakellariou K. et al 2004; Danilii S. et al. 2008; Kock L.D. et al, 2008) non ha identificato una corrispondenza univoca. In particolare il picco molto intenso dello stretching del legame Pb-O dell'antimonio si riporta a numeri d'onda compresi tra 125 e 147 cm^{-1} in base alla temperatura di fusione (Sakellariou K., et al., 2004; Borgia I., et al., 2007). In particolare lo studio condotto da Sakellariou ed il suo gruppo di lavoro (Sakellariou K., et al., 2004) mette in evidenza come il picco del Pb-O può mostrarsi a 134 cm^{-1} quando il composto è ottenuto da una fusione a 800°C, a 130 cm^{-1} se scaldato a 950°C ed infine a 124 cm^{-1} se sottoposto a riscaldamento a 1100°C.

Ulteriori *shift* dello stretching del Pb-O potrebbero far comparire la banda più intensa dell'antimonio di piombo intorno ai 140 cm^{-1} causando altri problemi interpretativi. Tra 144 e 147 cm^{-1} , infatti, compare il picco caratteristico dell'ossido di piombo sia nella forma ortorombica (massicot) che tetragonale (litargirio).

Infine alcuni degli spettri Raman di letteratura sono stati eseguiti su un antimonio di piombo di tipo commerciale (Kremer) di cui non sono note le modalità di preparazione le cui modalità di preparazione sono sconosciute (Clark R.H.J. et al, 1995).

2.2.3.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza

Tabella 37: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici di APA1-3, APB1-3



Spettro colorimetria

	L*	a*	b*	C*	h°
APA1	76,91	-2,65	57,84	57,9	92,62
APA2	65,45	21,62	49,88	54,36	66,57
APA3	72,14	14,94	47,13	49,44	72,41

I dati spettro colorimetrici in tabella 37 consentono di riconoscere l'eterogeneità dei pigmenti APA1-3. In particolare: il campione APA1 è composto da una polvere gialla (la cui tinta si ottiene da $a^*=-2$ e $b^*=57$) frutto di una invetriatura prodottasi in seguito alla fusione sulle pareti del crogiolo; APA2 si manifesta in forma di grani aranciati ($a^*=21$ e $b^*=49$) di grandi dimensioni ed infine, APA3 si presenta come una polvere omogenea e di colore giallo caldo ($a^*=21$ e $b^*=49$).

Dal confronto con i dati di letteratura relativi alla caratterizzazione dell'antimoniato di piombo mediante spettro colorimetria di riflettanza, solo APA3 presenta analogie con i valori di a^* e b^* pubblicati da altri autori (Sakellariou K., et al. 2004). Il nostro campione rispetto ai valori di letteratura presenta un valore di brillantezza minore⁹⁹.

⁹⁹ Nel nostro caso $L^*=65.45$, Sakellariou K., et al. 2004 propongono per il campione prodotto a 950°C per 5 h $L=61.11$. La differenza potrebbe essere legata ad una temperatura minore di fusione (900°C) a cui il nostro campione è stato sottoposto.

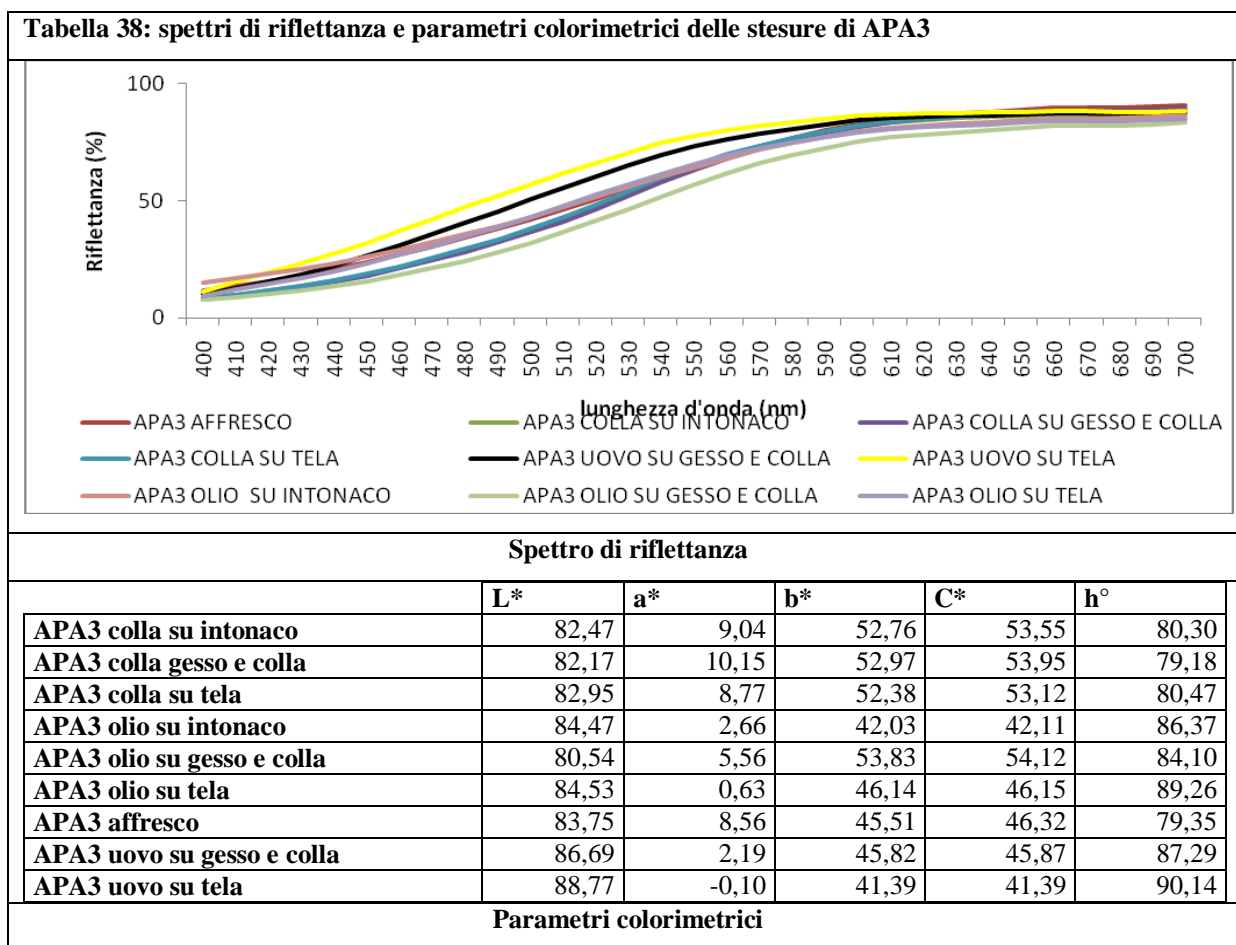
2.2.3.3. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falso colore

Allo scopo di completare la caratterizzazione di $Pb_2Sb_2O_7$ mediante tecniche di indagine non distruttiva e poco costose, APA3 è stato applicato su diversi supporti (intonaco, gesso e colla e tela) mediante colla di coniglio, tuorlo d'uovo, olio di lino. Sull'intonaco è stato preparato anche uno strato affresco.

I campioni sono stati sottoposti a misure spettro-colorimetriche e tecniche di indagine fotografica IR falso colore.

Gli spetti di riflettanza in tabella 38 mostrano analogie per le stesure di APA3 applicate sui diversi supporti e con i diversi leganti scelti per la sperimentazione.

Alcune differenze, come per gli altri pigmenti esaminati, sono riscontrabili in relazione ai parametri colorimetrici. I valori di L^* sono compresi tra 80 e 88, la tinta si forma con valori di a^* che oscillano tra 0,63 a 10 e di b^* tra 41 e 52. Quest'ultima trova corrispondenze in relazione alla tipologia di legante: $b^*=52$ per la colla, $b^*=45$ per l'uovo, $b^*=41$ quando applicato ad affresco. La componente gialla è meno stabile nel caso di APA3 steso con l'olio ($42 < b^* > 53$).



Confrontando i dati delle stesure con quelli relativi alla sola polvere di APA3, in tabella 38, è possibile notare come l'andamento dello spettro di riflettanza coincide con quelli dello stesso pigmento applicato in emulsione con i leganti sui diversi supporti. Anche in questo caso le differenze si determinano in relazione ai parametri colorimetrici che per la polvere si identificano in: $L^* = 72$, $a^* = 14$, $b^* = 47$.

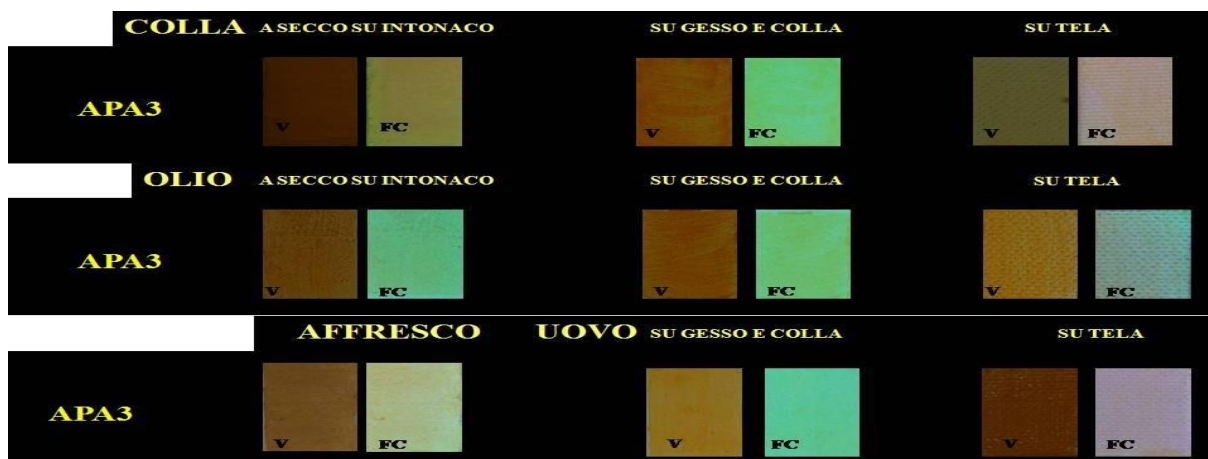


Figura 23: confronto tra fotogrammi nel visibile (V) e in infrarosso falso colore (FC)

Dalle immagini nel *range* del visibile (figura 23) è possibile notare come il legante ed il supporto possono influire sulla resa cromatica dell'antimoniato di piombo.

Le immagini in falso colore registrate (figura 23) sui diversi supporti sui cui sono stati applicati strati pittorici mediante colla, olio e tuorlo d'uovo mostrano, in tutti i casi, campiture di colore omogeneo per lo più tendenti al bianco. Le sfumature rosate e verde/azzurro sono imputabili al supporto sul quale il pigmento è stato applicato in strati non completamente coprenti.

2.2.1.4. Antimoniato di piombo preparato secondo le indicazioni di alcuni ricettari e trattati.

La seconda fase sperimentale è stata improntata sulla riproduzione di alcune delle ricette indicate da Cipriano Piccolpasso, Giambattista Passeri e Valerio Mariani da Pesaro.

Come precedentemente descritto, Cipriano Piccolpasso è il primo a descrivere nel dettaglio le modalità di ottenimento del *zallolin*, proponendo sette ricette nelle quali *piombo*, *antimonio*, *feccia* e *sal comune* sono combinati in maniera diversa. Anche i quantitativi di ciascun reagente subiscono variazioni da una ricetta all'altra.

Tabella 39: ricette e condizioni sperimentali impiegate per la riproduzione degli antimoniati di piombo secondo le indicazioni di Piccolpasso, Passeri e Valerio Mariani da Pesaro				
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
Ricetta comune Piccolpasso Passeri	Antimonio	4 lb	1308,672 g	
	Piombo	6 lb	1936,008 g	
	Feccia	1 lb	327,168 g	
Campione	Reagenti	Quantita'	Mol	Condizioni Sperimentali
PSAPPA1	Sb ₂ O ₃ ; PbO; C ₄ H ₅ KO ₆	1.30 g; 1.90 g; 0.30 g	Pb:Sb =2:1	800°C per 5 ore piano di terracotta
PSAPPA2	PSAPPA1	1 g		800°C per 5 ore piano di terracotta
PSAPPB1	Sb ₂ O ₃ ; Pb ₃ O ₄ ; C ₄ H ₅ KO ₆	1.30 g; 1.91 g; 0.30 g	Pb:Sb =1:2	800°C per 5 ore piano di terracotta
PSAPPB2	PSAPPB1	1 g		800°C per 5 ore piano di terracotta
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
Piccolpasso Zallolino A e Castellani A	Antimonio	1 lb	327,168 g	
	Piombo	1,5 lb	491,52 g	
	Feccia	1 on.	27,267 g	
	Sale	1 on.	27,267 g	
Campione	Reagenti	Quantita'	Mol	Condizioni Sperimentali
PSAPZ1	Sb ₂ O ₃ ; Pb ₃ O ₄ ; C ₄ H ₅ KO ₆ ; NaCl	3.27 g; 4.91 g; 2.76 g; 2.76 g	Sb:Pb =1.1: 0.7	800°C per 5 ore piano di terracotta
PSAPZ2	PSAPZ1	2 g		800°C per 5 ore piano di terracotta
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
Piccolpasso Zallolino B	Antimonio	2 lb	654,336 g	
	Piombo	3 lb	981,504 g	
	Feccia	1 on	327,168 g	
	Sale	0,5 on	13,5 g	
Campione	Reagenti	Quantita'	Mol	Condizioni Sperimentali
PSAPZB1	Sb ₂ O ₃ ; Pb ₃ O ₄ ; C ₄ H ₅ KO ₆ ; NaCl	0.66 g; 0.98 g; 0.32 g; 0.01 g	Sb:Pb =2: 1	800°C per 5 ore piano di terracotta
PSAPZB2	PSAPZB1	0,5 g		800°C per 5 ore piano di terracotta
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'		
Valerio Mariani da Pesaro (Dick J. et al. 2005)	PbO,	5 on	136,32	
	Sb ₂ O ₃ ,	3 on	81,79	
	NaCl	2 on	54,52	
Campione	Reagenti	Quantita'	Mol	Condizioni Sperimentali
APB1	PbO, Sb ₂ O ₃ , NaCl	1.36g; 0.82g; 0.55g	Pb:Sb=1:1	t=900 °C con 5h crogiolo di porcellana
APB2	PbO, Sb ₂ O ₃ , NaCl	1.36g; 0.82g; 0.55g	Pb:Sb=1:1	t=950 °C con 5h crogiolo di porcellana
APB3	PbO, Sb ₂ O ₃ , NaCl	1.36g; 0.82g; 0.55g	Pb:Sb=1:1	t=1050 °C con 5h crogiolo di porcellana

La riproduzione dei precetti di Piccolpasso è stata impostata sulla scelta di tre ricette rappresentate dalla sola comune a Giambattista Passeri e da due delle varianti che per la preparazione del *zallolino* prevedono la *feccia* di vino (bitartrato di potassio, C₄H₅KO₆) ed il *sal comune* (NaCl) aggiunti a *piombo* e *antimonio* (tabella 39). Relativamente a questi due

reagenti come descritto al capitolo 1, la critica tende a far coincidere nel primo gli ossidi di piombo (PbO o Pb_2O_3) per il secondo, opinioni discordi propongono l'ossido di antimonio o il solfuro di antimonio¹⁰⁰ (Wainwright I. M., et. al, 1986; Moretti C., Reglich S., 1984; Seccaroni C., 2006; Kock L.D., De Wall D. 2008; Maggetti M., Neururer Ch., 2008).

Per la preparazione del *zallolino* alla maniera di Cipriano Piccolpasso sono stati impiegati ossido di antimonio, Sb_2O_3 , e minio, Pb_2O_3 per PSAPPA1, PSAPZ1, PSAPZB1. Il litargirio, invece, è stato inserito per verificarne l'influenza sul prodotto finale nel campione PSAPPA2, che rappresenta la variante di PSAPPA1.

Tutti i campioni descritti, come suggerito dallo stesso autore di riferimento, sono stati sottoposti ad una seconda cottura (PSAPPA2, PSAPZ2, PSAPZB2) previa macinazione della polvere ottenuta dalla prima fusione.

Le miscele sono state inserite in muffola adagiando la polvere su un piano di terracotta.

L'ultimo gruppo di ricette, contrassegnate dalla sigla APB 1-3, riproduce i precetti contenuti nel trattato sulla miniatura di Valerio Mariani da Pesaro (Buzzegoli E. et al., 2000; Dick J et al., 2005). I preparati per la fusione sono stati realizzati partendo dagli stessi quantitativi di PbO , Sb_2O_3 e $NaCl$ che, macinati finemente in mortaio d'agata, sono stati sottoposti a cottura in muffola a temperature comprese tra 900 e 1050 °C (tabella 39).

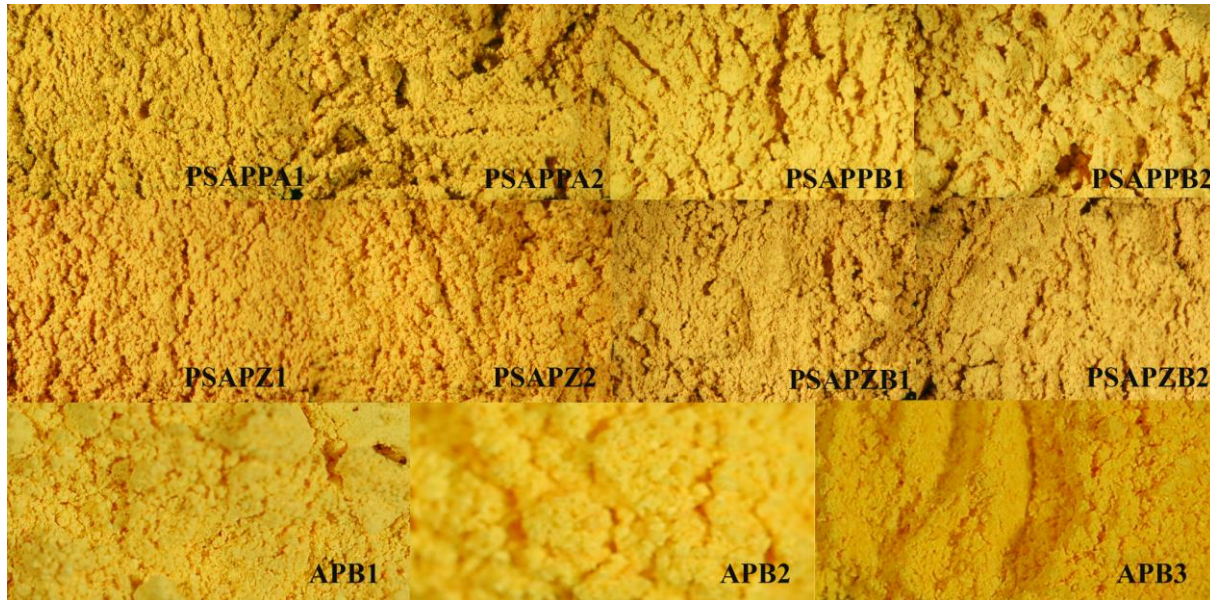


Figura 24: foto dei pigmenti prodotti.

¹⁰⁰ Il termine *antimonio* nelle fonti indica l'antimonite o stibnite, un minerale costituito da solfuro di antimonio (Sb_2S_3). Il riferimento all'elemento chimico (Sb) veniva indicato con *regolo o regolo di antimonio* (Seccaroni C., 2006, pp. 19-23; Moretti C, Hrellich S., 2005, pp. 19-20). Alcuni studi all'antimoniato di piombo e le indicazioni contenute nelle ricette descritte al capitolo 1 consentono di affermare che con tutta probabilità per la preparazione del composto si procedeva preventivamente all'ossidazione del solfuro di antimonio (W. E. S. Turner e H. P. Rooksby nel 1959, M. Bimson e I. C. Freestone nel 1983 e Moretti C. e Reglich S. nel 2005).

I campioni ottenuti dalla riproduzione delle ricette scelte per l'antimoniato di piombo (figura 24) si mostrano in forma di polvere nelle tonalità del giallo. I campioni APB1-3 si mostrano di un giallo più intenso rispetto a tutti gli altri campioni.

A livello macroscopico non sembrano rilevarsi fasi diverse.

2.2.1.4.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.

Tabella 40: risultati delle analisi

Campione	SEM-EDS* (conc. molare)	XRF (cps)	Micro-Raman (cm ⁻¹)	Risultato
PSAPPA1	Pb=2.4 Sb= 2.4 K=0.2 Pb=2.3 Sb=2.5 K=0.2 Pb=2.3 Sb=3.1 K=0.2	Pb=128286 Sb=4487 K=261	132 (vs), 153(br), 217(w), 267(w), 306(w), 359(w), 395(w), 427(w), 472(w), 496(w), 528(m), 665(m), 818(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPPA2	Pb=2.6 Sb= 2.8 K=0.2 Pb=2.4 Sb= 3 K=0.3 Pb=2.3 Sb= 2.9 K=0.3	Pb=144787 Sb=5023 K=234	131 (vs), 156(s), 238(w), 306(w), 322(m), 365(w), 427(w), 412(w), 475(w), 496(w), 528(m), 653(m), 818(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPPB1	Pb=2.5 Sb= 2.9 K=0.2 Pb=2 Sb=3.5 K=0.3 Pb=2.3 Sb= 3.1 K=0.2	Pb=151417 Sb=5875 K=174	133 (vs), 239(br), 307(w), 359(m), 427(w), 496(w), 526(m), 654(m), 818(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPPB2	Pb=2.3 Sb= 2.9 K=0.2 Pb=2.2 Sb= 3.3 K=0.3	Pb=143093 Sb=5933 K=160	131 (vs), 238(br), 304(w), 359(m), 496(w), 528(m), 659(m), 819(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPZB1	Pb=2 Sb= 3.1 K=0.1 Pb=2.5 Sb= 2.6 K=0.2 Pb=1.8 Sb= 3 Na=0.1 K=0.1	Pb=161886 Sb=6202	132 (vs), 238(br), 301(w), 359(br), 491(w), 512(w), 530(m), 663(s)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPZB2	Pb=2.6 Sb= 2.8 Na=tr K=0.1 Pb=2.6 Sb= 2.9 Na=0.1 K=0.1 Pb=2.8 Sb= 2.3 Na=0.1	Pb=168005 Sb=7697 K=158	131(vs), 197(w), 239(br), 305(w), 356(br), 480(w), 498(br), 528(m), 658(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPZ1	Pb=2.2 Sb= 3.2 Na=0.5 Pb=1.7 Sb= 4 Na=0.08	Pb=138099 Sb=5434	124(vs), 199(m), 234(m), 308(br), 362(m), 480(w), 497(w), 524(s), 657(w), 819(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
PSAPZ2	Pb=2.5 Sb=3 Na=0.3 Pb=2.66 Sb=2.8 Na=0.4	Pb=148574 Sb=6050	129(vs), 198(w), 234(w), 308(br), 361(w), 498(w), 524(m), 657(m), 822(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
APB1	Pb=1.7; Sb=3.0	Pb=3286; Sb=627	112(s), 121(m), 132, (m), 198(w), 236(w), 304(br), 361(w), 434(w), 520(m), 817(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
APB2	Pb=1.6; Sb=2.7	Pb=3124; Sb=567	113(s), 123(m), 201(w), 237(m), 306(br), 364(w), 434(w), 521(m), 819(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti
APB3	Pb=1.5; Sb=2.5	Pb=3091; Sb=537	113(s), 123(s), 201(w), 237(m), 306(br), 364(w), 434(w), 521(m), 819(w)	Pb ₂ Sb ₂ O ₇ e altri composti

Come affermato nel paragrafo inerente la discussione dei risultati delle analisi ottenute dai campioni della prima fase sperimentale, la lettura dei dati relativi ai campioni costituiti da piombo e antimonio non è semplice. Dalla messa in opera delle indicazioni per la preparazione dell'antimoniato di piombo, infatti, si ottengono composti contraddistinti dalla presenza di più fasi cristalline con caratteristiche chimico-fisiche tali da renderne complessa l'identificazione.

L'eterogeneità strutturale dei campioni sperimentali di antimoniato di piombo ottenuti dalla riproduzione di alcune delle ricette indicate dalle fonti per la preparazione del giallo a base di piombo e antimonio è ben evidente dai dati riassunti in tabella 40.

Analizzando i dati SEM-EDS relativi ai campioni PSAPPA e PSAPPB (ottenuti dalla riproduzione della ricetta comune a Piccolpasso e Passeri aggiungendo a ossido di antimonio e tartaro emetico rispettivamente minio e litargirio), si rilevano concentrazioni in peso di Sb:Pb piuttosto variabili. In PSAPPA1 e 2 si riconoscono valori compresi tra 0.5 e 0.8 indistintamente dalle due cotture applicate al campione. La stessa tendenza si verifica per PSAPPB1 e 2 anche se i rapporti tra i due elementi assumono valori tra 0.8 e 1.

I dati SEM-EDS suggeriscono la presenza di più fasi all'interno dei campioni sperimentali confermate dalla spettroscopia micro-Raman.

Dagli spettri mostrati in figura 25, si evince una certa omogeneità dei quattro campioni in esame che risultano costituiti da $Pb_2Sb_2O_7$ identificato dalle bande Raman a 131 (vs), 358 (br) e 495 (br) cm^{-1} (Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004). Rispetto ai dati di letteratura i nostri campioni sperimentali presentano numeri d'onda leggermente shiftati.

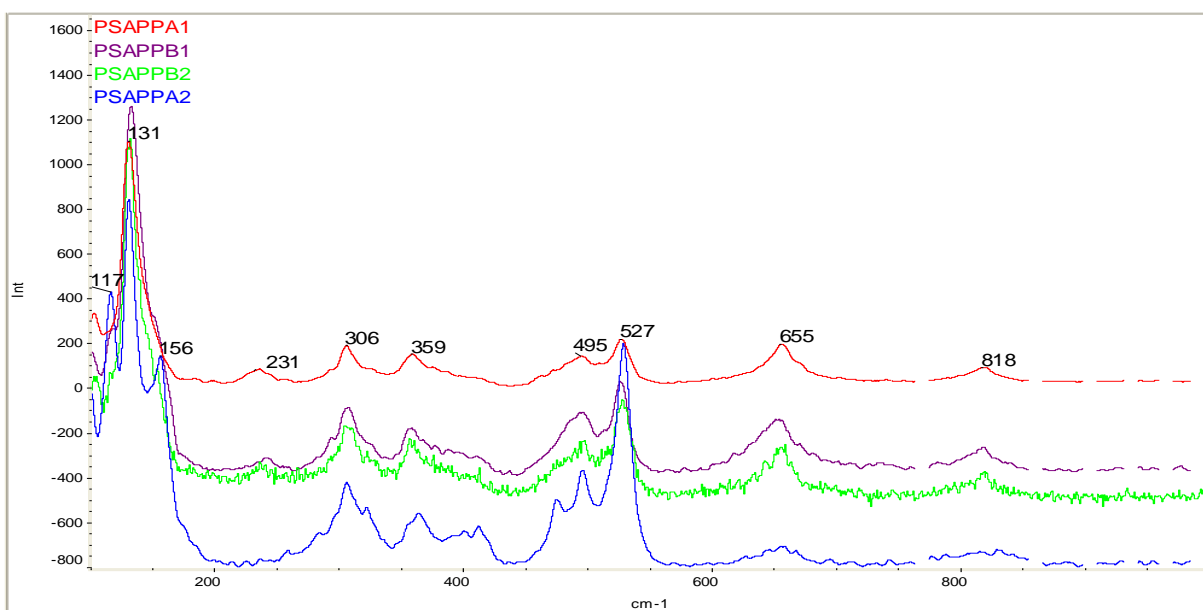


Figura 25: spettri Raman dei campioni ottenuti dalla riproduzione della ricetta comune a Piccolpasso e Passeri impiegando oltre ad ossido di antimonio e tartrato di potassio, PbO in PSAPPA e Pb_3O_4 in PSAPPB. I numeri 1 e 2 si riferiscono rispettivamente alla prima ed alla seconda fusione.

Sono inoltre evidenti le bande a 231(br), 527 (m) e 655 (m) attribuibili alla rosiaite PbSb_2O_6 . Tuttavia, anche in questo caso, i numeri d'onda mostrano valori di poco superiori ai dati di letteratura (Dick J. et al., 2005; Kock L.D., 2008).

La presenza di altri composti non ben identificati è presente nel campione PSAPPA2 in cui, oltre alle forme di antimoniato di piombo rilevate nella prima cottura, compaiono bande Raman a 117(m) e 156 (m) cm^{-1} .

I campioni sperimentali ottenuti dalla riproduzione della ricetta per il *Zallolino A* (coincidente con la tipologia Castellani, Piccolpasso C., 1976 pag. 22) di Cipriano Piccolpasso sono indicati dalla sigla PSAPZ1 e PSAPZ2. I risultati delle analisi mostrate in tabella 40, come negli altri casi descritti, riconoscono nei due campioni la presenza di più fasi. In particolare il rapporto Sb:Pb è più alto (0,8-1) nel campione sottoposto a prima cottura, diminuisce a seguito di una seconda fusione (0.6-0.7).

Le bande Raman mostrate nello spettro in figura 26 si identificano gli stessi composti descritti per i campioni precedenti. Tuttavia nei due campioni si osservano deboli bande nel *range* 180-230 cm^{-1} associato al bending del legame Cl-Pb-Cl che suggerirebbe la formazione di composti in cui i due elementi sono associati (Forst R. et al., 2003).

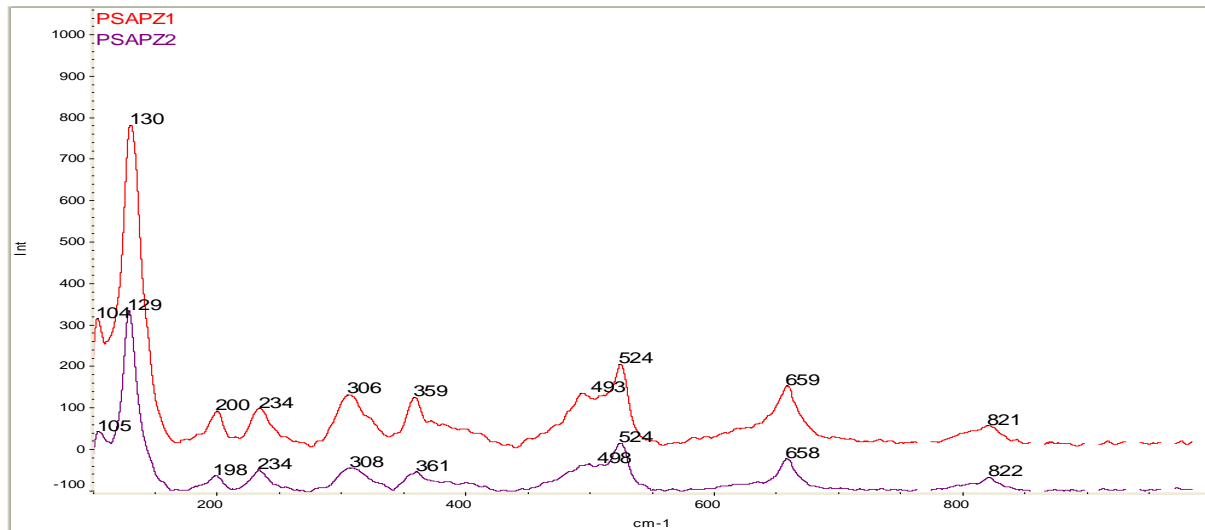


Figura 26: spettri Raman dei campioni ottenuti dalla riproduzione della ricetta relativa al *Zallolino A* e *Castellani A* di Cipriano Piccolpasso. PSAPZ1 indica la prima cottura, PSAPZ2 la seconda cottura.

Le analisi eseguite sui campioni PSAPZB1 e PSAPZB2 ottenuti dalla riproduzione della ricetta per *Zallolino B* (Piccolpasso C., 1976, pag. 22), come nel caso precedente identificano la presenza di più fasi nel composto finale. Il dato è deducibile dai rapporti Sb:Pb che nel caso di PSAPZ1 sono compresi tra 0.5 e 0.9 mentre a seguito della seconda cottura (PSAPZB2) scendono a 0.4-0.6.

Come per i quattro campioni precedentemente descritti si rilevano le bande Raman (figura 27) di $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ identificate a 131 (vs), 356 (br) e 508 (br) cm^{-1} (Sandalinas C. e Ruiz-Moreno S., 2004). Sono inoltre evidenti le bande a 231(br), 527 (m) e 655 (m) attribuibili a PbSb_2O_6 . Nel campione ottenuto dalla seconda cottura la banda a circa 658 cm^{-1} scompare suggerendo una diminuzione dalla fase a cui è collegata.

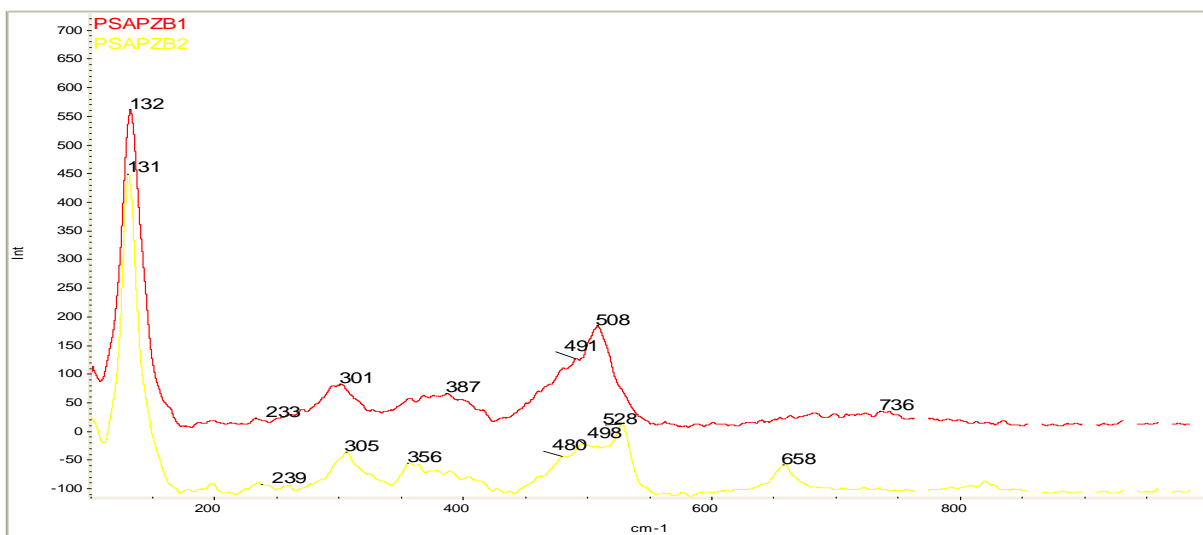


Figura 27: spettri Raman dei campioni ottenuti dalla riproduzione della ricetta relativa al *Zallolino B* di Cipriano Piccolpasso. PSAPZB1 indica la prima cottura, PSAPZB2 la seconda cottura.

Gli spettri Raman di tutti gli otto campioni sperimentali esaminati oltre a $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e PbSb_2O_6 presentano ulteriori bande che, come descritto al paragrafo relativo ai campioni APA1-3, sono attribuibili al disordine indotto della simmetria reticolare che potrebbe derivare dalla distorsione degli ottaedri SbO_6 o anche ad una diversa posizione occupata dai cationi Pb nella struttura cristallina per la presenza di fasi eterogenee dei campioni finali (Dick J. et al., 2005; Kock L.D., 2008; Rosi F. et al., 2009).

I campioni sperimentali identificati dalla sigla APB seguita da numeri progressivi ad indicare tempi e temperature di cottura, indicano i prodotti ottenuti dalla riproduzione della ricetta per *Giallo de vasari* di Valerio Mariani da Pesaro. La lettura dei risultati ottenuti dall'esecuzione di indagini scientifiche sui tre campioni è ancora più complessa rispetto a quella dei preparati secondo le indicazioni di Cipriano Piccolpasso.

Come si evince dalle concentrazioni molari dedotte dall'analisi SEM-EDS (tabella 40), i campioni APB1-3, rispetto a PSAPPA1-2, PSAPPB1-2, PSAPZ1-2, PSAPZA1-2, presentano una maggiore concentrazione di antimonio.

Gli spettri Raman ottenuti da APA1-3 (figura 28) mostrano le bande della rosiaite (PbSb_2O_6), a 236 cm^{-1} (m) e 520 cm^{-1} (s) and 652 cm^{-1} (s) (Dik J. et al, 2005; Kock L. D. et al, 2008).

Le altre bande indicate in figura 28 possono essere attribuite ad un disordine indotto nella simmetria reticolare a causa della distorsione degli ottaedri SbO_6 o anche ad una diversa posizione occupata dai cationi Pb nella struttura cristallina (Rosi F. et al., 2009).

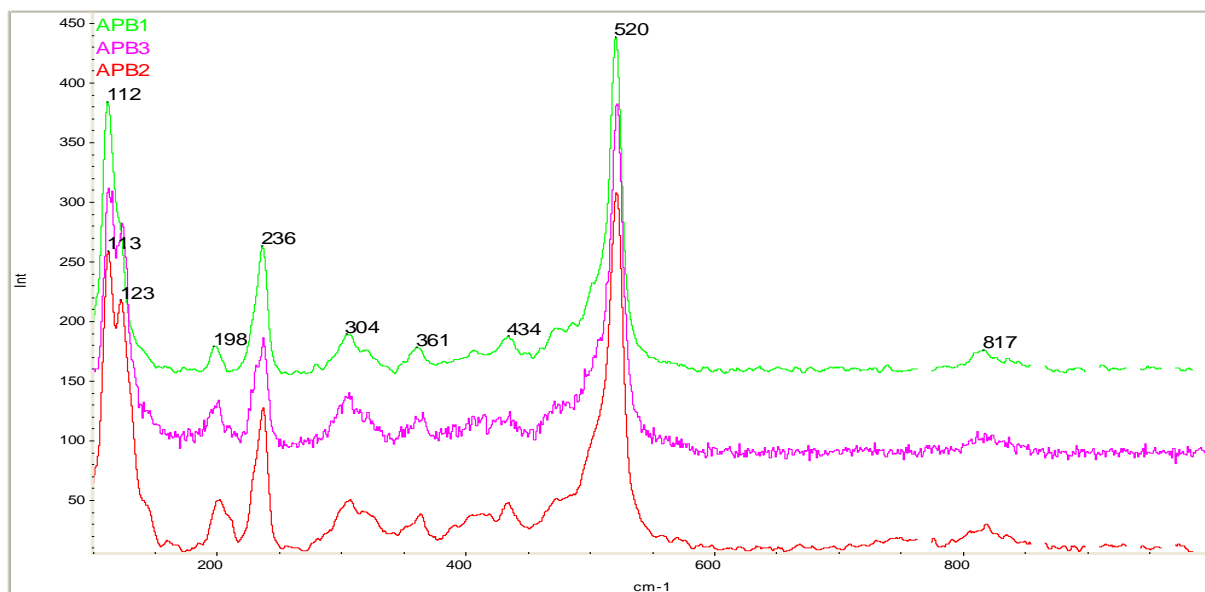


Figura 28: spettri Raman dei campioni ottenuti dalla riproduzione della ricetta *Giallo de vasari* di Valerio Mariani da Pesaro ottenuto a 900°C, APB1, 950°C, APB2, e 1050°C, APB3.

L'intenso picco a 112 cm^{-1} presente in tutti i campioni, aumentando la temperatura di cottura del preparato si sdoppia mostrando un secondo segnale a 123 cm^{-1} . Il dato è ben evidente negli spettri dei campioni APA2 e APA3 ottenuti dalla stessa miscela sottoposta a cottura, rispettivamente a 950°C e 1050°C (figura 28). Il fenomeno potrebbe derivare dall'associazione di piombo ed antimonio nella cella cristallina in base alle diverse concentrazioni molarie generatesi a maggiori temperature di fusione (Dick J., 2005).

Come emerso per i campioni PSAPZ 1-2, anche in APA1-3 si rilevano segnali Raman nel *range* $180\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ associato al bending del legame Cl-Pb-Cl facendo supporre la probabile formazione di composti in cui i due elementi sono associati (Forst R. et al., 2003).

L'analisi XRD dei campioni APB1, 2 e 3 (tabella 40) mostra i maggiori valori di $d(\text{\AA})$ a 3.30, 2.98 (100%), 2.58, 1.83 and 1.56. La ricerca nei database XRD non ha consentito l'identificazione con alcun composto probabilmente a causa della minima differenza di diverse fasi cristalline definite nei campioni sperimentali.

In conclusione i preparati di antimoniato di piombo seguendo le indicazioni di alcune ricette del Piccolpasso e del Mariani risultano costituiti da una miscela di fasi cristalline.

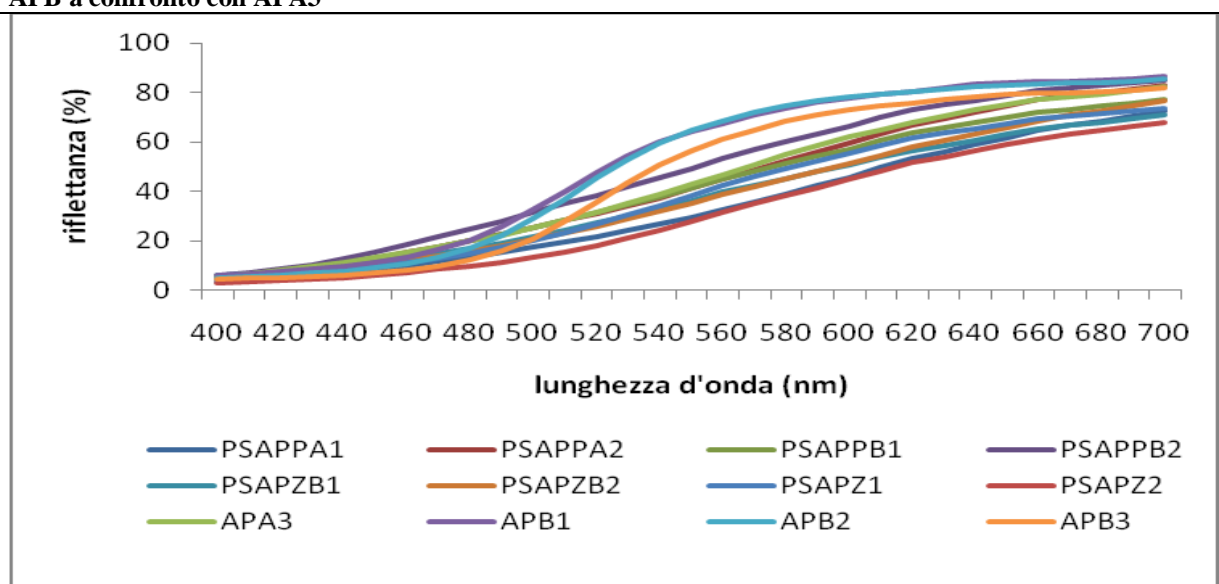
L'osservazione dei dati desunti dall'analisi dei campioni PSAPPA1-2 e PSAPPB1-2 ottenuti inserendo nella miscela ossido e tetrossido di piombo, permettono di rilevare le concentrazioni più prossime a quelle indicate in letteratura per l'antimoniato di piombo nei

preparati partendo da PbO. L'analisi micro-Raman non riconosce sostanziali differenze tra le due tipologie di campione se non nel caso del campione PSAPPA2 in cui sembrano comparire in aggiunta a $Pb_2Sb_2O_7$ e $PbSb_2O_6$ altri composti non ben identificati.

Analizzando i risultati dei campioni in funzione dei fondenti in essi inseriti si osserva che nei casi in cui nei reagenti di partenza sono previsti maggiori quantitativi di NaCl (PSASZ e APB) oltre a più fasi di antimonio di piombo, possono essere presenti composti clorurati.

2.2.1.4.2. Polveri: spettrocolorimetrica di riflettanza

Tabella 41: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici delle stesure di PSAPPS-B, PSAPZ PSAPZB, APB a confronto con APA3



Spettri di riflettanza

	L*	a*	b*	C*	h°
PSAPPA1	62,99	16,84	45,90	48,89	69,85
PSAPPA2	71,12	14,55	47,40	49,58	72,93
PSAPPB1	70,66	12,44	46,04	47,69	74,88
PSAPPB2	75,71	11,11	47,60	48,88	76,86
PSAPZB1	66,99	13,07	43,91	45,82	73,43
PSAPZB2	66,72	15,11	45,26	47,72	71,54
PSAPZ1	68,44	15,53	51,19	53,50	73,13
PSAPZ2	61,06	19,59	50,97	54,60	68,97
APB1	81,38	7,07	65,54	65,92	83,84
APB2	80,91	8,06	71,23	71,68	83,54
APB3	76,95	13,24	71,88	73,09	79,56
APA3	72,14	14,94	47,13	49,44	72,41

Parametri colorimetrici

I dati spettro-colorimetrici dei campioni sperimentali di antimoniato di piombo confrontati con il campione APA3 nel quale il composto chimico $Pb_2Sb_2O_7$ è stato riconosciuto, identificano un'affinità nell'andamento dello spettro di riflettanza di tutti i prodotti ottenuti riproponendo le ricette di Cipriano Piccolpasso. Il dato è confermato anche dall'elaborazione in derivata prima dei dati relativi alla percentuale di riflettanza registrate nell'intervallo del visibile ad intervalli di 10 nm (figura 29).

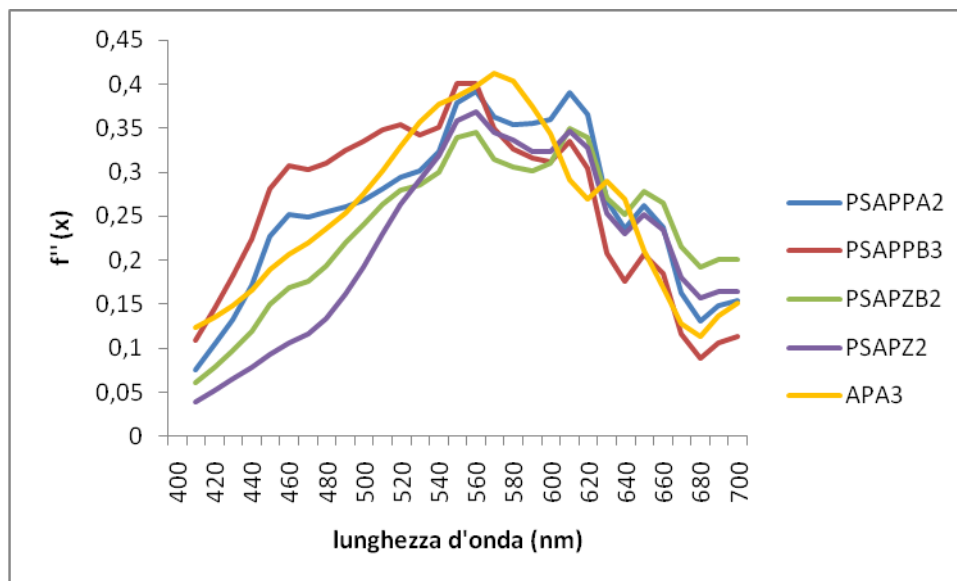


Figura 29: spettro di riluttanza in derivata prima dei campioni sperimentali di antimoniato di piombo prodotti seguendo i precetti di Cipriano Piccolpasso.

Relativamente ai parametri colorimetrici, il campione PSAPPA2 è caratterizzato da valori di $L^*a^*b^*$ perfettamente coincidenti con quelli di APA3, nonostante quest'ultimo sia stato prodotto a 900°C. Comparando i dati con quelli di letteratura (Sakellariou K. et al. 2004) si denota una relazione con l'antimoniato di piombo ottenuto a 950°C per 5 h.

Quanto agli altri campioni, si evidenziano minime variazioni, sia tra gli stessi prodotti sperimentali, sia dal confronto con il campione di riferimento. In generale si potrebbe affermare che per le polveri ottenute dalle miscela indicate nel trattato di Piccolpasso si caratterizzano per i seguenti valori numerici corrispondenti ai parametri colorimetrici: $69 <L^*> 75$, $11 <a^*> 19$, $43 <b^*> 51$.

Anche se prodotti a temperature differenti, i valori numerici corrispondenti ai parametri che definiscono la tinta dei nostri campioni sperimentali, coincidono con quelli di letteratura.

Tuttavia le riproduzioni delle ricette di Piccolpasso mostrano valori più alti di brillantezza (L^*) (Sakellariou K. et al. 2004¹⁰¹).

Analizzando i dati in funzione delle due cotture previste per ciascun campione si evidenziano differenze di colore (tabella 42) comprese tra 5,45 e 8,57.

Tabella 42: differenze di colore nei campioni ottenuti dalla riproduzione delle ricette di Cipriano Piccolpasso	
	ΔE
PSAPPA1	8,57
PSAPPA2	
PSAPPB1	5,45
PSAPPB2	
PSAPZB1	2,46
PSAPZB2	
PSAPZ1	8,43
PSAPZ2	

Le maggiori differenze sono rilevabili nella brillantezza (parametri colorimetrici in tabella 42). In particolare in PSAPPA2 L^* ha subito un incremento di circa 8 rispetto a PSAPPA1, in PSAPPB2 l'incremento è pari a 5; al contrario nel campione PSAPZ2 si verifica una riduzione del parametro L^* di 7.38 indicando che in questo caso si manifesta una perdita di brillantezza del campione.

Nel caso di PSAPZB2 dal valore del ΔE si può affermare che la seconda cottura non ha provocato differenze di colore percepibili ad occhio nudo.

A differenza di quelli appena elencati, i campioni APB1-3 ottenuti dalla riproduzione dei precetti contenuti nel manoscritto di Valerio Mariani da Pesaro, si caratterizzano per la presenza di polveri dalla tonalità giallo più intenso. I parametri colorimetrici non trovano corrispondenza con quelli di letteratura (Sakellariou K. et al. 2004) dai quali differiscono poiché si mostrano più brillanti e dalle tonalità leggermente più fredde. Ciò che invece mostra una coincidenza con i dati di letteratura è la tendenza del campione ad assumere tonalità giallo più intenso aumentando la temperatura di fusione.

¹⁰¹ Come indicato nelle pagine precedenti lo studio del colore di campioni sperimentali ottenuti partendo da una miscela in concentrazione molare $PbO:Sb_2O_3 = 3:1$ sottoposta a cottura a $800^\circ C$, $950^\circ C$ e $1100^\circ C$ per 5 h, indica per la temperatura più bassa $L^*=48.19$, $a^*=-9.38$ e $b^*18.20$. A $950^\circ C$ le polveri gialle risultano caratterizzate da $L^*=61.11$, $a^*=15.75$ e $b^*15.52$. A $1000^\circ C$ i valori corrispondono invece a $L^*=54.49$, $a^*=18.06$, $b^*39.75$ (Sakellariou K. et al, 2004, pag. 66).

2.2.4. GIALLO DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO

Il giallo di piombo, stagno e antimonio è stato preparato a 925 °C per 5 ore e lasciato raffreddare lentamente in muffola fino a temperatura ambiente nel caso di APSA1; APSA2, invece, è stato fatto raffreddare in acqua a 10 °C.

Tabella 43: ricette per la preparazione del giallo di piombo, stagno e antimonio					
Campione	SEM-EDS* (conc. molare)			Micro-Raman (cm ⁻¹)	Risultato
APBSABR	Pb=0.2	Sb= 0.05	Sn=0.03	137(vs), 303 (br), 512 (br)	Pb ₂ SnSb ₂ O _{6,5}

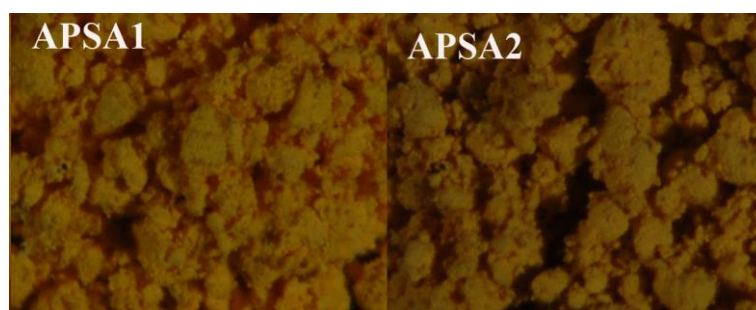


Figura 30: foto delle polveri dei pigmenti prodotti

Entrambi i campioni sperimentali si mostrano in forma di polveri dal colore giallo caldo (figura 30)

2.2.4.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), fluorescenza X (XRF), spettroscopia micro-Raman.

Tabella 44: Risultati delle analisi					
Campione	SEM-EDS* (conc. molare)	XRF (cps)	XRD d(Å) con I(100%)	Micro-Raman	Risultato
APSA1	Pb=2.8; Sb=0.9; Sn=0.9	Pb=3668; Sb=202; Sn=170	3.07	137 (vs), 334 (m), 505 (w), 771 (vw) cm ⁻¹	Pb ₂ SnSb ₂ O _{6,5}
APSA2	Pb=2.7; Sb=1; Sn=01	Pb=4183; Sb=247; Sn=209	3.07	137 (vs), 334 (m), 505 (w), 771 (vw) cm ⁻¹	Pb ₂ SnSb ₂ O _{6,5}

I risultati delle analisi riassunte in tabella 44 consentono di identificare in APSA1 e APSA2 il composto Pb₂SnSbO_{6,5} (JCPDS 39-0928) con i principali valori di d(Å) riconoscibili a 3.07, 2.66, 1.87, 1.60 e 1.21.

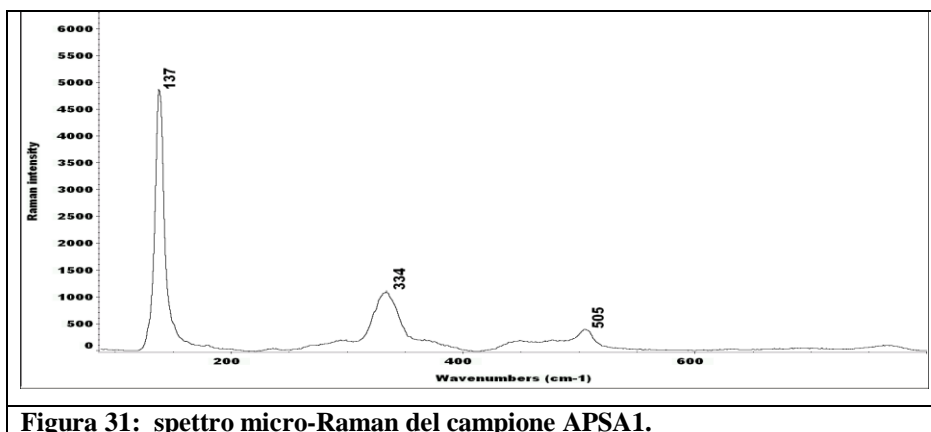
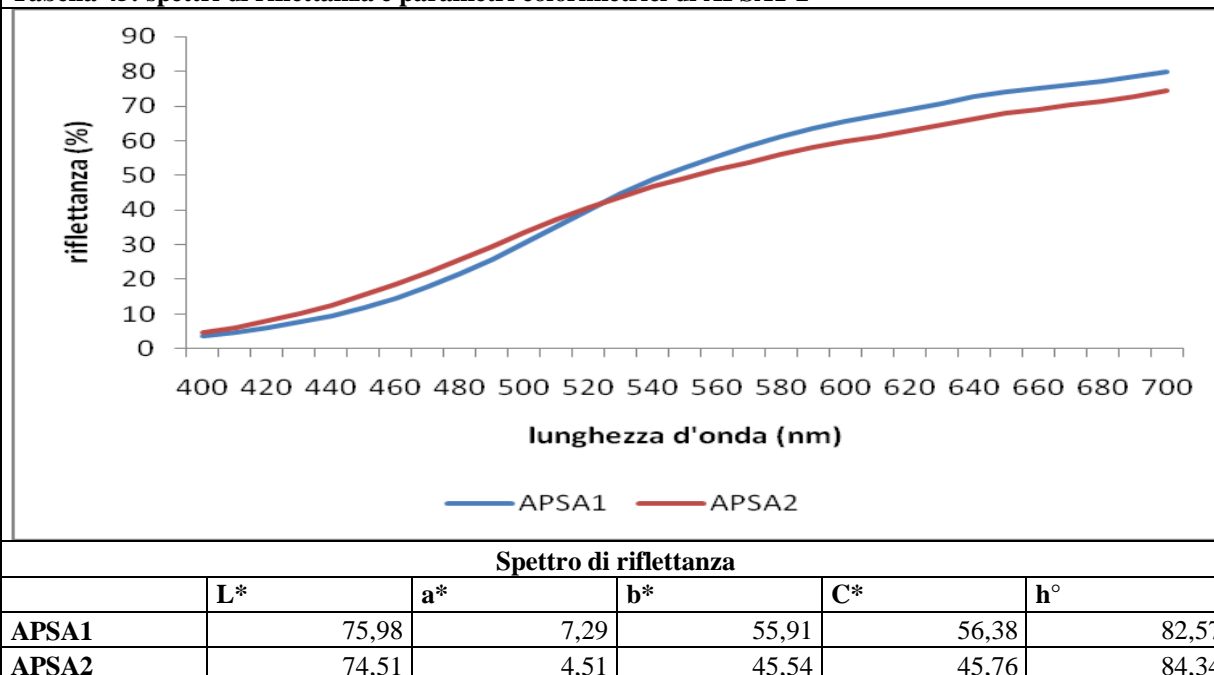


Figura 31: spettro micro-Raman del campione APSA1.

Lo spettro Raman di APSA1 (figura 31), che corrisponde a quello ottenuto su APSA2, mostra le bande caratteristiche del composto $Pb_2SnSb_2O_{6,5}$ a 137(vs), 334(m), 505(w), 771(vw) cm^{-1} in accordo con i dati di letteratura (Sandalinas C. Ruiz-Moreno S., 2004; L.D. Kock et al, 2008; S. Ruiz-Moreno et al., 2003; C. Sandalinas, *et al.*, 2006).

2.2.4.2. Spettrocolorimetria di riflettanza eseguita sulle polveri.

Tabella 45: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici di APSA1-2



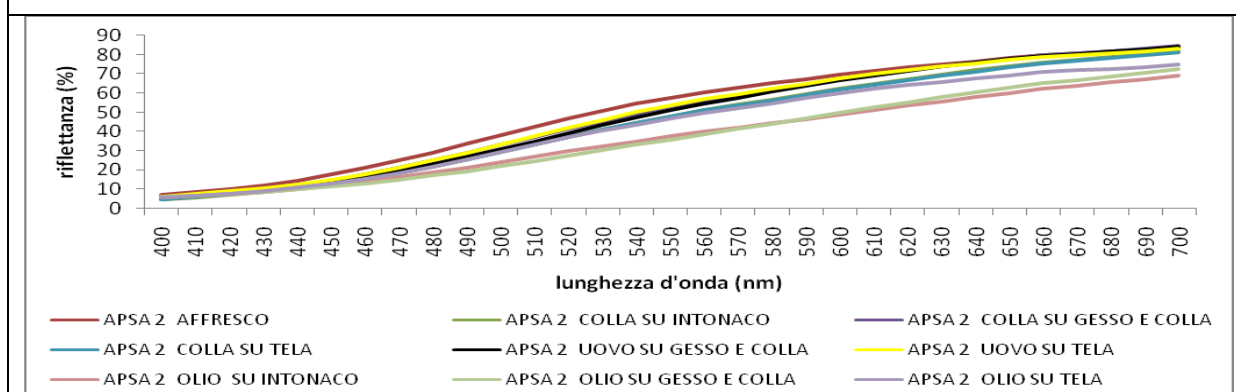
I dati spettrocolorimetrici in tabella 45 mostrano spettri di riflettanza quasi completamente sovrapponibili.

Quanto ai parametri colorimetrici mentre la luminosità è pressoché identica, piccole variazioni si registrano per i valori di a^* e b^* che ne costituiscono la tinta: il primo subisce variazioni di ± 3 , il secondo ± 10 .

2.2.4. 3. Stesure: spettrocolorimetria di riflettanza e infrarosso in falco colore

Allo scopo di completare la caratterizzazione di $Pb_2SnSbO_{6,5}$ mediante tecniche di indagine non distruttiva e poco costose, APSA2 è stato applicato su diversi supporti mediante colla di coniglio, tuorlo d'uovo, olio di lino. Sull'intonaco è stato preparato anche uno strato affresco.

Tabella 46: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici eseguiti sulle stesure di APSA2



Spettro di riflettanza

	L*	a*	b*	C*	h°
APSA 2 colla su intonaco	74,01	9,36	51,49	52,33	79,68
APSA 2 colla gesso e colla	76,87	7,95	51,35	51,96	81,19
APSA 2 colla su tela	74,09	9,12	49,78	50,61	79,61
APSA2 olio su intonaco	67,36	9,14	43,12	44,08	78,03
APSA2 olio su gesso e colla	66,75	12,54	43,45	45,23	73,90
APSA2 olio su tela	73,26	8,08	49,17	49,83	80,66
APSA 2 affresco	79,24	5,01	48,68	48,94	84,11
APSA 2 uovo su gesso e colla	75,89	9,98	51,28	52,25	78,98
APSA 2 uovo su tela	77,11	7,89	51,04	51,65	81,20

Parametri colorimetrici

Gli spettri di riflettanza e i parametri colorimetrici in tabella 46 mostrano analogie per le stesure di APSA2 su intonaco, gesso e colla e tela, ad affresco con colla, olio ed uovo. Una lieve differenza, causata da valori più bassi di luminosità rispetto agli altri strati, è individuabile nel caso di APSA2 applicato ad olio su gesso e colla e su intonaco.

In linea di massima tra i parametri colorimetrici delle stesure APSA2 sui diversi supporti non sono rilevabili differenze sostanziali.

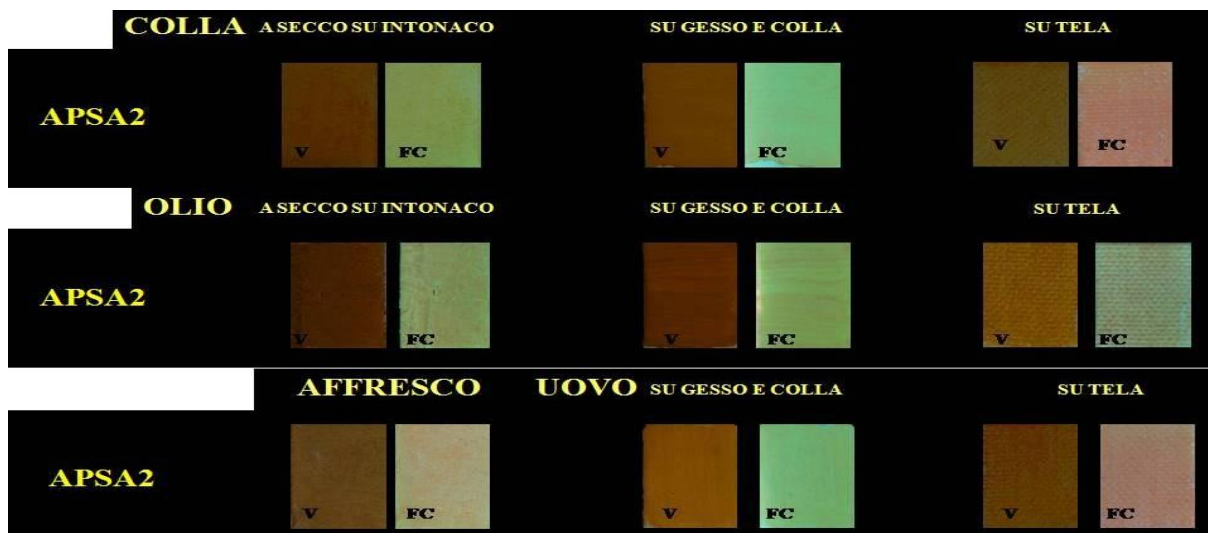


Figura 32: confronto tra fotogrammi nel visibile (V) e in infrarosso falso colore (FC)

Come per tutti gli altri pigmenti a base di piombo, stagno e antimonio descritti, anche per lo stannato di piombo, le immagini in falso colore (figura 32) registrate sui diversi supporti sui cui sono stati applicati strati pittorici di APSA2 mediante colla, olio e tuorlo d'uovo mostrano campiture di colore omogeneo per lo più tendenti al bianco. Le sfumature rosate e verde/azzurro sono imputabili al supporto sul quale il pigmento è stato applicato in strati non completamente coprenti.

2.2.1.5. Giallo di piombo, stagno e antimonio preparato secondo le indicazioni del Manoscritto di Danzica.

Come dichiarato nell'introduzione le numerose ricette per la preparazione di un composto giallo a base di piombo, stagno ed antimonio propongono molteplici ingredienti combinati in maniera diversa. Inoltre, è frequente la mancanza di indicazioni per prepararne alcuni oppure, al contrario, si indicano più ricette che indicano quantitativi diversi dei reagenti. La scelta dei reagenti, pertanto, può influire sul prodotto finale.

Per tale ragione si è deciso di riprodurre una sola ricetta, la 123 (c.30r) del Manoscritto di Danzica (tabella 47) poiché tra i reagenti sono citati materiali noti e la calcina di piombo e stagno per ottenere il miglior *zallolino* è suggerita nello stesso ricettario.

Tabella 47: ricette e condizioni sperimentali impiegate per la riproduzione degli antimoniati di piombo secondo le indicazioni della ricetta 123 del Manoscritto di Danzica			
RICETTA	REAGENTI	QUANTITA'	
Manoscritto Danzica 123 (c.30r) A far giallo in corpo d'un altra sorte de Antonio Miotti da Muran (Moretti C., Hreglich S., 2004, pag. 121)	Piombo	10 lb	3271,68
	Sabbia	3,5 lb	1145,088
	Antimonio	1 lb	327,168
	Calcina PbSn	1,5 lb	490,752
	Litargiro	2,5 lb	817,92
CAMPIONE	REAGENTI	QUANTITA'	CONDIZIONI SPERIMENTALI
APBSABR	Pb ₂ O ₃ ;SiO ₂ ;Sb ₂ O ₃ ;CPbSnA ; PbO	3.27 g; 1.14 g; 0.32 g; 0.49 g; 0.8169 g	800°C per 5 ore piano di terracotta



Figura 33: foto della polvere del pigmento prodotto

Come ben evidente in figura 33, il campione ottenuto dalla riproduzione della ricetta del Manoscritto di Danzica si mostra caratterizzato da una polvere dall'aspetto vetroso. Il prodotto risultante dalla fusione, infatti, appariva in forma di vetrina difficilmente estraibile dalle pareti del crogiolo.

2.2.1.5.1. Microscopio elettronico a scansione con microsonda EDS-IRS per l'analisi elementare (SEM-EDS), spettroscopia micro-Raman.

Tabella 48: Risultati delle analisi					
Campione	SEM-EDS* (conc. molare)			Micro-Raman (cm⁻¹)	Risultato
APBSABR	Pb=2	Sb= 0.5	Sn=0.3	137(vs), 303 (br), 512 (br)	Pb ₂ SnSb ₂ O _{6,5}

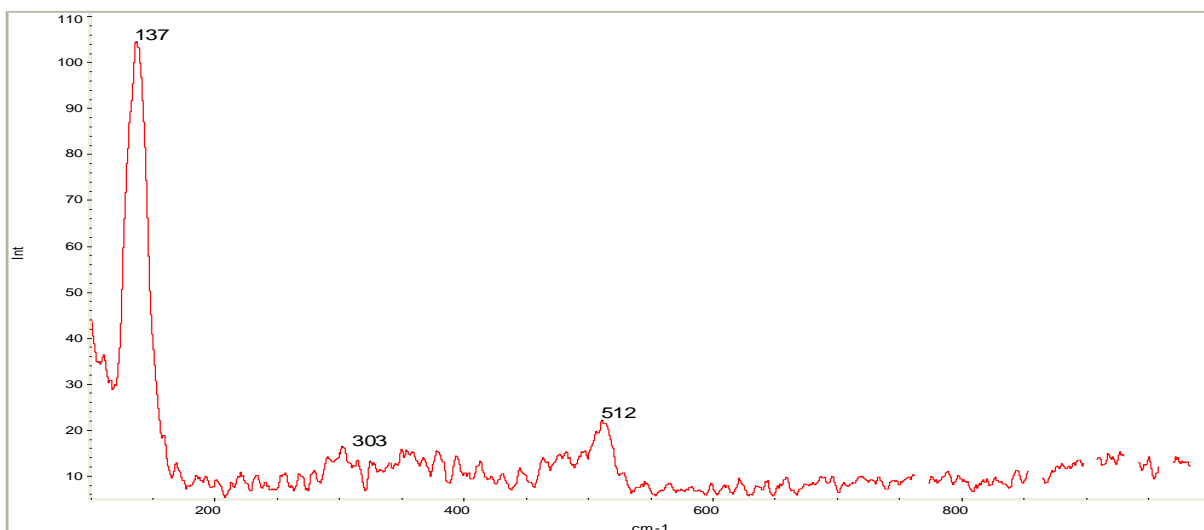


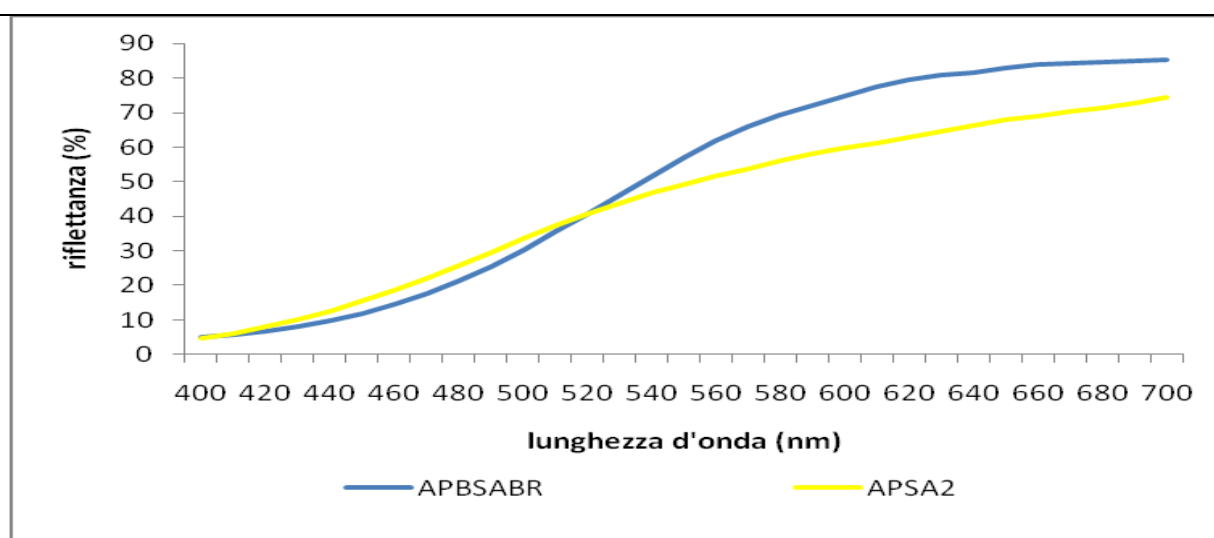
Figura 34: spettro micro-Raman del campione APBSABR

I dati sintetizzati in tabella 48 e lo spettro Raman in figura 34, riconoscono il composto $Pb_2SnSb_2O_{6,5}$ identificabile nel pigmento giallo a base di piombo, stagno ed antimonio.

Le bande Raman si mostrano a 137(vs), 303(br), 512(v), cm^{-1} in accordo con i dati di letteratura (Sandalinas C. et al, 2004; Kock L.D. et al, 2008; Ruiz-Moreno S. et al., 2003; Sandalinas C., et al., 2006).

2.2.1.5.2. Polveri: spettrocolorimetria di riflettanza

Tabella 49: spettri di riflettanza e parametri colorimetrici delle polveri di APBSABR a confronto con APSA2



Spettro di riflettanza

	L*	a*	b*	C*	h°
APBSABR	78,85	11,01	60,22	61,22	79,64
APSA2	74,51	4,51	45,54	45,76	84,34

Parametri colorimetrici

Lo spettro di riflettanza ed i parametri colorimetrici (tabella 49) della polvere ottenuta dall'esecuzione delle indicazioni del manoscritto di Danzica a confronto con APSA2 nel quale si riconosce $\text{Pb}_2\text{SnSbO}_{6,5}$, composto chimico assimilabile al giallo di piombo e stagno, indicano un colore aranciato diverso da quello della prima fase sperimentale.

CAPITOLO 3

I GIALLI DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO: DALLA “SEMANTICA” DEL COLORE ALLO “STATO DELL’ARTE”

Introduzione

Trovare tra i documenti di un lontano ma anche recente passato, una bibliografia di riferimento avente come soggetto il significato del colore nella storia, è un’impresa piuttosto ardua. Per decenni, infatti, le opere dedicate a quest’argomento sono state abbastanza infrequenti. Molti autori hanno cercato di districarsi tra spazio e tempo alla ricerca di idee e concetti universali da adattare al colore. Altri, come gli storici, hanno taciuto frequentemente questo tema. Il loro silenzio è stato accompagnato, se non addirittura dettato, da ragioni e problemi che traggono origine direttamente dal loro campo d’indagine (Pastoureau M., 2000). Innanzitutto, i colori non sono passati alla storia nelle condizioni in cui sono stati concepiti. I fattori di illuminazione per un osservatore di oggi sono sicuramente diversi rispetto a quelli in cui un qualsiasi elemento cromatico ha avuto origine. A ciò deve aggiungersi anche il fatto che, qualsiasi esso sia, un oggetto colorato non può essere passato in rassegna attraverso definizioni, concezioni e classificazioni del colore in base alla logica dei nostri giorni.

La disciplina che si occupa del fatto cromatico, pur avendo origini lontane nel tempo, ha raggiunto risultati concreti e più specificatamente scientifici solo negli ultimi secoli con la conseguenza di aver modificato l’approccio dell’uomo moderno al colore.

La fisica ci spiega oggi che il colore non potrebbe esistere senza la luce che, per definizione, è la porzione dello spettro elettromagnetico visibile dall’occhio umano identificato nel *range* 380-780 nanometri. Il picco di massima sensibilità si aggira intorno ai 500 nanometri, area corrispondente alla gamma dei giallo-verdi.

Tutto ciò che viene illuminato restituisce una parte della luce ricevuta. I nostri occhi sono in grado di recepire la luce emessa dagli oggetti e ne codificano forma, rapporto chiaro-scuro e colore. Queste informazioni, tramite il nervo ottico, vengono inviate al cervello che le elabora, permettendo così di affermare che un oggetto ha una determinata colorazione. Vedere il colore è una sensazione, proprio come assaporare del cibo o ascoltare un suono, e quindi la visione cromatica può avere valenza soggettiva. Inoltre, essendo gli uomini esseri sociali, prodotti delle società in cui vivono, anche il colore rappresenta un fenomeno sociale imprescindibilmente legato alla storia di una comunità.

Nell’analisi del fatto cromatico, come accade per lo studio della semantica del linguaggio è importante considerare il fattore sociale e storico¹⁰², allo stesso modo, per inquadrare il

¹⁰² Saussure F., *Corso di linguistica generale*, Bari, 1970, introduzione, traduzione e note a cura di T. De Mauro

significato del colore, occorre guardare con attenzione all'universo delle singole società che ci hanno preceduto tenendo conto di: lessico, chimica dei pigmenti e tecniche di tintura, sistema dei vestimenti e i codici che essi sottintendono, il posto dei colori nella vita quotidiana e nella cultura materiale, le regole emanate dalle autorità e soprattutto dalla chiesa ed, infine, le creazioni degli artisti (Pastoureau M., 2000).

La resa cromatica ha ricoperto nella storia dell'arte un tassello di estrema importanza. La ricerca dei pigmenti, la conoscenza delle loro proprietà e compatibilità con i materiali impiegati per la realizzazione del substrato, ma anche con i leganti utili alla messa in opera del film pittorico, portava i maestri del passato alla definizione delle loro tavolozze. Gli artisti dall'antichità al XIX secolo, anche se manchevoli delle conoscenze a cui oggi possiamo far capo, erano consapevoli di alcuni processi di degrado, che talvolta potevano condurre a variazioni cromatiche deturpando, in tempi più o meno lunghi, la bellezza dei loro manufatti policromi. In numerosi trattati che si occupano di tecniche artistiche¹⁰³, infatti, sono frequenti raccomandazioni per evitare la comparsa di spiacevoli inconvenienti a seguito della stesura di pellicole pittoriche. Nella maggior parte dei casi, si tratta di indicazioni e spiegazioni dedotte da esperienze pratiche, non sempre dimostrate con interpretazioni di tipo chimico-fisico.

La ragione delle varieghe tinte che caratterizzano i pigmenti, naturali e sintetici, era pressoché sconosciuta alla maggior parte degli artisti del passato. L'evoluzione scientifica e tecnologica nel corso dei secoli ha condotto all'attuale consapevolezza dei processi chimico-fisici che forniscono il colore ai materiali e nel caso specifico di questo approfondimento, ai pigmenti.

Tra i più diffusi materiali impiegati in pittura, fin dalla preistoria, sono annoverabili quei composti ottenuti dalla macinazione di prodotti naturali chimicamente classificabili come ossidi di ferro o silico-alluminati contenenti silice e ferro. Nel caso delle ocre e delle terre naturali è il ferro a conferire loro i caratteristici colori rosso, verde e giallo. Lo stesso elemento chimico, combinato con altri composti fornisce il tipico colore blu del Blu di Prussia.

Questo fenomeno è attribuibile al fatto che all'interno dei composti inorganici, i metalli sono presenti in forma di ioni e dotati di carica positiva compensata da quella negativa di ioni non

¹⁰³ I trattati aventi come oggetto la descrizione di tecniche artistiche, contengono utili e preziosi consigli per chi intende dedicarsi alla realizzazione di manufatti policromi. Oltre a suggerimenti legati alla scelta dei migliori pigmenti da usare, a pratici dettami per la messa in opera di cieli, vegetazione, incarnato, vesti ecc, sono annoverate descrizioni, seppur talvolta imprecise e tendenziose, relative alla distinzione tra pigmenti naturali e sintetici e ad eventuali problemi di incompatibilità con altri materiali pittorici, leganti e substrato. Tra i più importanti si fa riferimento a *Schedula diversarum artium* del monaco benedettino Teofilo (Caffaro A., 2000) ed *Il libro dell'arte* di Cennini Cennini (Cennini C., 1982).

metallici che li circondano. L'attrazione delle cariche conferisce ai composti ionici una forte resistenza (Ball P., 2000, 47-48).

I metalli di transizione, inoltre, forniscono colore perché i loro ioni tendono ad avere transizioni elettroniche le cui frequenze risonanti sono comprese nel caratteristico *range* della luce visibile. La lunghezza d'onda necessaria per stimolare le transizioni elettroniche dipendono dallo ione del metallo nella scala atomica. I campi cristallini, ovvero i campi elettrici combinati degli ioni circostanti, modificano l'energia degli elettroni sullo ione metallo.

Ad influire sulla resa cromatica di uno ione interviene anche la disposizione geometrica (Ball P., 2000 pag. 50). Talvolta le variazioni del campo cristallino possono provocare piccole variazioni di frequenza all'assorbimento di luce di uno ione metallo. È questo il caso degli ioni di rame che assorbono nella zona rossa dello spettro del visibile e quindi i sali di rame appaiono verdi-azzurri, in base alla natura chimica degli altri ioni circostanti.

Ad influire sulla resa cromatica dei composti chimici intervengono anche variabili esterne come una variazione di calore. Nel caso della biacca $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, un carbonato basico di piombo di colore bianco contenente ioni idrossido dell'acqua incorporati nella struttura cristallina, scaldando il composto, l'acqua e il biossido di carbonio (costituito da ioni carbonato), vengono espulsi in forma di gas, lasciandosi dietro un tetrossido di piombo Pb_2O_3 , noto come minio. In esso gli ioni piombo, circondati da ossigeno, assorbono i fotoni nelle zone verdi e azzurre dello spettro, riflettendo il tipico colore rosso che lo caratterizza (Ball P., 2000, pag 50; Gettens R. J. et al., 1986).

Se invece la biacca è sottoposta a riscaldamento a basse temperature si arriva alla formazione del monossido di piombo PbO , o massicot, che sebbene ancora caratterizzato dalla presenza di piombo e ossigeno, come nel minio, la loro diversa quantità e disposizione reticolare portano il piombo ad assorbire luce a frequenze diverse conferendovi la tipica tonalità gialla (Ball P., 2000, pag 50; Gettens R. J. et al., 1986).

In molti composti metallici, la diversa collocazione degli elettroni indotta dall'assorbimento della luce è limitata in gran parte agli ioni metallici stessi. In alcuni casi, però, gli elettroni subiscono lo spostamento in maniera più rilevante. Per esempio il colore rosso del ferro è prodotto dal movimento di un elettrone sullo ione di metallo provocato da uno ione di ossigeno adiacente che genera il fenomeno del trasferimento di carica che nel caso citato provoca la diminuzione della carica positiva del ferro (Ball P., 2000, pp. 50-51).

In alcuni pigmenti naturali il colore si forma tramite una ricollocazione di elettroni piuttosto importante. L'assorbimento della luce, infatti, libera gli elettroni dalla loro orbita intorno a

particolari ioni e li lascia liberi di muoversi all'interno del solido conferendo quindi al materiale una maggiore conduttività elettrica. I semi conduttori hanno bisogno di poca energia affinché i loro elettroni siano portati a uno stato mobile. È questo il caso del cinabro, un solfuro di mercurio, HgS, di colore rosso in cui gli ioni che lo costituiscono possono spostarsi in una nuova collocazione, assumendo la forma del "metacinabro", che assorbe la luce rossa, azzurra e verde mostrandosi di colore nero (Ball P., 2000 pag. 50-51).

Per la realizzazione di campiture cromatiche, i pigmenti vengono dispersi in un legante il cui indice di rifrazione determina l'intensità della luce diffusa dallo strato pittorico provocando, talvolta, variazioni di colore rispetto alla polvere. Nel XV secolo maggiori variazioni di tinta in funzione dell'utilizzo del legante si registrano con l'introduzione della tecnica ad olio che, rispetto ad acqua, colla, albume e tuorlo più frequentemente impiegati fino ad allora, presenta un indice di rifrazione maggiore.

La resa cromatica di una superficie policroma dipende, quindi, da innumerevoli fattori: le caratteristiche assorbenti o riflettenti del substrato, il legante, ma anche consistenza, forma e dimensione delle particelle del pigmento impiegato.

Questi aspetti assumono un'importante rilevanza se associati ai pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio. Essi si caratterizzano per diversa composizione chimica individuabile in stannati, antimoniati e stannantimoniati di piombo. Sono, inoltre, particolarmente versatili nelle sfumature di colore che possono generarsi applicando diverse temperature di fusione a reagenti di medesima tipologia e stesse quantità. Nel capitolo precedente, la discussione dei dati sperimentali ha ampiamente dimostrato come sia possibile ottenere pigmenti con sfumature che dal giallo limone possono raggiungere un giallo caldo.

A questi aspetti è necessario sommare la creatività dell'artista, la resa estetica che si intende conferire alla rappresentazione policroma, ma anche la disponibilità dei materiali e l'inevitabile fattore sociale nel quale prende forma il manufatto.

Ci sono voluti secoli prima che gli studi scientifici corredati di sperimentazioni e dimostrazioni matematiche fossero in grado di fornire le indicazioni che hanno condotto all'attuale consapevolezza di come i processi fisici e chimici influenzano la resa cromatica. Dall'antichità al XIX secolo, filosofi ed artisti hanno formulato variegata teorie volte alla spiegazione del fenomeno che conduceva alla percezione del colore.

3.1. IL COLORE E LA SUA STORIA.

Prima di passare ad affrontare i procedimenti che conducono gli artisti alla costituzione della propria tavolozza e descrivere i legami che essi intessono con i colori, si ritiene utile tracciare un *excursus* nella trattatistica che si occupa della visione del colore intesa in senso scientifico ed alchemico.

Un arcaico tentativo dello studio del colore, infatti, compare nei trattati dell'antichità classica (Platnauer M., 1951) in cui, discorsi sulla visione del colore, sono inseriti nell'analisi di temi di più ampio raggio quali: fisica della luce, problemi di ottica e meccanismi generali della vista o delle malattie tipiche dell'occhio.

Le teorie sulla visione del colore affondano le loro radici nelle antiche filosofie dei Presocratici (VI-IV sec. a. C.)¹⁰⁴. Il primo ad occuparsi della visione, fu il medico e filosofo Alcmeone di Crotona (V sec. a. C.; Guzzi R., 2011, pag. 3), un discepolo di Pitagora (579-490 a. C.; Guzzi R., 2011, pag. 3). Egli riteneva che l'occhio, organo più importante del corpo, potesse vedere grazie ad una tunica umida che lo circondava¹⁰⁵ e che aveva la funzione di portare all'occhio, l'oggetto, attraverso un meccanismo di riflessione. Alcmeone pensava, inoltre, che l'occhio fosse dotato di un fuoco e che la visione potesse generarsi nel momento in cui la parte ignea, forza attiva della visione, arrivasse ad attraversare la sezione trasparente ed umida dell'occhio (Guzzi R., 2011, pp. 2-3).

Sulla stessa lunghezza d'onda si trova la visione di Empedocle di Agrigento (492-430 a. C.; Guzzi R., 2011, pag. 4). Secondo il filosofo, infatti, la percezione e la conoscenza hanno seguito grazie alla teoria dei simili. A tal proposito egli ritiene che tutti i corpi fossero costituiti da terra, acqua, aria e fuoco, pensati come "pori" in comunicazione tra loro (Guzzi R., 2011, pag. 4). Gli organi imputati alla vista, come il resto dello scibile, sono quindi generati dai quattro elementi, ed in particolare: il fuoco è collocato nel loro interno, l'acqua lo circonda ed aria e terra sono distribuite intorno ad essa. La visione, secondo Empedocle, avviene attraverso

¹⁰⁴ Il gruppo prende il nome dalla loro collocazione temporale precedente alla figura di Socrate (569-399 a. C.). I filosofi presocratici possono essere suddivisi in più gruppi di pensiero: la Scuola di Mileto con Talete, Anassimandro ed Anassimene; Pitagora di Samo e la scuola di pitagorica di Crotona; Eraclito di Efeso e gli Eraclitei; Senofane di Colofone; Scuola di Elea: Parmenide, Zenone e Melisso; i fisici pluralisti: Empedocle di Agrigento, Anassagora di Clazomene, la scuola atomistica di Leucippo di Mileto e Democrito di Abdera. I presocratici rifiutavano le interpretazioni mitologiche dei fenomeni naturali diffuse nelle epoche storiche che li precedettero e si dedicarono alla ricerca di spiegazioni razionali. Il centro del loro interesse era la natura nella quale era compreso tutto quanto si genera, nasce e si sviluppa. In base alla teoria dell'ilozoismo (da *hyle*, materia e *zoon* vivente) tutto è dotato di vita. Inoltre, furono i primi a proporre un principio secondo il quale era possibile spiegare l'eterogeneità delle cose del mondo e le trasformazioni che le riguardano (Guzzi R., 2011, pp. 1-3).

¹⁰⁵ La parte umida che Alcmeone ritiene circondare l'occhio, è quello che oggi sappiamo essere lo spazio tra il cristallino e cornea, costituito da umor acqueo e dalla massa di sostanza gelatinosa, l'umor vitreo, collocata dietro al cristallino (Guzzi R., 2001, pag. 3).

alcune emanazioni che dagli oggetti fluiscono agli organi di percezione. Agli occhi, però, sono visibili solo quelle cose le cui emanazioni hanno le stesse dimensioni dei loro “pori” che tuttavia sono adatti al passaggio di fuoco ed acqua nonostante ciascun individuo possa percepire diversamente in base alle proprie specificità. In particolare, chi ha una minore quantità di fuoco vede meglio di giorno, perché la luce dell’ambiente compensa meglio la minore capacità visiva. Viceversa, chi ha maggiore quantità di fuoco vede meglio di notte, compensando con il maggior fuoco l’oscurità della notte (Guzzi R., 2011, pag. 6). La miglior vista si ha quando c’è una perfetta mescolanza di acqua e fuoco poiché la prima, aiutando la visione diurna, contribuisce a ridurre l’effetto luminoso verso l’esterno. Come conseguenza del calore interno del fuoco, l’acqua si dissolve lasciando subentrare l’effetto notturno che conduce alla dispersione della sua luce nello spazio circostante, che appare così illuminato. Inoltre, poiché i “pori” di fuoco ed acqua sono alternati, il bianco è visibile mediante i “pori” funzionali al fuoco, il nero a quelli adeguati all’acqua. Inoltre, poiché i “pori” sono in grado di adattarsi a quanto proviene dall’esterno, è verosimile pensare che il processo possa far in modo che altri colori si percepiscano (Guzzi R., 2011, pag. 4-6).

Qualche anno più tardi rispetto alla teoria di Empedocle, nell’ambito della scuola atomistica¹⁰⁶, Democrito di Abdera (460-360 a C.; Guzzi R., 2011, pag. 7) è il primo a fornire una definizione del colore basata sulle miscele. Secondo questa teoria, i composti sono colorati per effetto di contatti tra gli elementi ma anche per una configurazione spaziale degli atomi. In particolare, Democrito spiega le sensazioni in funzione delle caratteristiche degli atomi, che si mostrano rotondi, spigolosi, smussati, obliqui, sinuosi, leggeri, pesanti, e degli effetti che esse provocano in quelli che ne vengono influenzati. La sensazione sembra avvenire per contatto tra chi è dotato di sensi ed il fenomeno percepito. Nel caso specifico della vista, pensata come un flusso di atomi che fuoriesce dalla superficie dell’oggetto imprimendosi nell’aria, il contatto avviene tramite l’*eidolon*, ovvero un’immagine riflessa dall’oggetto di cui mantiene la forma globale ed esteriore. Questa impronta, grazie all’azione dell’aria che la mette in contatto con l’organo senziente, giunge alla zona umida dell’occhio e lascia passare l’immagine (Guzzi R., 2011, pag. 7-8).

Democrito prevede quattro colori semplici quali bianco, nero, rosso e verde associati ad alcune caratteristiche superficiali (Guzzi R., 2011, pag. 7). In particolare il bianco è liscio e può caratterizzarsi per la sua accezione di duro quando generato dalla configurazione di atomi

¹⁰⁶ In generale per gli Atomisti, l’atomo è un atomo-forma, che si differenzia dagli altri per figura, ordine e posizione, un oggetto ideale pensato e rappresentato indipendente dalla realtà esterna. I tre caratteri distintivi degli atomi sono: traiettoria, congiunzione, rivolgimento; i loro riflessi negli aggregati atomici sono: figura, ordine e posizione. Secondo la legge costitutiva delle aggregazioni ogni atomo ha una sua peculiare forma di congiunzione e il simile attira il simile (Guzzi R., 2011, pp. 7-8).

che danno vita ad una superficie salda; può inoltre definirsi friabile quando è il frutto della presenza di figure atomiche rotonde, in posizione obliqua e collegate a coppie. La loro fragilità è legata alle piccole superfici di contatto (Guzzi R., 2011, pag. 9).

Il nero è descritto come rugoso ed originato da figure atomiche complesse che generano delle ombre. Al suo interno il passaggio della luce risulta lento e disordinato, i pori non sono rettilinei né facilmente penetrabili. Da qui scaturisce quell'elevata rugosità e sensazione di spiacevolezza con la quale Democrito pensa e descrive il nero (Guzzi R., 2011, pp. 7, 9).

Il rosso, assimilato al calore del corpo, è pensato con le stesse configurazioni atomiche del caldo (Guzzi R., 2011, pag. 9).

Infine, il verde è il frutto di un miscuglio di pieni e di vuoti e, in base a disposizione e ordine, può essere caratterizzato dalla presenza di diverse sfumature (Guzzi R., 2011, pag. 9).

Per Democrito, il resto dei colori che si mostrano è la combinazione dei quattro colori di base. Intorno al IV-III secolo a. C., comincia a prender piede la teoria di Platone, che per concetti e contenuti può essere collocata a metà rispetto a quelle appena descritte (Wright F. A., 1919).

In linea con i presocratici, Platone (427-347 a. C.; Guzzi R., 2011, pag. 10), tratta il tema della percezione del colore partendo dalla concezione estromissiva della visione. In linea generale nel *Timeo*, e più in dettaglio nel *Teeteto* e nella *Repubblica*, il filosofo esprime il concetto secondo il quale la luce è un corpo omogeneo tra l'oggetto visivo e l'occhio. Quest'ultimo è costituito dalla luce neutra del giorno, ovvero da quella parte di fuoco che non brucia ed è in grado di filtrarne solo la porzione pura. Quando la luce diurna incontra il suo simile negli occhi, grazie alla somiglianza tra le parti che genera un contatto, si unisce ad essa per dare origine a quel corpo omogeneo ed unico, conducendo alla diffusione dei moti fino all'anima che contribuiscono all'emanazione della sensazione dalla quale si origina la vista (Linderberg D.C., 1976; Guzzi R., 2011, pp. 10-11). È questo un concetto che avrà avuto ampio seguito nei secoli successivi (Guzzi R., 2011, pp. 10-12).

Platone considera il colore come il frutto di particelle di dimensioni eterogenee, oltre che sostanza che fluisce dagli oggetti e rende visibili le superfici. Sulla base di concetti legati alla filosofia pitagorica, Platone associa ai solidi platonici, i quattro elementi fondamentali collegando: il fuoco al tetraedro, l'aria al cubo, la terra all'ottaedro e l'acqua all'icosaedro; il dodecaedro, la quintessenza, è collegata all'immagine dell'intero cosmo. Poiché il campo visivo ha la prerogativa di avere dimensioni diverse, l'insieme dei tetraedri che sostengono la fiamma, che promana dai corpi, può subire variazioni dimensionali conducendo alla formazione del bianco e del nero.

La teoria della visione del colore di Platone, quindi, è basata su un'azione fortemente dinamica risultante dall'interazione tra un fuoco visivo proveniente dall'occhio ed i raggi emessi dai corpi. La percezione del colore avviene in base alle maggiori o minori dimensioni delle particelle del fuoco rispetto a quelle derivanti dai raggi emessi dai corpi.

Un'evoluzione rispetto alle teorie della visione impostate su concezioni estro missive di emanazione corpuscolare è rappresentata dal pensiero di Aristotele. Tra 284 e 322 a. C. (Guzzi R., 2011, pag. 13), il filosofo nonché scienziato greco, si dedica alla raccolta organica della trattatistica avente come oggetto la visione. L'evoluzione rispetto alle teorie che lo hanno preceduto, sta nel fatto che per Aristotele, tutto quanto appare visibile è dotato di un colore, che per essere necessita della luce. Essa si propaga istantaneamente tra oggetto e osservatore ma necessita di un mezzo trasparente, che si lasci attraversare e composto da acqua ed aria. Una fonte luminosa come il fuoco trasforma il mezzo da opaco a trasparente generando l'azione del percepire. Quando il trasparente è in determinati corpi è definito da limiti rappresentati dai colori. Da un punto di vista fenomenologico, quindi, la percezione è un insieme di piani colorati disposti sulla superficie o sui contorni dei corpi (Turnbull R. G., 1978; Guzzi R., 2011, pp. 13-17).

Aristotele presenta la sua teoria del colore in *Meteorologica III*. Nel trattato è espletato il concetto per il quale i colori dell'arcobaleno sono il frutto di raggi visivi riflessi dalle gocce d'acqua al sole. L'azione comporta l'indebolirsi dei raggi per effetto del piegarsi, del mescolarsi con il mezzo che da origine al colore ma anche per il concetto di oscurità che è negazione della visione. Quando le cose appaiono scure è perché la vista non è in grado di penetrare l'oggetto che ha davanti. La forza visiva è, quindi, la capacità di contrastare il mezzo al fine di poter osservare il colore. Per la percezione del colore, Aristotele adotta il sistema di "forza", "debolezza" o "fallimento" (Guzzi R., 2011, pp. 18) proponendo per una sua migliore osservazione, il concetto secondo il quale bisogna partire dalla materia di cui si compone l'oggetto osservato e l'identità dell'osservatore (Beare J.I., 1906). A proposito dell'interazione luce-colore, Aristotele afferma che gli oggetti possono subire una variazione della tinta se osservati ad illuminazioni differenti poiché, anche a causa della miscela di cui sono costituiti i colori, la fonte di illuminazione dà origine a sfumature eterogenee (Ball P., 2001, pag. 55).

Un'evoluzione della teoria aristotelica sul colore è contenuta nel pensiero dei Peripatetici¹⁰⁷. È quasi completamente di loro pugno il trattatato *De coloribus* giunto fino a noi come testo aristotelico.

¹⁰⁷ I peripatetici sono un gruppo di intellettuali facenti capo ad una scuola fondata dallo stesso Aristotele.

Per i peripatetici il colore è una proprietà fondamentale delle sostanze e, in natura, ogni elemento possiede un colore semplice. Dalle loro miscele si genera la visione di tutto quanto siamo in grado di percepire.

Partendo dai concetti espletati da Aristotele a proposito di luce e visione, i peripatetici consacrano la teoria dell'intromissione visiva. Secondo la loro interpretazione della visione del colore, la luce proviene dall'esterno e si muove tra osservatore e oggetto osservato. Inoltre la luce trasmette colore all'occhio ed essa può variare tonalità in base alla sorgente che illumina l'oggetto (sole, luna, fuoco, lampo). Prima di giungere all'occhio, la luce può imbattersi in un qualsiasi mezzo colorato e assumere una tonalità in relazione alla sostanza che ha attraversato. In aggiunta, colpendo un oggetto, la luce può essere riflessa mescolandosi con il suo colore naturale in base alla sua forza e all'angolo di incidenza (Guzzi R. 2011, pp.18-19).

I peripatetici sviluppano per la prima volta una teoria tricromatica in cui si ritrovano: il bianco colore di acqua, aria e terra; il giallo che è la tinta del fuoco ed il nero con il quale si definisce la cromia di tutti i colori naturali diversi da bianco e da giallo.

In età ellenistica Euclide (325-265 a.C; Guzzi R., 2011, pag. 21)¹⁰⁸, considerato il più grande matematico della storia antica, raccoglie in un trattato denominato *Ottica*¹⁰⁹ la sua visione del colore illustrata in base ad un approccio di tipo geometrico. Sulla base del metodo realizzato per la definizione dei fondamenti di geometria espletati negli *Elementi*¹¹⁰, Euclide definisce alcuni postulati¹¹¹ che lo aiuteranno a spiegare la teoria della visione. Un'innovazione metodologica di grande rilievo, è espressa nella definizione del raggio visivo come concetto privo di struttura fisica e quindi, senza una relazione esplicita con la luce. In particolare,

¹⁰⁸ Euclide visse ad Alessandria d'Egitto a cavallo del 300 a.C nel periodo in cui la sua reggenza fu assegnata al generale Tolomeo, fondatore della dinastia tolemaica, l'ultima dinastia di "faraoni", che regnerà circa 300 anni, fino al 30 a. C. quando l'Egitto diventa una provincia romana. Alessandria diventa subito la capitale della cultura ellenistica. Tolomeo I (367-283 a.C.) fa erigere un edificio dedicato alle Muse, le divinità protettrici delle arti e delle scienze noto come *Museion* che assume la funzione di luogo d'incontro e di insegnamento, massima istituzione culturale del mondo ellenistico fino alla conquista romana. Annessa al Museo era la Biblioteca, che per secoli viene arricchita di rotoli di papiro il cui numero pare sia arrivato a 700.000 circa. Euclide probabilmente opera nella celebre Biblioteca, a quei tempi la più grande e ricca biblioteca del mondo, il principale polo culturale ellenistico. Forse era stato un giovane allievo di Platone all'Accademia di Atene.

¹⁰⁹ Si tratta del più antico trattato greco di ottica a noi pervenuto.

¹¹⁰ *Elementi*, è una raccolta in tredici volumi che tratta di geometria piana (dal primo al sesto volume), di rapporti tra grandezze (i volumi settimo-undicesimo) e di geometria solida (dall'undicesimo al tredicesimo), può essere considerato a tutt'oggi il principale riferimento per la geometria euclidea (Guzzi R., 2011, pp. 21-22).

¹¹¹ I primi tre assiomi della teoria del colore affermano che i raggi visivi escono dall'occhio in linea retta e divergono indefinitamente; la figura compresa in un insieme di raggi visivi è un cono il cui vertice sta nell'occhio e la base nell'oggetto osservato; le cose che vengono viste sono quelle sulle quali cadono i raggi visivi mentre ciò che non si vede è rappresentato da quelle cose sulle quali i raggi visivi non cadono. I postulati 4-6 consentono di descrivere attraverso la geometria i fenomeni ottici poiché definiscono la separazione angolare tra raggi visivi, posizione e dimensioni di un oggetto. Nel settimo enunciato Euclide stabilisce il criterio della visione: gli oggetti che riescono ad essere visti meglio sono quelli che si mostrano sotto più angolazioni (Guzzi R., 2011, pp. 22-23).

Euclide ritiene che i raggi visivi siano emessi dall'occhio, ridotto ad un punto, e si propaghino in linea retta formando un cono che ha il vertice nell'occhio e la base sui contorni degli oggetti visti.

Tra 100-175 d.C. Claudio Tolomeo¹¹² (Guzzi R., 2011, pag. 25), astronomo e geografo, noto per il modello geocentrico che da lui prende il nome, fornì un'analisi della visione combinandone la fisica con i concetti dell'ottica geometrica di Euclide. Tolomeo scrive in greco *Ottica* un trattato in cinque libri in cui definisce le relazioni tra l'occhio e la luce¹¹³, spiega le condizioni di visibilità, enuncia le leggi che regolano la riflessione per specchi piani e convessi ed infine affronta il tema della rifrazione tentando di definirne una spiegazione. Tolomeo è stato uno dei primi scienziati antichi a praticare la filosofia sperimentale e ad usare i risultati dell'esperienza come base per le deduzioni geometriche.

In una serie di tabelle ottenute sperimentalmente con uno strumento graduato, costituito da un disco circolare suddiviso in 360 gradi, Tolomeo riporta gli angoli di rifrazione corrispondenti a vari angoli di incidenza per le coppie acqua-aria, aria-vetro e acqua-vetro¹¹⁴ (Guzzi R., 2011, pp. 25-26).

Nel trattato di Tolomeo è presente una sezione interamente dedicata al colore che include esperimenti con un disco ruotante a spicchi variamente colorati¹¹⁵. Lo studioso ritiene che il colore abbia lo scopo di definire le dimensioni di un oggetto rispetto allo sfondo ma anche di delinearne i contorni tridimensionali consentendo la valutazione delle sue caratteristiche spaziali. In linea di massima Tolomeo, concepisce la percezione visiva in tre fasi. Nella prima, di natura meramente fisica, ipotizza che dagli occhi si emetta un flusso visivo e luminoso che si pone a contatto con l'oggetto veduto, il quale, dal canto suo, deve apparire abbastanza denso da ostacolare il flusso visivo e al contempo tanto forte da permettere al colore di emergere, ed essere visibile. Nella seconda fase, stabilito il contatto fisico, l'oggetto cambia colore e il processo che lo permette, trasmette le proprietà spaziali dell'oggetto. L'ultima fase determina il giudizio percettivo in cui hanno importanza sia gli organi di senso

¹¹² Probabilmente Tolomeo è nato a Ptolemais, una cittadina sul Nilo vicino a Tebe attorno al 95 d.C. Visse e lavorò ad Alessandria, dove morì attorno al 170. Tolomeo era quindi un cittadino romano di etnia greca oppure egiziana. Portava lo stesso nome (Tolomeo) di tutti i re egiziani dell'ultima dinastia ma gli studiosi considerano improbabile che vi sia una parentela con la dinastia tolemaica. Per quanto riguarda il prenome Claudio potrebbe derivare da colui che garantiva per la sua cittadinanza, forse l'imperatore Claudio stesso (che regnò dal 41 al 54).

¹¹³ È questo il contenuto della prima parte, andata perduta ma di cui ci è pervenuta la traduzione latina di una versione araba del testo, incompleta e poco accurata, fatta nel XII secolo da un certo Eugenio Siculo (Guzzi R. pag 26).

¹¹⁴ Tolomeo propone anche una legge approssimata che regola la rifrazione, la forma esatta della quale verrà trovata 1500 anni dopo dal matematico olandese Willebrord Snellius e dal filosofo francese Cartesio (legge di Snell)

¹¹⁵ Lo stesso strumento verrà usato da Maxwell 1700 anni dopo.

attraverso i quali avviene il contatto con le cose sensibili, sia la *phantasia*¹¹⁶ che ne consente la trasmissione attraverso l'intelletto (Guzzi R., 2011, pag. 27).

Nell'ambito della tradizione letteraria e filosofica latina, poiché i punti di riferimento erano rappresentati dalle teorizzazioni sulla visione di Platone ed Aristotele, molti testi riportano i concetti espressi dai predecessori greci discostandosene in minima parte. Sono questi i casi di Seneca, Plinio il Vecchio, Calcidonio e Sant'Agostino (Guzzi R., 2011, pag. 28).

I testi scientifici e filosofici considerati fin ora, partono dal comune presupposto che affinché possa presentarsi il fenomeno colore, è necessaria la presenza di una luce, di un oggetto sul quale essa possa cadere ed infine di uno sguardo avente all'occorrenza funzione di ricettore o di sorgente. Ciò che emerge è che mancava la consapevolezza del colore come caratteristica a sé, poiché non si descrive nello specifico come guardare un colore, che è anzi come se non esistesse. Questo concetto contribuiva ad attribuire al colore una valenza "antropologica" basata su fattori sociali (Pastoureau U. M., 2000, pag. 31).

Una nuova e importante teoria della visione si sviluppa nell'XI secolo, in Oriente, per opera di Anhacen (965-1039 d.C.)¹¹⁷. La sua teoria sulla visione espleta i concetti relativi alla natura ed alla propagazione di luce e colore, descrive l'occhio e la visione, le proprietà riflettenti delle superfici, la rifrazione, e tocca anche argomenti connessi ai fenomeni meteorologici che coinvolgono la luce.

Il pensiero di Anhacen sulla teoria della visione è raccolto nei sette libri del trattato *Kitab al Manazir*¹¹⁸, più comunemente conosciuto a partire dal duecento come *De Aspectibus* (Guzzi R., 2011, pag. 46). Nella dipanare il suo pensiero, Anhacen, definisce otto condizioni in base alle quali la visione può esistere. Per esempio il filosofo suggerisce l'essenzialità della presenza della luce, oltre che di una superficie ed un mezzo trasparente tra l'oggetto e l'occhio. I corpi devono essere collocati davanti agli organi preposti alla vista, avere dimensione percettibile ed essere dotati di un minimo di opacità. Affinché sia possibile la visione, inoltre, gli occhi devono essere in grado di fornire appieno le loro caratteristiche fisiche basilari (Guzzi R., 2011, pag. 48).

Il pensiero di Anhacen presuppone la conoscenza delle teorie sull'argomento dall'antichità fino ai suoi giorni (Euclide, Tolomeo, Aristotele), seppur non in maniera totalmente

¹¹⁶ Il termine *phantasia* in età greco-latina era impiegata per definire il fenomeno psicologico per mezzo del quale si verificava l'atto produttivo dell'artista, del retore, del pensatore (Guzzi R., 2011, pag. 27).

¹¹⁷ Appellativo latinizzato del suo vero nome, Ibn al-Haytham. Si tratta di un matematico, astronomo e medico nato nel 965 a Bassora in Persia si trasferisce ancora giovane in Egitto dove morirà al Cairo nel 1038 (Guzzi R., 2011, pag. 46).

¹¹⁸ Il testo fin dal XII secolo verrà tradotta dall'arabo al latino per opera di Gerardo da Cremona (intorno al 1165), oppure da Witelo. In Occidente circolerà manoscritto fino a che la traduzione di Friedrich Risner sarà stampata a Basilea nel 1572 col titolo *Opticae thesaurus libri VII*, citata anche con il titolo *De Aspectibus*, insieme al libro di Witelo che ne costituisce sostanzialmente un commento (Guzzi R., 2011, pag. 46).

approfondita. Dalla loro elaborazione scaturisce un pensiero che sarà la base del percorso scientifico del futuro. Anhacen pensa la luce come una proprietà insita nell'oggetto che ne propaga la forma da ogni parte che lo compone. Il processo ha valenza ideale e parte dall'oggetto in forma sferica. Il raggio luminoso, invece, è la traiettoria attraverso cui la luce si trasmette. La capacità dell'oggetto di ridurre la luce è la misura della sua opacità come la riflettività è la determinazione della capacità di un oggetto di respingere la luce o ancora il blocco della luce è indice dell'opacità di un oggetto (Guzzi R., 2011, pag. 50). Per Anhacen il colore è fenomeno naturale che accompagna l'opacità. Come la luce, esso viene trasferito attraverso il mezzo trasparente tra occhio ed oggetto visivo anche se, a differenza sua, manca del potere illuminante. Luce e colore sono miscelati secondo un processo naturale. Il colore non può esistere senza la luce, così come alcuni corpi fisici sono dotati di caratteristiche che gli consentono di tingere la luce che li attraversa (Guzzi R., 2011, pp. 51-53).

La teoria di Anhacen, ma anche i coevi sistemi islamici che si occupano di ottica, influenzeranno le teorie sulla visione di ambito europeo. I maggiori contatti tra musulmani e cristiani si registrano a partire dal XII secolo durante la conquista della Spagna e le lotte in Sicilia (Guzzi R., 2011, pag. 57). Il Medioevo rappresenta il luogo temporale nel quale si delinea un percorso che si conclude con la nascita dell'ottica.

Tra gli antesignani delle teorie della luce e del colore occidentale si annoverano, Roger Bacon (Ruggero Bacone, 1214-1294; Guzzi R., 2011, pag. 63), John Pecham (1240-1292; Guzzi R., 2011, pag. 70) e Erazmus Ciolek Witelo (1230-1314; Guzzi R., 2011, pag. 70), esponenti della scuola prospettivista basata sul *De Aspectibus* di Anhacen.

Roger Bacon affronta il problema dell'ottica partendo dal presupposto che lo studio delle leggi che regolano la fisica della luce ed i principi della visione, potessero condurre alla comprensione della visione spirituale e dell'illuminazione divina. Il punto di partenza del suo pensiero risiedeva nell'elaborazione fisica della luce. Per Bacon le entità fisiche sono legate tra loro da una fitta rete di forze che irradiano verso l'esterno a formare le "specie", concepite come effetto naturale. Ogni specie ha ragione di esistere in potenza, ma si concretizza quando gli attributi si incorporano negli oggetti facendoli divenire tali (Guzzi R., 2011, pp. 64-70). È questo il caso di quelli non essenziali rappresentati da colore, forma, essenza naturale, vegetale, animale ecc.

Bacon ritiene il *Lumen*, ovvero la luminosità, il potere attivo che rappresenta la capacità di esprimersi attraverso le proprie caratteristiche che potevano risultare accettate o negate dai corpi trasparenti. Il processo che regola la trasmissione coinvolgeva a sua volta un procedimento di moltiplicazione che, da ogni punto di luminosità su una superficie lucente,

replicava se stesso attraverso linee. Esse risultavano generate dalla moltiplicazione del *lumen* nell'area adiacente fino a dare origine ad una sfera di propagazione caratterizzata da linee vicine, frutto di repliche delle specie attraverso il mezzo. Il processo continuava fino a che da ideale, riusciva a trasformarsi in reale. Tendenzialmente per Roger Bacon le superfici visibili posso assimilarsi a mosaici colorati, illuminati in ogni punto, ed in grado di propagare le proprie caratteristiche, mediante la moltiplicazione in tutte le direzioni che il mezzo trasparente rendeva possibili. Tuttavia all'occhio giungevano solo le specie che lo colpivano perpendicolarmente.

La percezione è quindi concepita in tre livelli. Il primo, il più basso, si caratterizza per la visione bruta limitata a luce e colore. Il livello intermedio rappresenta la vera percezione dovuta alle conoscenze a priori oppure alle deduzioni del processo. L'ultimo, infine, è definito dalla determinazione, oltre che dalla distinzione, delle caratteristiche enunciate da Anhacen grazie alle quali è possibile spiegare gli oggetti visibili (Guzzi R., 2011, pp. 64-70).

Nel XIII secolo John Pecham ed Erazmus Ciolek Witelo diedero seguito alle teorie di Bacon adattandole alla descrizione delle radiazioni e delle manifestazioni visibili degli oggetti (Guzzi R., 2011, pp. 64-70). Nello stesso secolo sono molti gli studiosi che rivolgono la loro attenzione ai principi che regolano i processi di concezione ed intuizione ed alla definizione delle loro origini. Nonostante essi siano analizzati solo da un punto di vista teorico, compaiono nel XIII secolo scarsi sviluppi, o definizioni parallele, delle concezioni espletate nei secoli precedenti, soprattutto da Aristotele.

Nel XV secolo Filippo Brunelleschi, Leon Battista Alberti e Piero della Francesca forniscono i loro contributi alla visione attraverso studi di ottica, rivolti principalmente alla definizione della prospettiva che, in linea con il periodo storico, contribuiva a fornire utili suggerimenti per la realizzazione di raffigurazioni pittoriche concepite come «...*finestra attraverso cui guardare*» (cfr. Guzzi R., 2011, pag. 74).

Un importante contributo allo studio della percezione e del colore è contenuto nel Trattato *della pittura* scritto da Leonardo da Vinci intorno al 1490. Nell'ambito della dissertazione sul primato ed il paragone tra le arti, l'autore ribadisce la supremazia della pittura intendendola come intima imitazione del modello naturale (Schlosser Magnino J., 2000, pag. 179) espresso mediante il perfetto connubio di tre fasi di realizzazione. Da buon fiorentino pone in primo piano il rilievo, inteso come rappresentazione chiara e naturale fornita dalla luce soffusa. Ad esso segue l'espressione psicologica che, attraverso lo studio dei gesti e della fisionomia, concede l'espressione delle singolarità della natura, contribuendo a fornirne una rappresentazione non uniformata. Il terzo aspetto che contribuisce al primato della pittura tra

le arti, è il colore. Seguendo i concetti espressi da Aristotele e Teofrasto, Leonardo stabilisce una scala che va dal bianco al nero, ovvero dalla luce all'oscurità, tra i quali contempla altri quattro colori frutto della combinazione di luce e tenebre. Interpretandoli in senso scolastico, Leonardo associa le tinte intermedie ai quattro elementi di base ed in particolare il giallo alla terra, il verde all'acqua, l'azzurro all'aria ed il rosso al fuoco (Schlosser Magnino J., 2000, pp. 179-181).

Relativamente alla teoria della visione, Leonardo fornisce utili indicazioni soprattutto sul rapporto luci ed ombre. Egli sostiene che gli oggetti sono in grado di trasmettere in tutte le direzioni del mezzo trasparente le proprie caratteristiche che, in forma di linee dritte, contribuiscono a formare piramidi con base nell'oggetto e vertice in tutti i punti del mezzo. La visione pertanto è possibile grazie alla piramide radiante che si genera dal processo visivo (Guzzi R., 2011, pp. 78-79).

Il Rinascimento è stato un periodo prolifico in merito allo studio dell'anatomia umana. Sono state numerose le dissertazioni e gli esperimenti messi in atto allo scopo di comprendere le fattezze degli occhi e, in taluni casi, anche i meccanismi che dal loro interno consentivano il processo visivo. I risultati a cui si giunse in questo periodo furono di fondamentale importanza per gli studi futuri.

Nel XVI secolo, le dissertazioni di Francesco Maurolico di Messina (1494-1575) e Giovanni Battista Della Porta (1535-1576) diedero origine a descrizioni della visione incentrate su principi geometrici e sul concetto di camera oscura.

Formulando diversi teoremi, Maurolico studia l'ottica pur non applicando i principi alla visione. In linea generale, egli afferma che nel momento in cui una sorgente luminosa attraversa un foro, origina una luminosità proporzionale alle sue dimensioni. L'immagine, quindi, si conforma alla sorgente poiché si generano delle piramidi luminose ottenute dall'unione dei punti della base luminosa con apice nel foro. Maurolico, inoltre, introduce per la prima volta il concetto delle proprietà refrattive dell'occhio asserendo che lenti convesse generano una convergenza dei raggi, mentre lenti concave possono originare una divergenza. Nonostante le sue intuizioni, Maurolico non arriverà a postulare una teoria della visione completa (Guzzi R., 2011, pp. 88-89).

Allo stesso modo del suo contemporaneo, Giovanni Battista della Porta nel *De refractione optices parte libri novem* affronta problemi legati alla rifrazione della luce, ai processi della visione attraverso gli occhiali ed ai fenomeni meteorologici. Nonostante fornisca utili suggerimenti circa la similitudine dell'occhio alla camera oscura, anche Della Porta non apporta stravolgimenti alla teoria della visione (Guzzi R., 2011, pag. 89).

Un importante contributo allo studio dei principi che regolano la visione è fornito tra il 1571 ed il 1630 da Keplero (Guzzi R., 2011, pp. 85-91). In particolare nel *Ad Vitellionem Paralipomena, Quibus Astronomiae Pars Optica Traditur* che lo stesso Keplero semplicizza denominandolo *Optica*, si fondano le basi della moderna ottica basata su fisica e geometria. In essa compaiono per la prima volta il termine “fuoco” con relative spiegazioni, la legge sulla rifrazione della luce, che, pur non completamente corretta, già si avvicina molto alla realtà. Nel testo si descrivono, inoltre, le funzionalità della retina e si paragona l’occhio alla camera oscura.

Keplero discute in dettaglio l’anatomia dell’occhio e descrive il ruolo del cristallino nel meccanismo della visione nell’occhio umano basandosi sull’opera Alhacen annotata da Vitellio.

Keplero è d’accordo con questi autori sul fatto che ogni punto di un oggetto emette luce e viene riprodotto come un singolo punto nell’occhio. Ma non è d’accordo sul fatto che il raggio di luce debba incidere sulla cornea perpendicolarmente per poter avere influenza sulla visione. Per Keplero tutti i raggi di luce emessi da un punto di un oggetto contribuiscono alla visione, ma allora devono convergere in un singolo punto. Si giunge quindi alla formulazione dell’ipotesi per la quale il cristallino giochi un ruolo fondamentale nella visione, consentendo ai raggi di luce di focalizzarsi all’interno della cavità orbitale. Keplero cita il trattato *Magia Naturalis* di Della Porta e riprende in parte il lavoro con cui l’abate Francesco Maurolico di Messina spiegava il funzionamento dell’occhio umano e di come le immagini vengono focalizzate sulla retina attraverso il cristallino (Guzzi R., 2011, pp. 85-91).

Nella seconda metà del XVII secolo si annovera la nascita della scienza moderna nell’ambito della trasformazione che prende il nome di rivoluzione scientifica. Nel 1662 a Londra viene fondata la *Royal Society*, qualche anno più tardi, nel 1666 a Parigi nasce l’*Académie des Sciences*. Entrambe fornirono un quadro istituzionale entro il quale le attività scientifiche potevano svilupparsi.

Nello stesso periodo si assistette alla comparsa della prima rivista scientifica, la *Philosophical Transaction of the Royal Society of London*, che contribuì a definire un nuovo metodo di comunicazione dei risultati scientifici finalizzato alla rapidità dell’informazione oltre che all’immediatezza di un linguaggio uniformato. Allo scopo di consentire la riproducibilità degli esperimenti, finalmente riconosciuti come fondamentali per la definizione di teorie e pensieri, gli articoli dovevano essere corredati della precisa descrizione della metodologia applicata nonché delle specifiche tecniche degli strumenti impiegati. Era necessario, inoltre, che ci fosse una dettagliata dissertazione sui punti di partenza delle prove sperimentali oltre

che una accurata discussione sui concetti che venivano esposti o criticati (Guzzi R., 2011, pag. 104). In questo clima di fervore scientifico, si formarono personalità di estrema importanza per lo studio della luce e del colore.

Tra essi si annovera Christian Huygens che tra 1653 e 1685 compila *Dioptica* una monografia dedicata allo studio della rifrazione, delle variazioni del colore oltre che alla costruzione di telescopi e microscopi. Relativamente al fenomeno della luce, Huygens osserva che essa aveva una propagazione rettilinea, soggetta alle leggi di riflessione e rifrazione, che avveniva per effetto del moto di una sostanza sottile ed eterea e caratterizzata da una velocità finita (Guzzi R., 2011, pp. 109-110) pari a 208.055 Km come aveva affermato Ole Roemer (Guzzi R., 2011, pag. 111).

Relativamente al mero aspetto del colore, un importante contributo fu offerto da Robert Boyle nel suo testo *Experiments & Consideration touching colours* (Boyle R., 1664). Riprendendo le affermazioni che lo studioso Guido Antonio Scarmiglioni aveva enunciato qualche decennio prima, indica la presenza di cinque colori di base quali bianco, nero, rosso, azzurro e giallo dalla cui fusione e scomposizione potevano originarsi tutte le tonalità dello scibile. Boyle, inoltre, disgiunge il colore dai quattro elementi a cui la teoria aristotelica lo aveva legato, sottolineando che l'unico modo per cogliere l'essenza del colore era risalire alla natura delle sostanze in cui i corpi si convertono durante le trasformazioni chimiche (Ball P., 2001, pp. 116, 158).

La scoperta della vera correlazione tra luce e colore si attribuisce allo studioso Isaac Newton (1642, 1727; Guzzi R., 2011, pag. 112). Egli giunge sperimentalmente alla conclusione secondo la quale la luce del sole è costituita da un insieme di radiazioni diverse, ciascuna corrispondente ad un colore puro. Riconosce, inoltre, che ricomponendo il raggio di luce con l'ausilio di una lente è possibile ottenere nuovamente un raggio di luce "bianca" e che le radiazioni componenti il raggio subiscono una rifrazione differente. All'uscita dal prisma che Newton utilizza per le sue sperimentazioni, il fascio si allarga a ventaglio formando una successione di zone colorate sfumanti con gradualità l'una nell'altra (Guzzi R., 2011, pag. 115). Questi concetti, inseriti nel testo *Opticks* pubblicato a Londra nel 1704 (Ball P., 2001, pag. 40), sono per la prima volta associati ad una rappresentazione geometrica del colore notoriamente conosciuta come ruota dei colori di Newton (figura 35) (Ball R., 2011, pp. 40-42; Guzzi R., 2011, pp. 112-114).

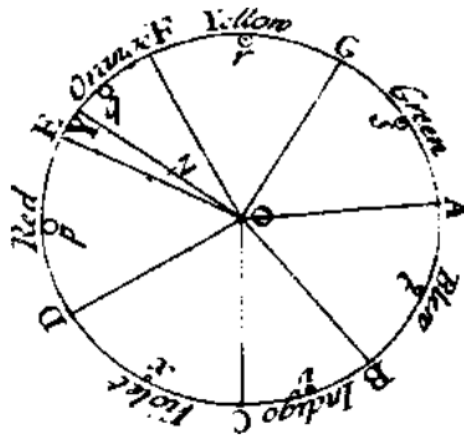


Figura 35: ruota dei colori di Newton. Immagine tratta da Ball P., 2001

Lo studioso, basandosi sugli intervalli della scala musicale diatonica (Guzzi R., 2011, pag. 115), divide la circonferenza in sette spicchi di dimensioni eterogenee alle cui aree corrispondono, come visibile in figura 1, rosso, arancio, giallo, verde, blu, indaco e violetto. Lungo i bordi del cerchio sono allocati i colori spettrali, vale a dire quelli riconoscibili nello spettro cromatico in cui l'interposizione di un prisma scompone la luce bianca; al centro è situato il bianco (Ball P., 2001, pp-40-41; Guzzi R., 2011, pag. 115).

Alla fine del XVIII secolo, James Wolfgang von Goethe (1749-1832) letterato di grande spessore, si interessa agli studi sul colore dopo essere rimasto strabiliato dalle opere d'arte rinascimentali viste a Roma in occasione di un suo viaggio tra 1776 e 1778 (Guzzi R., 2011, pag. 128). Risale al 1791 il suo *Contribution of Optics* in cui descrive i risultati ottenuti dalla messa in opera di esperimenti analoghi a quelli eseguiti da Newton.

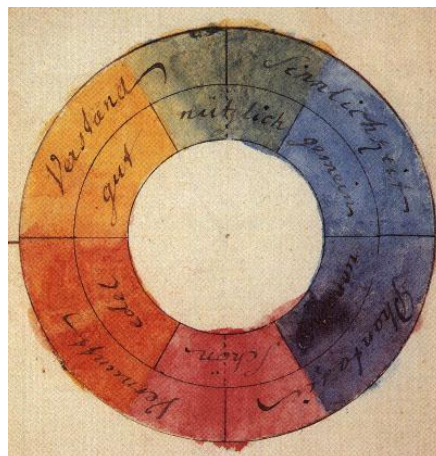


Figura 36: cerchio dei colori di Goethe. Immagine tratta da Ball P., 2001

Come il suo predecessore, Goethe esprime la visione del colore proponendo una ruota (figura 36) in cui colloca, all'interno di aree di stesse dimensioni, colori complementari disposti in

posizione opposta. In essa, pertanto, sono osservabili: rosso davanti a verde, azzurro di fronte ad arancio ed infine giallo innanzi a violetto; la parte centrale è occupata dal bianco. Goethe con la sua teoria per la prima volta definisce i colori complementari ed inoltre identifica il violetto o Cyan (Guzzi R., 2011, pag. 127).

Un altro aspetto della teoria del colore di Goethe, dedotto dalla sua filosofia, è strettamente legato all'impiego dei materiali. In particolare, mettendo in pratica la sovrapposizione di pigmenti aventi i colori dell'arcobaleno, Goethe si rende conto che ciò che si ottiene non corrisponde propriamente al bianco e pertanto critica le deduzioni di Newton.

Inoltre, riprendendo i concetti aristotelici secondo i quali il colore è il risultato di una mescolanza di chiaro e di scuro, Goethe ritiene che queste caratteristiche non possano che essere ricondotte ad azzurro e giallo, che egli stesso definisce i soli colori "puri". Dalla loro sovrapposizione si genera il rosso, mentre dalla loro miscela il verde.

Inoltre, dalla filosofia di Goethe si deducono alcune definizioni che contribuiranno a diffondere l'aspetto ontologico e psicologico connesso alla semantica dei colori puri. In particolare l'azzurro si associa al "maschio" ed al "freddo" mentre il giallo al "caldo" ed alla "femmina" (Ball P., 2001, pp. 173-174).

Il concetto secondo il quale il colore rappresenta una sensazione percettiva, comincia a prender piede in seguito agli studi messi in opera da Thomas Young (1773-1829; Guzzi R., 2011, pag. 128) e Clerk Maxwell (1831-1879; Guzzi R., 2011, pag. 140). Il primo, laureato in fisica nel 1796 e in medicina nel 1792 (Guzzi R., 2011, pp. 132-133), si dedicò allo studio del colore combinando le informazioni che gli provenivano dalle conoscenze acquisite dalle macroaree che costituiscono la sua personalità scientifica. La deduzione più importante a cui giunse Young è quella che stabilisce come la parte dell'occhio preposta alla percezione del colore sia rappresentata dalla retina. In essa, infatti, sono presenti sensori in grado di rispondere ai raggi luminosi vibrando in risonanza e producendo un segnale che, per mezzo del mezzo ottico, giunge al cervello (Ball P., 2001, pag. 46; Guzzi R., 2011, pp. 132-133;).

Sulla scia dei risultati a cui perviene Young, James Clerk Maxwell mette in opera alcuni esperimenti che, come espresso nel suo trattato *A dynamics theory of the electromagnetic field* (Maxwell C., 1855), lo conducono ad asserire che la luce è generata da un campo elettromagnetico allo stesso modo di elettricità e magnetismo (Guzzi R., 2011, pag. 140). Nel 1864, basandosi sugli studi effettuati da D. J. Forbes¹¹⁹, spiega come le mescolanze di luce non conduceva agli stessi risultati conseguibili dalla miscela di pigmenti. Secondo Maxwell, i colori sono generati dalla combinazione di tre colori primari: il rosso, il verde ed il blu che

¹¹⁹ Forbes aveva scoperto che dalla miscela di luce blu e gialla si ottenevano risultati differenti rispetto a quelli ottenuti mescolando pigmenti aventi le stesse tonalità (Guzzi R., 2011, pp. 137-138).

possono condurre alla realizzazione di sintesi additiva e sottrattiva. In particolare, fondendo raggi luminosi con lunghezze d'onda differenti si giunge alla sintesi del colore attraverso la somma delle componenti che li caratterizzano e che, insieme, stimolano la retina fino a dare origine ad una determinata sensazione di colore (sintesi additiva). Al contrario, miscelando alcuni pigmenti, le loro componenti di luce sottraggono le lunghezze d'onda alla luce bianca (sintesi sottrattiva). I pigmenti sono quindi dei mezzi che agiscono sulla fonte di illuminazione esterna. Per cui un pigmento rosso assorbe raggi azzurri, verdi e parte dei gialli riflettendo solo la componente spettrale rossa; uno giallo, invece, toglie alla luce bianca le componenti rosse, azzurre e parte di quelle verdi. Miscelando un pigmento rosso con uno giallo si otterrebbe la riflessione della parte arancione dello spettro poiché è questa la zona in cui si rileva un minimo assorbimento (Ball P., 2001, pp. 41-44).

A cavallo tra XIX e XX secolo, l'evoluzione degli studi di fisica, di ottica, e delle altre scienze, conduce alla consapevolezza di come i fenomeni che più comunemente influenzano o impediscono la trasmissione della luce attraverso la materia sono: l'assorbimento, la diffusione (scattering), la riflessione speculare o diffusa, la rifrazione e la diffrazione. La riflessione diffusa da parte delle superfici, da sola o combinata con l'assorbimento, è il principale meccanismo attraverso il quale gli oggetti si rivelano ai nostri occhi. Grazie alle disquisizioni sull'effetto fotoelettrico, Albert Einstein nella prima metà del 1900 postula che nella luce è possibile riconoscere il fotone¹²⁰ come unità energetica. Una fonte luminosa emette fotoni in quantità variabile e la loro capacità di oscillare in maniera più o meno ampia è legata alla loro maggiore o minore carica magnetica. Quando un oggetto viene illuminato, i fotoni che lo investono cominciano ad interagire con gli elettroni che ne compongono la materia. Questi ultimi cercano di liberarsi dell'energia che hanno ricevuto dai fotoni emettendone altri che viaggeranno a determinate lunghezze d'onda.

L'oscillazione dei fotoni descrive un movimento sinusoidale più o meno fitto. La distanza tra i culmini delle onde descritte dal movimento corrisponde alla lunghezza d'onda (λ). La deviazione di ciascuna radiazione è tanto maggiore quanto minore è la lunghezza d'onda.

Si assiste ad una svolta nello studio del colore nel 1931 con la nascita della *Commission Internatinalale d'Eclairage (CIE)* la cui istituzione ha lo scopo di definire il colore in maniera oggettiva. Per questa ragione si pensa alla definizione di tre parametri: *Value*, o Brillanza (in termini più comuni la luminosità), ovvero l'intensità con cui viene riflessa la lunghezza d'onda; *Chroma* o Saturazione, definisce il grado di purezza della tinta in funzione della sua

¹²⁰ Il termine fu coniato nel 1926 da Gilbert Lewis, Lewis G., *The conservation of photons*, in «Nature», 118, pp. 874-875.

acromaticità e pertanto varia dal bianco al nero ed infine l'*Hue* o Tinta, con cui si intende l'insieme delle lunghezze d'onda che costituiscono il colore. Queste grandezze rappresentano le tre regioni di un colore e possono essere rappresentate tridimensionalmente come segue:

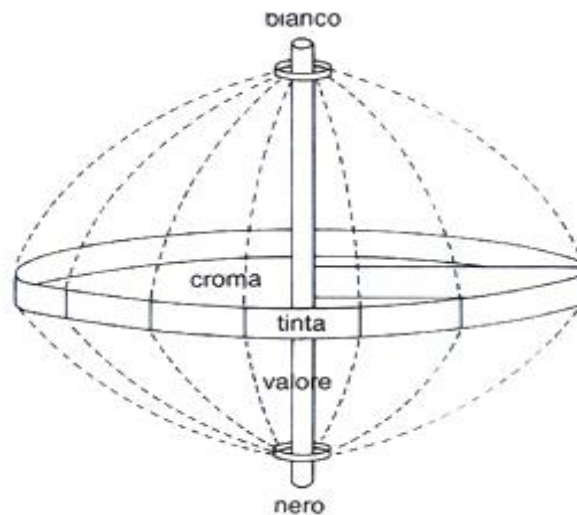


Figura 37: sistema dei colori 3D. Immagine è tratta da Oleari C., 1998

In figura 37 sono graficizzati: l'*Hue* o Tinta che giace intorno all'asse centrale, il *Value* o Valore è rappresentato dall'asse verticale che va dal bianco al nero ed infine il *Chroma* o Saturazione è l'asse che separa le tinte dalla linea verticale al centro (Oleari C., 1998).

Artisti, artigiani, industriali e chiunque altro faccia uso dei colori per il proprio lavoro, necessitano di loro definizioni che siano il più oggettivo possibile. È quindi necessario che ogni colore sia identificato da informazioni che, per necessità scientifica, siano tradotte in una terna di numeri corrispondenti alle così definite *coordinate di cromaticità*.

L'idea dei tre numeri per definire un colore nasce in conseguenza al comportamento dell'occhio umano ed alla sua particolare predisposizione, grazie ai coni, di recepire gli stimoli attraverso i tre colori primari: Rosso, Verde e Blu, che tradotti nei *valori tristimolo* sono rappresentati dalle sigle: X, Y e Z¹²¹.

Già nel 1931, furono definite nuove equazioni allo scopo di generare delle coordinate rappresentanti la predisposizione di ciascun colore rispetto ai tre primari e quindi consentire di definire uno spazio in cui sarebbe stato possibile collocare i punti per saturazione e tonalità. La trasformazione prevedeva la definizione di tre nuove grandezze quali x, y e z ricavabili dalle funzioni:

$$x = X/(X+Y+Z)$$

¹²¹ Rientrano nello spazio XYZ CIE 1931.

$$y = Y / (X+Y+Z)$$

$$z = Z / (X+Y+Z)$$

In ogni caso

$$x + y + z = 1$$

Per tale ragione anche disponendo solo di due valori, la terza sarebbe stata facilmente ricavabile.

In aggiunta, attribuendo a Y la rappresentazione dell'equivalente della luminosità, un colore poteva essere definito e rappresentato sulla base delle tre *coordinate di cromaticità* Y_{xy} che riassumendo simboleggiavano: x la componente rossa normalizzata, y la componente verde normalizzata ed infine Y la riflettanza o luminosità.

Queste grandezze sono raffigurabili in un triangolo equilatero detto *triangolo di Maxwell*. I valori puri sono collocati lungo i lati del triangolo, ai vertici si trovano i colori primari, a metà dei lati sono individuabili il giallo, il ciano ed il magenta ed al centro del triangolo si identifica il punto O che indica il bianco. Tutti i colori generati dalla sintesi additiva cadono all'interno del triangolo (Oleari C., 1998).

Nel corso degli anni ci si è resi conto che il *triangolo di Maxwell* nonostante la grande innovazione introdotta, era poco pratico. Innanzi tutto non sfruttava la possibilità di definire il colore anche avendo a disposizione solo due delle tre coordinate di cromaticità e poi, il suo utilizzo, prevedeva lo spostamento lungo linee inclinate parallele ai lati del triangolo¹²², quando invece risulterebbe più semplice procedere in maniera perpendicolare a ciascun lato.

Per tali ragioni il *triangolo di Maxwell* è stato convertito nel *diagramma di cromaticità CIE* che assume la caratteristica forma di una campana (figura 4):

¹²² Le linee parallele al lato che unisce il vertice Verde e Blu contengono tutte la stessa frazione di rosso; quelle parallele al lato che unisce i vertici Rosso e Verde contengono tutte la stessa frazione di blu ed infine le linee parallele al lato che unisce i vertici Rosso e Verde contengono tutte la stessa frazione di verde.

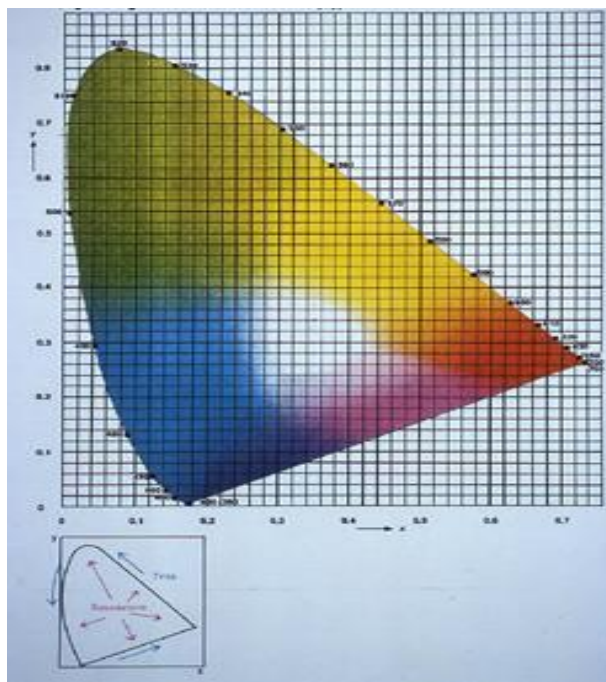


Figura 38: diagramma di cromaticità CIE. Immagine tratta da Oleari C., 1998

Come si può vedere dall'immagine (figura 38), tutte le cromaticità comprese nella regione del visibile sono collocabili all'interno della campana o sul bordo se sature. Congiungendo un punto con il centro¹²³ si segue un percorso che a parità di valore cromatico desatura il colore. Proseguendo si incorre nel colore complementare. Ovviamente miscelando i primari non reali si può incappare in colori inosservabili, posti in punti esterni al diagramma di cromaticità ed è per questa ragione che nel diagramma CIE, dal *triangolo di Maxwell* sono stati eliminati i vertici.

La parte alta del diagramma vede i verdi, nell'angolo in basso a sinistra troviamo i blu, i rossi sono invece nell'angolo di destra. La base della campana è una linea retta che rappresentando i colori dal rosso al blu passando per porpora, fucsia e magenta, non può avere lunghezze d'onda dominanti poiché caratterizzata da metamerici primari¹²⁴.

La capacità dello spazio Yxy ha fornito per la prima volta la possibilità di definire un diagramma bidimensionale su cui localizzare e riconoscere i colori. Nonostante ciò anche questo metodo presenta dei limiti, poiché non fornisce uno spazio omogeneo dove in altre parole tutte le distanze fra due punti rappresentano le differenze realmente percepite. Tra l'altro dato un punto del diagramma, se esso fosse omogeneo, tutti i punti percepiti come equidistanti dovrebbero disporsi lungo una circonferenza avente il punto preso al vertice.

¹²³ Avente coordinate $1/3, 1/3$.

¹²⁴ Si intende per metamerico, quel colore creato da più frequenze ma il cui valore cromatico è deducibile da una singola frequenza. Tutti i colori che vanno dal fucsia al porpora passando per il rosso magenta sono considerabili metamerici primari non esistendo nessuna frequenza che possa indurre stimoli simultaneamente nel campo della sensibilità del rosso e del blu.

Invece in tale sistema di cromaticità, la forma generata dall'unione dei punti equidistanti è un'ellissi e il punto iniziale è semplicemente l'intersezione degli assi.

Per ovviare a tale inconveniente dal 1976 la *CIE* ha tentato di sperimentare nuovi spazi colorimetrici che rimediassero al problema dello *Yxy*, in cui distanze uguali sul diagramma di cromaticità *x, y*, non corrispondevano alle differenze di colore percepite come uguali. Tra i nuovi spazi colorimetrici uniformi si possono citare lo spazio *LUV*¹²⁵ ma oggi quello più utilizzato continua ad essere lo spazio *L*a*b**.

Anche chiamato *CIELAB*, è tra gli spazi più conosciuti per la misura del colore ed ampiamente impiegato in tutti i campi.

La principale differenza tra questo spazio e lo *Yxy* in precedenza descritto, è che si è perso il concetto di diagramma di cromaticità. Vale a dire che ci si è rassegnati all'idea che tinta e saturazione non possono essere rappresentati in uno spazio omogeneo.

Le nuove coordinate corrispondono a *L**, *a** e *b**.

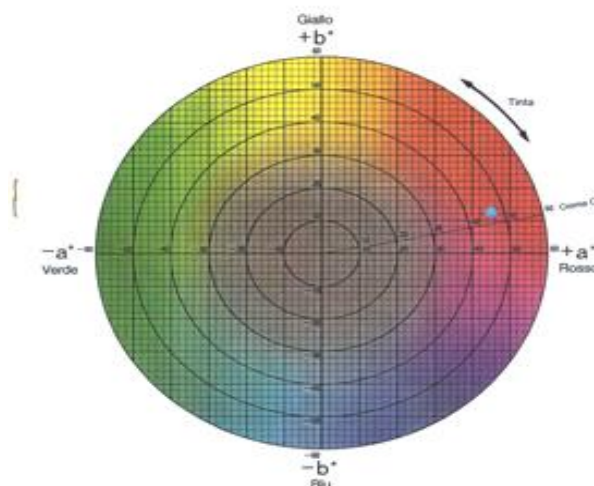


Figura 39: diagramma dei colori *L*a*b. Immagine tratta da Oleari C., 1998**

*L** rappresenta la luminosità ed ha sempre valore positivo. I valori *a** e *b**, positivi o negativi, come è chiaramente visibile dalla figura 39, si intersecano in corrispondenza dell'asse *L**.

Valori $a^* > 0$ indicano la componente rossa, $a^* < 0$ rappresenta invece la componente verde.

Valori $b^* > 0$ indicano la componente gialla, $b^* < 0$ quella blu.

Una delle caratteristiche più importanti del sistema *CIELAB* è che le distanze di qualunque punto in questo spazio, almeno approssimativamente corrispondono alle differenze colte dall'occhio.

¹²⁵ Tale spazio cromatico ha la caratteristica di valutare non solo la riflessione del campione in relazione a quella di un bianco ideale ma anche la luminosità in termini assoluti. Ho scelto di non descriverle tale spazio approfonditamente, poiché non ha molta diffusione in ambito coloristico.

3.2. Il legame degli artisti con i colori.

Nel paragrafo precedente si è cercato di tracciare, seppur in maniera riassuntiva, il percorso attraverso il quale l'evoluzione del pensiero filosofico relativo alle teorie sulla visione, completato da studi di carattere scientifico, ha portato alla definizione del fenomeno colore. Da quanto emerge dall'analisi dei pensieri di filosofi, dotti e scienziati che si sono dedicati al problema, il concetto di colore, è stato ampiamente influenzato da visioni di tipo alchemico. Tralasciando l'accezione negativa che si associa all'alchimia e considerandola come la progenitrice della chimica, gli studi che da essa scaturiscono sono finalizzati alla ricerca della natura, delle proprietà della materia e delle alterazioni che acqua, fuoco, agenti atmosferici e tempo provocano sui materiali. Tuttavia si tratta di deduzioni e concetti che prescindono da sperimentazioni di tipo scientifico (Ball P., 2001, pp. 73-76).

Relegando il discorso al colore ed al suo impiego per la realizzazione di manufatti policromi, gli alchimisti mancavano di indicazioni pratiche finalizzate alla definizione dei materiali artistici come sostanze dotate di specifiche proprietà chimico-fisiche. Per loro il colore era una manifestazione intrinseca della trasmutazione, ovvero della trasformazione della materia. I pigmenti, in tutte le tonalità, sono da considerarsi materiali tangibili e non impalpabili come il concetto di colore (Ball P., 2001, pp. 73-76).

Nella pratica artistica, i composti colorati assumono un'importanza fondamentale nell'atto di realizzare rappresentazioni concrete della natura in tutte le sue sfumature. L'artista deve essere in grado di trovare un giusto compromesso tra il colore percepito, ovvero le tonalità con cui appare la natura e lo scibile rappresentabile, ed il colore pittorico, espressione dei pigmenti di cui si compone la tavolozza. La scelta dei colori è indissolubilmente legata a fattori sociali, culturali ed economici (Ball P., 2001, pp. 10-12).

Lo studio delle opere d'arte, solitamente incentrato su valutazioni di carattere stilistico, letterario o meramente formale, prescinde da interpretazioni a più ampio raggio. Nell'analisi di manufatti di interesse storico artistico, i critici e gli storici dell'arte, troppo spesso trascurano il dato pratico connesso allo studio dei materiali costitutivi ed alle abilità degli artisti. Un'opera d'arte prende forma grazie a disponibilità di materiali, condizioni sociali in cui viene forgiata e caratteristiche estetiche legate alla personalità di chi le mette in opera.

Nel periodo classico, il gusto estetico per le opere d'arte era principalmente rivolto ad una rappresentazione simbolica della realtà, sebbene orientata verso astrazione ed idealizzazione. Il perfetto modo di rappresentarla risiedeva nella pratica del disegno. Il popolo greco principalmente proteso alla speculazione, lasciava la sperimentazione ad artigiani orientali di

basso rango sociale da cui venivano colte conoscenze di tipo pratico. Il colore, inteso come una proprietà intrinseca che per essere attivata necessita della luce, era concepito come mera espressione di campiture unitarie di prodotti naturali puri e le miscele erano completamente bandite.

I Greci presupponevano l'esistenza di due vasti ambiti di colori primari che rientravano nelle categorie di chiaro (bianco) e scuro (nero) e tra i quali erano compresi tutti gli altri colori, frutto di loro miscele (Ball P., 2001, pag. 27). Per esempio il blu era classificato come scuro con un poco di luce, il rosso e il verde erano collocati in una posizione intermedia, quindi caratterizzati da chiaro e scuro nella stessa misura (Ball P., 2001, pag. 57). Il giallo, che tra tutti può essere considerato il più luminoso dei colori, aveva una posizione preferenziale nei pressi del chiaro (Ball P., 2001, pag. 28). Questa classificazione dei colori fu in vigore fino agli esordi del Medioevo quando i dotti facevano riferimento ai testi classici del X secolo, ancora in vigore con Eraclio, che classificava i colori come chiari, scuri ed intermedi (Ball P., 2001, pag.28).

Secondo quanto raccontato dalla letteratura della tarda antichità (Plutarco, Vitruvio e Plinio) erano molti gli artisti che in epoca ellenistica realizzavano campiture e sfumature di colore basandosi su quattro colori base (bianco, nero, rosso e giallo), associati ai quattro elementi aristotelici: terra, aria, fuoco ed acqua (Ball P., 2001, pp. 18-20). Mescolare i pigmenti per raggiungere la tonalità desiderata, era considerata una pratica negativa poiché destinata a produrre sfumature grigie o brune, perdita di brillantezza, oltre a degenerare in processi di alterazione (Ball P., 2001, pp. 21-23; pp. 66-71). Gli artisti greci non avevano tutti i torti nell'aver determinate convinzioni. I pigmenti a loro disposizione, infatti, essendo prodotti naturali, non possedevano tonalità pure e dalla loro mescolanza, si producevano sfumature caratterizzate da tonalità spente, lontane dalla supremazia dei colori puri. Tuttavia, nonostante siano pochi i resti di policromia greca a noi giunti, è verosimile pensare che tonalità anche più brillanti, fossero aggiunte alle raffigurazioni pittoriche per renderne al meglio l'espressione figurativa, pur sempre nel rispetto dei forti ideali che distinguevano gli artisti greci (Ball P. pp. 68-70).

Nonostante una certa reticenza per le pratiche del colore, la popolazione ellenistica impiegava la policromia in maniera sistematica e non solo in pittura. La concezione secondo la quale le statue greche erano contraddistinte dall'incontaminata qualità dei materiali costitutivi, che per molti anni è rimasta radicata nell'opinione pubblica, potrebbe essere sfatata e dimostrata dal ritrovamento di tracce di policromia su alcuni dei manufatti eseguiti nel periodo romano, su stampo ellenico, che per tempo sono stati reputati acromi.

Per diversi secoli il mestiere dell'artista era associato a quello di artigiano poiché egli non poteva esimersi dal curare aspetti pratici legati alla materia, dalla cui manipolazione si generavano capolavori artistici. Nell'antichità classica, nell'ambito di una rigida distinzione tra spirito e materia, le attività manuali (ad esempio la macinazione dei pigmenti) venivano eseguite da schiavi o uomini di basso rango sociale. L'artista, grazie alla propria creatività ed alle sue abilità tecniche, aveva il compito di produrre manufatti che potessero essere ampiamente apprezzati da tutti.

All'inizio del periodo medievale la pittura aveva il compito di rappresentare in maniera schematica la parola di Dio per suscitare devozione e pietà. Con il passare del tempo l'attenzione fu rivolta al bello ed alla ricchezza che, nelle raffigurazioni pittoriche, si traduce nella predilezione di materiali e colori che potessero contribuire nell'ostentazione di quell'opulenza, rivolta alla compiacenza divina. Si prediligeva l'impiego di oro, lapislazzuli e vermiglione, inseriti nella scena mediante campiture piatte ed omogenee, finalizzate ad esprimere un insieme armonioso (Ball P., 2001, pp. 21-23). Ciò che l'artista medievale non perse mai di vista era rappresentato dal fatto che lo schema compositivo, i colori nel loro significato simbolico e il messaggio racchiuso nella raffigurazione pittorica, fossero caratterizzati da armonia ed immediatezza di comunicazione.

Tra XI e XIV secolo si assiste ad un rinnovamento della figura dell'artista e, la comparsa di pittori laici, conduce l'attività pittorica, sebbene ancora considerata una pratica meccanica, ad essere regolata da principi di compravendita. I pittori, essendo riconosciuti come veri e propri professionisti, erano sottoposti al controllo ed alla regolamentazione di gilde e corporazioni. Il riconoscimento del mestiere da parte di questi organi era una pratica che richiedeva diversi anni. Si iniziava da un addestramento a bottega per un periodo di durata variabile, tra quattro e otto anni, durante il quale l'aspirante pittore si dedicava alle pratiche più umili come macinare i pigmenti e preparare la colla (Ball P., 2001, pag. 88). Per poter accedere al riconoscimento della figura del maestro, era necessario superare un esame che constava della valutazione di un'opera d'arte da parte dei membri della gilda (Ball P., 2001, pag. 88).

Le corporazioni erano pensate come organizzazioni finalizzate al controllo ed alla tutela delle attività artigianali mediante la definizione di regole comportamentali. Inoltre esse si occupavano della gestione e supervisione dei materiali impiegati nella realizzazione di opere d'arte con particolare riferimento alla loro destinazione d'uso. Per apportare un esempio, la corporazione dei pittori vietava l'utilizzo di pigmenti pregiati, come l'oltremare naturale, per la decorazione di carte da gioco, carretti o simili oggetti di uso volgare (Ball P., 2001, pag. 86-88).

In questo clima di controllo gli artisti erano limitati nell'espressione della loro creatività, oltre che dalle regole dettate dalle corporazioni, anche dalle esigenze di mecenati e mercanti che commissionavano loro i lavori. I committenti, infatti, avanzavano agli artisti precise richieste corredate di espressione del soggetto da rappresentare, dimensioni, e talvolta suggerivano l'impiego dei materiali anche sulla base dell'entità dell'investimento economico che intendevano affrontare (Ball P., 2001, pag. 87-88). Talvolta mediante stipula di contratti scritti, in altri casi con accordi verbali, i mecenati praticavano il controllo sulla scelta e sul costo dei pigmenti da impiegare. I materiali sui quali si tendeva ad avere una maggiore supervisione erano i pigmenti azzurri e rossi. I pigmenti gialli erano esulati dal controllo di gilde e corporazioni poiché caratterizzati da costi tendenzialmente modesti (Ball P., 2001, pag. 132-133). Per garantire il pieno rispetto delle loro volontà, gli artisti potevano essere sottoposti ad accertamenti da parte di appositi subalterni ingaggiati direttamente dai mecenati (Ball P., 2001, pag. 87-88).

Con l'avvento del Rinascimento, gli artisti rivolgono la loro attenzione alla rappresentazione della natura nella sua totalità formale e cromatica. Le raffigurazioni pittoriche hanno ora lo scopo di ricalcare la realtà, e anche nel ritrarre le scene religiose, era necessario rendere una cornice che contribuisse a ricalcare uno scorcio della vita quotidiana. La natura, con tutte le sue sfumature, rappresentava una ricca fonte di ispirazione per gli artisti rinascimentali. Per rappresentarla al meglio, i pittori, dovevano allontanarsi dalle pratiche meccanicistiche acquisite nelle botteghe per rivolgersi a deduzioni di carattere scientifico e razionalistico.

In questo clima comincia a prender piede il contrasto tra chi sosteneva la supremazia del disegno, piuttosto che del colore, dando origine ad un dibattito che per lungo tempo occupò gli artisti che si schierarono nelle scuole di pensiero, notoriamente collocate nell'intorno delle città di Firenze e Venezia (Ball P., 2001, pp. 120-122).

A partire dal XV secolo l'utilizzo dei pigmenti e le pratiche da seguire per la loro applicazione, non erano regolamentate da regole schematiche e rigide (Ball P., 2001, pp. 122-123). Gli artisti riscoprono i colori puri e splendenti e si rivolgono alla definizione di un metodo che organizza in maniera armonica l'espressione della variegata gamma di colori della natura, avendo a disposizione pigmenti di limitate tonalità. I maestri rinascimentali si avvicinano all'espressione del colore personalizzando la propria tecnica.

Leonardo dà origine allo sfumato per esprimere, in pittura, la natura nel pieno della sua totalità, sia essa positiva o negativa, e renderne al meglio quell'uniformità tonale che la contraddistingue. Egli impiega principalmente colori poco brillanti per poter agire, nell'espressione delle ombre, senza necessariamente creare effetti di contrasto che potevano

generare squilibri alla totalità del dipinto. Sulla stessa lunghezza d'onda si trova lo stile michelangiolesco, che si rivolge all'eliminazione del contrasto dei toni cromatici attraverso l'accostamento di sfumature del medesimo pigmento. Altri, come Caravaggio e Correggio, per esprimere al meglio le cromie della natura, impiegano effetti chiaroscurali. Al cospetto di una luce che illumina le scene, ombreggiature nere definiscono il passaggio dalle zone illuminate a quelle in ombra. Di contro, ci sono artisti come Raffaello che non rinunciano, seppur nel rispetto dell'equilibrio armonioso della natura, ad applicare sulle loro opere d'arte colori brillanti, pur evitando l'accostamento di forti contrasti (Ball P., 2001, pag. 122-125).

L'introduzione della tecnica di dipingere ad olio provoca, nel XV secolo, lo svilupparsi di una fitta rete di sperimentazioni legate al nuovo modo di applicare i pigmenti. L'emulsione delle polveri nell'olio conduce gli artisti alla scoperta delle numerose potenzialità che risiedono nella realizzazione della pellicola pittorica a velature. Inoltre, la sovrapposizione di sottili mani di tonalità differenti, poteva contribuire a saturare le superfici. Emulsionando nell'olio alcuni pigmenti, si poteva incorrere nella comparsa di *nuance* differenti rispetto alla tonalità a cui si era abituati combinandoli con altri leganti. In particolare, il lapislazzuli in olio, tende ad un aspetto più scuro rispetto a quello che si ottiene applicandolo a tempera. Per restituirgli il suo caratteristico colore originale, la prassi prevedeva l'aggiunta di un pizzico di biacca. Tra i pigmenti verdi, la malachite ed il verderame in olio diventano trasparenti. Per restituire loro l'originaria proprietà coprente, si rendeva necessaria l'identificazione di una tecnica alternativa, che si rese esplicita nella messa in opera di miscele a biacca o gialli di piombo e stagno. È proprio su colori verdi che nel periodo rinascimentale ci si concentra mediante fitte sperimentazioni, al fine di rendere al meglio le sfumature della natura (Ball P., 2001, pag. 125-127).

Il colore è ormai assimilato a materia e sostanza dotata di caratteristiche chimico-fisiche specifiche. L'introduzione di nuove tecniche artistiche contribuì alla ricerca, ed alla messa a punto, di pigmenti da applicare nelle raffigurazioni pittoriche. Mentre inizialmente la produzione dei pigmenti era appannaggio delle botteghe degli artisti, a partire dal medioevo cominciano ad affermarsi gli *Speziali* ovvero specialisti che si occupavano esclusivamente della compravendita dei materiali. L'affermarsi di questo mestiere e la necessità da parte degli artisti di acquistare materie prime utili alla messa in opera di manufatti policromi condusse, a partire dal XV secolo, alla nascita di una sottoclasse degli *Speziali*: i *vendecolori* (Seccaroni C., 2006, pp. 345). Come suggerisce il termine che li contraddistingue, si tratta di un'apposita categoria specializzata nella distribuzione dei pigmenti. I *vendecolori* si rifornivano delle materie prime che poi vendevano, durante grosse fiere annuali in cui convergevano materiali

eterogenei ed in grossi quantitativi (Seccaroni C., 2006, pp. 346). Il rifornimento di pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio, data la comprovata origine dal settore vetrario, avveniva verosimilmente presso botteghe legate alla produzione di vetri, smalti e maioliche.

Dai listini delle spezierie e dagli atti relativi all'acquisto dei pigmenti da parte delle botteghe dei pittori, è possibile ricavare valide indicazioni utili a definire i prezzi di mercato dei pigmenti. Di seguito si descrivono i contenuti di alcuni documenti datati tra XIV e XVII secolo, reperiti in letteratura in cui, nello specifico, si fa menzione del giallolino.

Al 24 febbraio 1347 risale un documento che certifica un acquisto eseguito presso lo speziale Bartolo Ciani allo scopo di reperire materiale utile alla decorazione della Cappella di San Jacopo nel Duomo di Pistoia realizzata per mano di Bonaccorso Magistri Cini e Alexo Andree Pictori (Ciampi S., 1810; pp. 142-147; Bensi P., 1990; Seccaroni C., 2006, pp. 44, 350). L'atto di spesa fa riferimento a due *gialolini*, ed indica per uno un prezzo doppio rispetto all'atro.

È riconducibile al 1371 l'attestazione del pagamento di materiali utili alla decorazione dell'altare di San Pier Maggiore a Firenze, in cui si afferma che 2 onces di *giallolino* avevano un costo di due soldi (Bomford et al, 2001, pp. 201-204; Seccaroni C., 2006, pag. 351).

Dal pagamento dei materiali per la decorazione dell'*Adorazione dei Magi* di Leonardo, eseguita il 25 agosto 1481 presso i gesuati di Firenze, sappiamo che un'oncia di *giallolino* era pagata dieci soldi (Seccaroni C., 2006, pag. 351).

Due pagamenti registrati il 24 febbraio 1506 ed il 6 aprile 1507 relativi alle spese affrontate per i dipinti murali eseguiti dal Sodoma nel chiostro di Monteoliveto, il *giallolino*, in entrambi i casi è stimato con un costo di due soldi all'oncia (Seccaroni C., 2006, pag. 351).

Un documento del 1471 testimonia come Neri di Bicci si trovò a pagare l'azzurrite due volte e mezza di più rispetto a malachite, lacca rossa e gialla¹²⁶; il *giallolino*¹²⁷ era venduto ad un prezzo dieci volte inferiore rispetto all'azzurrite, la biacca costava cento volte meno del pigmento azzurro ed infine, l'oltremare veniva pagato dieci volte di più dell'azzurrite (Ball P., 2001, pp. 133-134; Seccaroni C., 2006, pag. 351).

Nel 1527 a Trento il costo del *zanolino* era pari a quattro volte quello della biacca mentre per *zalolini de muran*, si stima un prezzo pari a due volte e mezza il pigmento bianco¹²⁸ (Seccaroni C., 2006, pag. 351).

¹²⁶ Nel documento il pigmento verde associato alla malachite viene definito con l'appellativo *verde-azzurro*, la lacca gialla è invece chiamata *arzica* (Ball P., 2001, pag. 134)

¹²⁷ Denifito *giallo tedesco* da Neri Di Bicci (Ball P., 2001, pag. 134)

¹²⁸ In relazione ai prezzi del giallolino, Claudio Seccaroni affronta il problema rapportando i prezzi del pigmento giallo con quelli della biacca allo scopo di ovviare dinamiche legate alle numerose varietà del pigmento ed alle ovvie incongruità delle realtà economiche stimate nel corso dei secoli (Seccaroni C., 2006, pp. 350-355).

Dal *Libro delle spese* di Lorenzo Lotto si evince che nelle Marche durante il 1551, rispetto alla biacca, il *zalolin da vasarj* veniva pagato tre volte e mezza, nel 1542 per il *zalo de Fiandra* era necessario spendere ben trentasei volte più del pigmento bianco, per il *zalolin*, invece, bastava pagare una volta e mezza il prezzo del carbonato di piombo (Seccaroni C., 2006, pp. 351-352).

Dalla carta 77 del *Giornale* del pittore Paolo Farinati, databile intorno al 1589, il costo del *giallolino di Fiandra* sembra essere attestato ad un prezzo stimato pari a circa dieci volte quello della biacca (Seccaroni C., 2006, pag. 352).

Sono databili alla fine del XVI secolo alcuni documenti nei quali viene descritto l'acquisto dei pigmenti per il cantiere spagnolo dell'Escorial. Da essi emerge che a Venezia il *giallolino di Murano* costava due volte e mezza quello della biacca mentre il *giallolino* aveva un prezzo cinque volte maggiore rispetto all'altro giallo (Seccaroni C., 2006, pag. 352).

In apertura al trattato sulla miniatura di Valerio Mariani da Pesaro (Buzzegoli et al, 2000; Seccaroni C., 2006, pag. 352), nella copia manoscritta conservata a Leida, è presente una lista contenente il prezzo di una serie di colori. Relativamente al *giallolino fino* si indica un prezzo di trenta scudi, mentre è di 20 scudi il costo del *giallo dei vasari*.

Dall'analisi dei documenti sopra citati emerge che i pigmenti hanno costi piuttosto eterogenei sia in relazione al periodo storico di riferimento sia in funzione del luogo di acquisto. I gialli a base di piombo, stagno e antimonio, riferiti nelle varie accezioni linguistiche con le quali si richiamano nei documenti non erano estranei a variazioni di prezzo.

Gli artisti per poter avere a disposizione i quantitativi di pigmenti utili per la realizzazione delle loro opere, erano frequentemente costretti a spostarsi per convergere nei luoghi in cui si aveva maggiore scelta e qualità che spesso mancava ai piccoli fornitori locali. Affrontare un viaggio implicava notevoli costi e, prima di mettersi in marcia, era necessario calcolare fin nel minimo dettaglio tipologie ma anche quantitativi di materiali da acquistare.

I maggiori mercati di prodotti artistici italiani si riconoscevano a Firenze e a Venezia. I francesi e tedeschi si rifornivano a Colonia, i fiamminghi ad Anversa e Bruges (Ball P., 2001, pp. 134-135; Seccaroni C., 2006, pp. 348-350). La qualità dei prodotti era strettamente connessa al luogo in cui venivano acquistati e oltretutto, le peculiarità dei materiali potevano variare anche tra regione e regione.

A Firenze una fiorente attività relativa alla produzione di pigmenti ma anche di vetri colorati ma è da ricondursi al Convento di San Giusto alle mura (Bensi P., 1980; Seccaroni C., 2006, pag. 49).

Fonti e documenti di viaggi lasciano supporre che il miglior volano di prodotti da impiegarsi nella realizzazione di opere policrome fosse Venezia. Si trattava di un luogo in cui, attraverso il porto, confluivano continuamente prodotti nuovi ed in anteprima rispetto al resto d'Italia. A Venezia convergevano prodotti alimentari dalle isole egee; minerali, metalli e tessuti dall'Europa settentrionale; spezie, porcellane e perle dall'estremo oriente; da Egitto e Asia Minore, invece, giungevano allume, tessuti preziosi e pigmenti (Ball P., 2001, pp. 134-137). Questo fervido clima veneziano, probabilmente, stimolava gli artisti lagunari alla ricerca e sperimentazione di materiali e pigmenti. Non meraviglia, che i gialli a base di piombo, stagno e antimonio, traggano origine dall'arte vetraria di cui in questi luoghi si riconosce una fervida produzione per secoli e che, a partire dal XV secolo, si siano diffusi nel resto d'Italia partendo proprio dalla città di Venezia.

Numerosi documenti storici contribuiscono a definire l'importanza della città di Venezia nell'ambito di produzione e commercio di pigmenti. Sono attestati richiami alla città lagunare come luogo preferenziale per l'acquisto di pigmenti per opere di Raffaello, Pinturicchio, Gentile da Fabriano, Filippino Lippi, Domenico Veneziano, Parmigianino. Infine, richiami all'acquisto di pigmenti a Venezia è presente anche in riferimento alla realizzazione delle decorazioni pittoriche dell'Escorial (Seccaroni C., 2006, pp. 349-350).

Tra le vie commerciali, nell'ambito di botteghe di artisti e cantieri circolavano diverse tipologie di pigmenti gialli accomunati dalla denominazione di *giallolino* alla quale si trovano aggiunte specifiche ed aggettivi volti ad una migliore caratterizzazione delle caratteristiche peculiarità cromatiche, compositazionali e territoriali. La radice che accomuna quelli che oggi sono noti come giallo di piombo e stagno tipo I e tipo II, giallo di Napoli e giallo di piombo, stagno e antimonio, ricade in un termine che sta ad indicare una polvere dal colore giallo pallido.

La definizione di ciascuna sfumatura di colore mediante un termine specifico non è cosa semplice e, pertanto, una classificazione abbisogna di fantasia e creatività. In passato, nella definizione della terminologia con la quale classificare i colori, i pigmenti venivano identificati aggiungendo alla tinta che li contraddistingueva, un aggettivo specificativo o la sostanza dalla quale scaturiva il colore. Plinio, per esempio, riferisce di un "rosso di Sinope" la cui origine verrebbe fatta risalire a all'omonimo territorio sul Mar Rosso, da cui derivava una tipologia di ocre (Ball P., 2001, pag. 18). Da questo materiale era scaturita una certa confusione, che si protrasse fino all'incirca il XV secolo, dettata dal fatto che il termine *sinopis*, la cui etimologia richiama chiaramente il pigmento rosso, poteva essere riferita anche ad un pigmento dalla tonalità verde. Caso analogo è rappresentato dal termine *flavus* che in

latino indica un aggettivo con il quale ci si riferisce al colore giallo ma analogamente può essere letto, in chiave etimologica, come radice di blu (Ball P., 2001, pag. 19). Il parallelismo tra giallo e azzurro è presente in molte accezioni linguistiche contemporanee. In particolare può essere identificato in questi termini nelle lingue slave, nel linguaggio ainu del Giappone settentrionale e in quello daza della Nigeria orientale, o ancora nella lingua degli indiani mechopdo della California settentrionale (Ball P., 2001, pag. 19).

Un'interessante spiegazione a questa contaminazione linguistica è stata avanzata nel 1929 dagli antropologi Brent Berlin e Paul Kay. I due studiosi propongono una teoria secondo la quale, seguendo uno schema gerarchico piuttosto rigido, le società acquisiscono un linguaggio cromatico graduale, proporzionale alla crescita della cultura di appartenenza. In una scala gerarchica di priorità, Berlin e Kay, sostengono che un primo livello di distinzione cromatica avvenga tra chiaro e scuro o bianco e nero. Successivamente si acquisiscono il rosso, a seguire il verde ed il giallo in ordine variabile, poi l'azzurro. L'ultimo gradino della consapevolezza e dell'espressione cromatica è rappresentato dai più complessi colori secondari o terziari. Per primo si assimila il marrone e in tempi successivi, sebbene in ordine casuale, il porpora, l'arancione, il rosa ed il grigio (Ball P., 2001, pp. 20-22).

Questo pensiero, seppur vincolato da rigide regole, che presuppongono la presenza di termini di base per indicare i colori, contribuisce a definire l'importanza della società e del fatto linguistico in cui si sviluppano le concezioni legate al colore e di conseguenza ai pigmenti. Non sono poche le problematiche scaturite da influenze linguistiche nello studio dei pigmenti che, essendo fortemente influenzati nella nomenclatura, da specificazioni legate a particolari sfumature o luoghi di appartenenza, ritrovamento o scoperta, hanno causato numerosi problemi di interpretazione. Nel caso specifico dei gialli di piombo, stagno e antimonio, fonti e manoscritti nel riferirsi loro contengono numerose varianti linguistiche associate alla radice comune di *giallolino*. Si ritrovano specificazioni relative a luoghi (*di Fiandra, di Alemagna, di Vinegia*), alle modalità di fabbricazione (*da vasarj, di fornace*) ed infine alle caratteristiche strutturali del composto (*fine, di vetro*).

3. 3. Tecnologie di colore

Oltre alla presenza di pigmenti di origine naturale, le tavolozze degli artisti erano costituite da numerosi pigmenti di origine artificiale. La loro produzione iniziata da alchimisti e tecnici dotati di conoscenze scientifiche, ha contribuito alla comparsa di nuovi materiali competitivi sul mercato dei colori sia da un punto di vista economico, sia in relazione alla gamma cromatica. Fin dai tempi più antichi, le tecnologie utili alla produzione dei colori erano legate alla messa a punto di sistemi utili alla fabbricazione di prodotti per la vita quotidiana. In particolare, l'ambito da cui si colgono le maggiori pratiche per la produzione dei pigmenti, è rappresentato dall'arte vetraria. Anche l'avanzamento della tecnologia per la vetrificazione della ceramica partecipa all'evoluzione dei materiali artificiali da applicare in pittura (Ball P., 2001, pag. 57).

All'industria tessile si deve, invece, il riconoscimento di aver apportato un importante contributo alla storia ed al significato del colore. Nell'evoluzione storica delle società, gli abiti avevano la funzione di differenziare e distinguere determinate classi sociali. Questa responsabilità è da sempre stata attribuita al colore delle vesti determinando, inevitabilmente, una contaminazione nella raffigurazioni pittoriche contenute nei manufatti policromi.

3.3.1. L'importanza delle botteghe vetrarie nella storia dei pigmenti.

La pratica legata alla produzione di pigmenti di origine artificiale sembra affondare le radici nella lontana realtà in cui si sviluppò la civiltà egizia. Sfruttando il potere riscaldante del fuoco gli egiziani diedero origine alle prime forme di pigmenti sintetici identificabili nel blu egiziano, la cui origine viene fatta risalire al terzo millennio avanti Cristo (Mirti P. et al., 1995, pag. 437; Mazzocchin G. A. et al. 2004, pag. 129; Riederer J., 1997, pp. 23-27), e in un giallo a base di antimoniato di piombo, passato alla storia come giallo di Napoli, la cui prima identificazione come agente opacizzante risale a frammenti decorati del 1450-1425 a. C. (Turner W.E.S. e Rooksby H. P., 1959, pag. VIII/19; Wainwright I. N. M. et al, 1986, pp. 220-224)

Entrambe le forme di pigmenti artificiali possono essere ricondotte al settore di sperimentazione legato alle pratiche vetrarie. La tecnologia per la produzione del vetro, ruota intorno alla fusione di sostanze vetrificanti ad alto contenuto di silice e sostanze fondenti utili ad abbassarne la temperatura di fusione.

Nell'antico Egitto erano ampiamente diffuse tecniche che, dal riscaldamento di una miscela di natron (soda) e rame, generavano vetrine alcaline poi applicate su manufatti ceramici. Nel processo di raffreddamento l'incorrere dei fenomeni di ritiro poteva generare, sui prodotti

finiti, distacchi e screpolature. Per tale ragione, a partire dal 1500 a. C., allo scopo di controllare meglio i fenomeni di restringimento, si provvedeva ad aggiungere del piombo ai composti dai quali si ottenevano i rivestimenti vetrosi (Ball P., 2001, pag. 59). Sembra che questa pratica fosse nota anche ai Babilonesi. Essi, infatti, producevano vetrine al piombo applicando a pennello della polvere di galena¹²⁹ sulle argille. Il processo di fusione dava origine ad un rivestimento liscio e lucente che poteva essere colorato con l'aggiunta di rame, ferro e manganese (Ball P., 2001, pag. 60).

Per molti anni le ceramiche smaltate di origine orientale dettennero il primato nella produzione di manufatti con rifiniture in vetro ed erano appannaggio esclusivo di chimici arabi. La tradizione vetraria islamica, che si distingue per le eccellenti qualità di vetri chiari oltre che colorati e smaltati, ha origine nell'VIII sec. d. C. e raggiunge il picchi di maggiore vigore produttivo in Siria, nel XIII secolo, ed in Egitto, nel XIV secolo. Anche presso l'Impero Romano d'Oriente si contavano eccellenti maestri produttori di vetro che si distinguono per la messa in opera di manufatti dalle chiare influenze slave ed orientali (Dick J. et al., 2005, pag. 598). Già dall'XII secolo l'arrivo di ceramiche moresche e maioliche in occidente, ottenute con l'aggiunta di opacizzanti a base di stagno, contribuì all'acuirsi dell'interesse per la tecnologia del vetro in ambito europeo (Ball P., 2001, pag. 60). Nel XV secolo, poi, in seguito alla decadenza politica, culturale ed artistica dei territori nati confluirono in occidente esperti vetrai provenienti da Damasco e da Bisanzio (Dick J. et al., 2005, pag. 598).

In Italia, per diversi secoli si diede origine a numerose sperimentazioni che completarono il loro circolo tra XV e XVII secolo, quando il centro nevralgico della tecnologia del vetro si identificava nei territori di Venezia e Murano (Trivellato F., 2000, pag. 16). Il primato secolare della laguna veneta era determinato dalla specializzazione del personale addetto oltre che dalla ricercatezza delle materie prime impiegate per la realizzazione di miscele vitree (Trivellato F., 2000, pag. 191).

All'inizio del XV secolo si mise a punto a Venezia il vetro «cristallo» che si caratterizzava per una indiscussa trasparenza rispetto ai prodotti dalla tonalità grigia fino ad allora ottenuti. La sua fabbricazione prevedeva, oltre alla soda, l'utilizzo di ciottoli quarzosi ricavati dalle sponde dei fiumi, costituiti prevalentemente da biossido di silicio con scarsissime impurezze di ferro¹³⁰ (imputabili ad uno 0,2%). I più frequentemente utilizzati erano i *cogoli de Tesin*,

¹²⁹ Si tratta di un minerale a base di solfuro di piombo.

¹³⁰ La presenza di impurezze di ferro presenti nelle materie prime, conducevano alla formazione di composti dalle sfumature del verde o blu chiaro. Per ovviare a tale inconveniente, i maestri vetrai aggiungevano dell'ossido di manganese il quale, oltre a indurre un processo di ossidazione dei composti di ferro, compensavano con il loro tono violaceo le sfumature gialle del ferro ossidato, portando il vetro a raggiungere un colore grigio neutro (Moretti C. et al., 2004, pag. 28).

provenienti dal Tesino, e quelli *da Verona*, originari del fiume Adige (Trivellato F., 2000, pag. 192; Moretti C. et al., 2004, pag. 28). Il processo che rendeva queste materie prime spendibili per la fabbricazione della pasta vitrea, prevedeva lunghi e dispendiosi processi di manipolazione. La prassi prevedeva che i sassi fossero prima arroventati e gettati in acqua e successivamente, grazie alla forza lavoro di alcuni operai specializzati, ridotti in polvere (Trivellato F., 2000, pag. 192). Un trattamento era necessario anche per eliminare dalle materie prime alcune impurezze caratterizzate dalla presenza di ossidi di calcio, magnesio e allumina.

Per ottenere le migliori qualità di vetro trasparente, si procedeva applicando ulteriori accorgimenti. Innanzitutto, durante la fusione si poneva particolare attenzione nel regolare la combustione mediante produzione di una fiamma chiara, non fumosa. Inoltre, allo scopo di eliminare i sali insolubili nel vetro (cloruri e solfati), che potevano influire sul prodotto finale, si procedeva prima della seconda cottura, a versare il vetro nell'acqua (Moretti C. et al., 2004, pag. 28).

Relativamente all'impiego di fondenti a partire dal XIII secolo, i maestri vetrai erano soliti utilizzare ceneri ricavate da piante ad alto contenuto sodico ed indicate dalla generica denominazione di *allume catino*. Le migliori qualità erano quelle provenienti dalla Siria (*allume di Sòria*) e da Alessandria d'Egitto; dal XVII secolo le *barilla* venivano importate dalla Spagna e da Cartagena. Nel secolo successivo, un forte rincaro dei prezzi, spinse i maestri vetrai veneziani a preferire le ceneri provenienti da piante maltesi e siciliane (Trivellato F., 2000, pag. 192-193, Moretti C. et al., 2004, pag. 27).

La messa in opera di oggetti in vetro prevedeva l'impiego di specifici quantitativi e materiali gelosamente conservati nei quaderni di bottega. In base al formulato che si doveva produrre, l'insieme degli ingredienti accuratamente pesati e trattati veniva riposto all'interno di un forno, la *calchera* (Trivellato F., 2000, pag. 193, Moretti C. et al., 2004, pag. 27), che raggiungeva temperature non superiori ai 700°C per un tempo stimato di almeno cinque o sei ore. Il prodotto ottenuto da questa prima fase è nota come fritta, disposta in appositi vasi fusori costituiti di materiale refrattario, le *paelle* (Trivellato F., 2000, pag. 193), subiva una nuova cottura nei forni da fusione in cui la temperatura poteva raggiungere i 1250°C. Questo secondo passaggio, in base alle caratteristiche peculiari del prodotto finito, poteva durare dalla dodici ore fino ad oltre una settimana. A termine del processo, la pasta vitrea veniva raccolta dalle *paelle* mediante canne da soffio e si procedeva con la messa a punto della forma desiderata (Trivellato F., 2000, pag. 193).

Le paste vitree potevano essere arricchite di nitrati e composti a base di arsenico per scopi affinantissimi e decoloranti, ossidi e sali metallici erano aggiunti per rendere colorate le paste vitree, infine, sostanze a base di stagno, antimonio, arsenico ed ossa calcinate conseguivano la funzione di opacizzanti (Trivellato F., 2000, pag. 191-192).

La produzione di vetri colorati rappresentava una pratica piuttosto diffusa tra i maestri vetrai veneziani. Per conferire cromaticità al manufatto, si procedeva mediante opacizzazione e colorazione del vetro ottenuto dalla prima fase di fabbricazione. In particolare, l'aggiunta di composti cristallini, colloidali o gassosi, alla miscela vetrificabile, al vetro già fuso, o ancora attraverso la loro precipitazione durante il raffreddamento, contribuiva a modificare la trasmissione luminosa del prodotto finito conferendogli colore (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 17; Moretti C., Hreglich S., 2005, pag.15).

Nello specifico dei vetri colorati di giallo, nelle botteghe vetrarie a partire dal XV secolo era piuttosto radicata una metodica, la cui definizione di colorazione mediante le "anime" con la quale è attualmente riconosciuta, è stata sancita solo a partire dal XVIII secolo (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 17). Le "anime" venivano preparate calcinando in un fornello o *calcherino*, una miscela di minio, calcina di piombo e stagno e solfuro di antimonio a cui, talvolta, si potevano trovare aggiunti ossidi di ferro e zinco. Il prodotto ottenuto dalla calcinazione, una volta raffreddato, era mescolato a silice e minio, quindi sottoposto nuovamente a cottura in un padellino per circa cinque o sei ore. Il vetro risultante dal processo veniva versato in una conca metallica e dopo aver raggiunto una temperatura accettabile, si procedeva a tritarlo e setacciarlo. La polvere ottenuta, caratterizzata da tonalità oscillanti dal giallo limone al bruno per la presenza di stannato ed antimoniato di piombo, in base alla composizione di partenza, poteva essere aggiunta al vetro fuso trasparente per conferirgli colore (Moretti C., Hreglich S., 1984, pag. 17; Moretti C., Hreglich S., 1984, pag.23).

Le tecniche di fabbricazione del vetro e delle pratiche messe in opera all'interno delle botteghe vetrarie, nonostante le prime indicazioni contenute nei testi di Vannoccio Biringuccio (Biringuccio V., 1540) e Giorgio Agricola (Agricola G., 1548), trovano ne *L'arte vetraria* di Antonio Neri (Neri A., 1612) il primo scritto contenente specifiche informazioni sulle materie prime e le tecniche di produzione del vetro. Si tratta comunque di indicazioni tutt'altro che prossime a svelare i segreti di bottega gelosamente conservati dai maestri vetrai in appositi quaderni tramandati di generazione in generazione. La classe dei produttori di vetro era rappresentata da una casta chiusa di famiglie, esperte del settore ed in continua competizione. Il loro *know-how* risiedeva nell'enorme bagaglio rappresentato da tecnologie di prodotto,

materie prime e processi di fabbricazione che custodivano gelosamente tra consanguinei per generazioni.

Come per tutte le altre forme di artigianato, i maestri *vereri*, erano organizzati in corporazioni che stabilivano regole comportamentali, miravano al controllo del prodotto finito allo scopo di tutelare il consumatore. Fino al 1315 gli statuti dell'*arte* dei vetrai muranesi istituiti nel 1271, contenevano poche regole legate alla tecnologia di produzione. In linea di massima limitava a quattro¹³¹ il numero delle aperture dei forni di fusione, vietavano la lavorazione del vetro a base potassica e l'impiego esclusivo di legno di faggio e di ontano. Relativamente a quest'ultima prescrizione, nel 1441, si eliminò qualunque riferimento alla tipologia di legname da utilizzare (Trivellato F., 2000, pp. 192-193).

Come in tutte le altre corporazioni di mestiere, anche quelle cui facevano capo i maestri vetrai, erano regolamentate da numerosi dettami utili al conseguimento del titolo che, a partire dal XV secolo, subirono numerose evoluzioni e modifiche. I dettami erano rivolti anche a coloro che intendessero diventare padroni di una fornace a Murano e non potevano esimersi dal richiedere anche la mansione di maestro vetraio. Innanzitutto era necessario possedere la cittadinanza muranese, inoltre, si doveva superare una prova pratica che constava nell'esecuzione di un'operazione che riguardava la tecnologia del vetro (Trivellato F., 2000, pag. 41). La rispondenza ai titoli era una pratica piuttosto complessa e la qualifica veniva concesso solo ad un numero ristretto di soggetti che ne facevano richiesta. A complicare le cose, incorreva la repentina variazione delle regole. Lo dimostra il fatto che inizialmente non potevano presentare istanza coloro che non erano cittadini ed abitanti veneziani; successivamente si obbligavano gli aspiranti maestri vetrai e padroni di fornaci solo ad avere fissa dimora a Murano. A metà del XVI secolo, invece, era necessario dimostrare di essere cittadini originari di Venezia (Trivellato F., 2000, pp. 86-87). Nel XVII secolo per avere il requisito di *cittadino originario* era necessario provare la nascita legittima nella città di Venezia per sé stessi e le due generazioni precedenti oltre che dimostrare di non occuparsi di arti meccaniche, ritenute vili e di basso valore sociale. Da quest'ultimo requisito gli aspiranti *maestri verieri* erano esulati poiché quella del vetraio, così come quella di orafi e pellicciai, era definita industria ed arte nobile (Trivellato F., 2000, pp. 91, 94).

A partire dal 1291, per scongiurare l'insorgere di incendi in città, le fornaci, tranne quelle che si occupavano della fusione a caldo dei preparati di vetro, furono trasferite lungo la strada che costeggiava il canale principale di Murano (Trivellato F., 2000, pp. 26, 135). Le primordiali industrie per la fabbricazione del vetro erano costituite da un primo piano che fungeva

¹³¹ Fino al 1305, anno in cui fu attuata una rivisitazione del testo precedente, erano limitate a tre (Trivellato F., 2000, pag. 193).

contemporaneamente da bottega e casa del titolare della vetreria; in un *cason* disposto nel retro si trovavano collocati i forni per fusione e lavorazione; spesso si poteva trovare un campo adiacente che fungeva da deposito per merce e prodotti (Trivellato F., 2000, pag. 26).

Una rilevazione catastale del 1661 identificava a Murano la presenza di trentasei fornaci di cui solo quattro di quelle registrate come utili alla fabbricazione del vetro, erano gestite da chi ne aveva dichiarato la proprietà. Si tratta di Giambattista Bortolussi, Vincenzo Licini Bonetti, Giacomo Luna e Giacinto Varisco. Le restanti trentadue erano gestite da affittuari. Tredici aziende erano coordinate dalle grandi famiglie Bigaglia e Darduin insieme ad altri quattro titolari. Di fatto a metà del XVII secolo, il maggiore complesso aziendale dell'isola era rappresentato dal rinnovamento di «alle Due Fortune», possedimento di famiglia che Domenico Darduin e suo figlio Giovanni, coordinavano con grande successo (Trivellato F., 2000, pag. 29).

La fitta rete di fornaci vetrarie era tenuta insieme da un precario sistema amministrativo in cui, nonostante le pratiche di bottega venissero tramandate di generazione in generazione, la labilità dei rapporti che ne regolavano la reggenza, implicava frequenti cambi al vertice. Tra 1664 e 1665, questo clima di instabilità aveva portato le quattro fornaci di proprietà del 1661 ad essere gestite da ben dieci nuovi capi delle aziende, nonostante tre dei loro coordinatori fosse ancora in vita (Trivellato F., 2000, pag. 36). L'incertezza dell'attività delle fornaci, implicava la precarietà economica dei lavoratori (operai, maestri e padroni) che a diversi livelli contribuivano alla messa in opera di oggetti in vetro. Nel XVII secolo, quindi, seguendo una prassi radicata a partire dal secolo precedente, molti artigiani dediti all'arte vetraria misero in pratica un vero e proprio esodo di massa, contrastando le rigide regole delle corporazioni che bandivano qualunque livello di divulgazione umana e di materiali. Le mete preferite erano quelle europee in cui i sovrani avevano messo a punto un sistema di sovvenzione per le manifatture territoriali. Nuovi fulcri di attività vetraria presero piede prima in Inghilterra, nelle Fiandre e a Firenze, poi in Boemia ed in Francia ed infine, nel corso del XVIII secolo anche in Spagna. A partire dall'ultimo decennio del XVI secolo, il governo veneziano, per far fronte alle forti ondate migratorie, diede origine ad una politica di richiamo degli artigiani vetrari emigrati anche con l'aiuto della polizia inquisitoria di stato (Trivellato F., 2000, pp. 36-37).

Tra gli ambiti di produzione vetraria che si svilupparono a Venezia, quello della produzione di perline di rosario, note anche come perle per *paternoster*¹³², esulava dal generale clima di

¹³² A tal proposito si ricorderà della ricetta 272 del manoscritto bolognese, propedeutica alla 273 *A fare zallolino per dipingere* (Merrifield M.P., 1849, pag. 529), con la quale si indicano materiali e metodo per ottenere un pigmento da applicare in pittura.

instabilità che aveva investito l'industria vetraria veneziana. Tra gli elementi che contribuirono a mantenere in auge la produzione, e soprattutto il commercio delle *conterie*¹³³, è sicuramente da annoverare la cospicua domanda che ne facevano i pellegrini in transito a Venezia sulla via di Gerusalemme (Trivellato F., 2000, pp. 135). Inoltre, la crescente richiesta di questi prodotti portò, all'inizio del XVII secolo, ad un processo di espansione e specializzazione suffragato anche dalla crescita dei mercati coloniali che ne facevano ampia richiesta.

A partire dal XIV secolo, erano i *paternostreri* che si dedicavano alla fabbricazione delle piccole perle vitree tanto richieste. Mentre a Murano questi operai erano clandestini, poiché la loro richiesta di associarsi in una corporazione era stata negata, a Venezia, vista l'ormai consolidata tecnica di lavorazione e la crescente richiesta di mercato, ottennero il permesso di scindersi in due gruppi quali quello dei *paternostreri* o *margaritieri* e quello dei *perlieri* o *suppialume* (Trivellato F., 2000, pp. 136-137).

Fonti documentarie e d'archivio¹³⁴ del XVII secolo, testimoniano come all'arte delle perle in vetro si dedicavano anche donne di diversa estrazione sociale. Il loro compito, oltre che nella vendita al dettaglio, era rappresentato anche dall'infilare in mazzi ed oggetti decorativi le minute sfere vitree in seguito all'acquisto delle cannette di vetro dai maestri *verieri* muranesi. Esse potevano essere massicce o forate. Le prime, mediante il calore di una lampada ad olio detta *lume* o *folo*, si fondevano intorno ad un filo metallico che veniva estratto in seguito all'indurimento della pasta vitrea. Le cannuce monocrome forate, invece, dopo aver subito un processo di separazione per diametro, si riducevano manualmente in piccole parti, poi sottoposte ad un processo di arrotondamento (Trivellato F., 2000, pp. 171-177).

Questi piccoli oggettini, visti i richiami in alcune fonti e manoscritti, possono essere considerati i prodotti da cui si può derivare la produzione dei pigmenti gialli a base di piombo e stagno.

La pratica di impiegare le *conterie* per dipingere è attestata a partire dal XIV secolo. In particolare un loro utilizzo è attestato a proposito delle decorazioni di vetro. La prima testimonianza si trova in *Secreti per lavorare li vetri*¹³⁵ di Antonio da Pisa (Seccaroni C., 2006, pag. 36). Il passo nel quale si descrivono i Colori per *dipingere el vetro* (Seccaroni C.,

¹³³ Il termine *conterie* nella tradizione vetraria muranese si indicavano le perline monocrome di piccole dimensioni ottenute dalle cannette di vetro forato ma in generale con questo appellativo cin si poteva riferire, più in generale, alle perle di vetro (Trivellato F., 2000, pag. 299).

¹³⁴ Si tratta principalmente di documenti d'archivio relativi alle pratiche contabili di alcune botteghe vetrarie del XVII secolo. A tal proposito si veda il capitolo VII dedicato all'impegno delle donne nell'arte vetraria nel testo di Francesca Trivellato (Trivellato F., 2000, pp. 171- 187)

¹³⁵ Il manoscritto ms 692 è conservato presso la biblioteca del convento di S. Francesco ad Assisi. La sua origine al XIV secolo è stata attribuita sulla base di studi di carattere paleografico (Seccaroni C., 2006, pag. 36).

2006, pag. 36), l'autore suggerisce l'impiego dei piccoli paternostri di colore giallo di origine veneziana, previa macinazione con del nero di scaglia di rami per ottenere un colore scuro.

Una tecnica analoga è descritta nel manoscritto quattrocentesco ms. 2265 della Biblioteca Casanatense di Roma, che fa parte di quelli indicizzati da Daniel Varney Thompson (Seccaroni C., 2005, pag. 37). Anche in questo caso, per la realizzazione di un colore nero da applicare a caldo su vetro, si suggerisce l'impiego di un «*zalolino di la fornace de vetri o paternostri di color croco o verde di alemagna et de altra parte overo di quella massa che se li dicti paternostri la qual se vende in venexia o veramente smalto croceo el quale non he però così bono e togliano de uno di soprascripti tanto a peso quanto de la scaglia di ferro e del ramo e masnino*» (cfr. Seccaroni C., 2005, pag. 37). All'interno di questa prescrizione troviamo utili indicazioni relative al *zalolino* come pigmento di chiara manifattura vetraria veneziana oltre che ad una analogia del composto con il paternostri giallo o verde.

Tracciare una mappatura che definisca le vie di commercio delle perline di vetro potrebbe essere utile a chiarire il percorso che negli anni ha condotto gli artisti a dover scegliere tra le quattro tipologie di *giallolino* oggi conosciute. Purtroppo, essendo le *conterie* considerate tra la merce di minore valore, date le piccole dimensioni, la facilità con la quale potevano essere esportate e la mancanza di documentazioni scritte, è piuttosto difficile tracciare i percorsi commerciali che esse intrapresero soprattutto nel periodo antecedente al XVII secolo.

Sembra che nel medioevo queste perline di vetro fossero portate dai pellegrini in Spagna e nel XV secolo fossero condotte in Africa. Il periodo nel quale si decretò la supremazia del commercio di questi oggetti è fatto corrispondere al consolidarsi degli imperi marittimi europei.

Documenti che testimoniano l'attività vetraria veneziana a partire dalla metà del XVII secolo contengono numerose indicazioni, seppur sporadiche e non organiche, circa la descrizione di perline multicolori commissionate ai maestri vetrai, spedite da mercanti lagunari e oggetto delle vie commerciali di mercanti stranieri (Trivellato F., 2000, pp. 239-240). Dal 1630 le piccole sfere vitree venivano offerte ai mercanti di schiavi insieme a fili di rame, armi da fuoco, gusci di conchiglie, tessuti di cotone e piastre d'oro (Trivellato F., 2000, pag. 243). Un documento del 1656 testimonia come due maestri muranesi avevano accompagnato Domenico Cittadini a Firenze per avviare una fabbrica di *conterie* (Sella D., 1961, pag. 66; Trivellato F., 2000, pag. 240).

Nel corso del XVIII secolo, la crescente produzione vetraria in Inghilterra, Boemia, e Francia si tradusse nell'avvio di un processo, protrattosi per circa cinquant'anni, in cui i vetrai veneziani iniziarono un lento adeguamento alla tecnologia. Contestualmente si assistette ad

una variazione del modo di produrre il vetro. Ne è testimonianza il fatto che alle produzioni vetrarie di tipo tradizionale, si affiancarono quelle del vetro cristallo messo a punto seguendo il *modus operandi* nordico. Inoltre, allontanandosi dalle prerogative di primato della tecnica e attenzione alle materie prime che avevano fatto la supremazia dell'arte vetraria dal XV al XVII secolo, il XVIII secolo fu improntato ad una politica di risparmio oltre che sulla mano d'opera anche sull'approvvigionamento delle materie prime (Trivellato F., 2000, pag. 275).

Il quadro che si è cercato di delineare mira a mettere in risalto come il settore vetrario veneziano, sebbene regolato da regole rigide in continua evoluzione, possa rappresentare un fertile terreno in cui identificare l'origine dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio. I due settori di più rilevante importanza sono da riconoscersi nella produzione di anime e *conterie*. Nel primo caso, la polvere gialla impiegata per opacizzare i vetri e conferire colore alla pasta vitrea già fusa, poteva essere facilmente reclutata dagli artisti che, con tutta semplicità, potevano trasferirla sulla propria tavolozza senza bisogno di manipolazioni. Le anime, inoltre, in base ai reagenti di partenza ed alla temperatura di fusione, potevano mostrarsi in sfumature di colore differente.

Relativamente alle conterie, invece, il chiaro richiamo al *paternoster* nella ricetta 272 del manoscritto bolognese, può ricondurre i gialli di piombo e stagno a questi minuti oggetti vitrei. Se si considera poi che il periodo di loro maggiore espansione è ascrivibile ai secoli XVI-XVII secolo, che coincide con quello di massima diffusione delle due tipologie di giallo di piombo e stagno, può essere fondata l'ipotesi che vede nelle conterie un utile legame con le due tipologie di pigmento.

Inoltre, poiché il controllo da parte delle corporazioni sull'impiego dei pigmenti gialli era piuttosto blando, gli artisti non erano sottoposti a rigidi controlli e supervisioni. L'unico vincolo nel quale si poteva incappare risiedeva nelle eventuali direttive previste dal committente. Tuttavia la scelta dell'artista di impiegare i pigmenti gialli ottenuti dalle perline di vetro non poteva che essere condivisa da chi commissionava l'opera soprattutto perchè un loro impiego influiva su prezzo finale del manufatto. I *paternoster*, infatti, data la semplice pratica di produzione e la facilità di reperimento erano più economici di altri pigmenti.

3.3.2. L'importanza dei tintori nella storia dei colori.

Il settore che accomuna tintori, stoffe e abbigliamento fornisce un importante contributo alla storia dei colori. In quest'ambito, infatti, fattori sociali, ideologici e simbolici si "intessono" (Pastoreau M., 2000, pag.10) a problemi chimici, tessili, materiali e professionali rendendo le stoffe ed gli abiti il luogo per eccellenza di una ricerca multidisciplinare.

La nascita delle prime forme di attività di tintura (Pastoreau M., 2000, pag.14) su supporto tessile, risalgono, al VI-IV millennio a.C. ed hanno origine asiatica e africana. Al 4000 a. C., invece, si fanno risalire le prime testimonianze europee di tessuti (Brunello F., 1968, pp. 3-16). Un aspetto curioso che accomuna questi reperti di stoffe è il fatto di essere accomunati dai toni del rosso.

Fino all'epoca romana, tingere una stoffa equivaleva a modificare il suo colore originale in uno dalle sfumature del rosso che andava dai toni più chiari delle ocre, ai rosa, fino ai più intensi porpora. La spiegazione più plausibile sarebbe da ricercarsi in una migliore resistenza alla penetrazione dei coloranti rossi usati per tingere le stoffe rispetto a quelli impiegati per ottenere altri colori. Questa pratica si era radicata al punto tale da implicare che il termine tingere assumesse il significato di imprimere alle stoffe un colore rosso. Inoltre, nel vocabolario latino le voci *ruber* e *coloratus* (André J., 1949, p. 125-126) erano considerate dei sinonimi.

L'egemonia del colore rosso legata a vesti e tessuti comincerà a subire un declino solo nella seconda metà del XIV secolo grazie al proliferare di decreti vestimentari (Hunt A., 1966) adottati un po' ovunque dalla cristianità. Nel tentativo di porre un freno al lusso sfrenato che in questo lasso temporale investì tutte le classi sociali dominanti intorno al 1350-1400, si desiderava prevenire l'aumento dei prezzi, dare un nuovo orientamento all'economia, stimolare la produzione locale e frenare l'importazione di prodotti di lusso provenienti soprattutto dall'Oriente. Si aspirava a concedere alla chiesa attraverso le nuove leggi vestimentarie, quella tradizione cristiana di modestia e virtù che era andata scemando negli ultimi decenni. Per raggiungere tale obiettivo era tassativamente vietato aprirsi alle novità ed ai cambiamenti che potevano destabilizzare l'ordine e trasgredire le regole del buon costume. La maggior parte delle nuove leggi, originariamente rivolte solo all'ambiente ecclesiastico, fu brevemente estesa al resto della società interessando prevalentemente giovani e donne, le due categorie più predisposte alle novità (Pastoreau M., 1992, pp. 37-49).

La nascente normativa mirò, inoltre, a definire i criteri per mantenere una certa distinzione tra le classi sociali. Ognuno era costretto ad indossare gli abiti che competevano al proprio sesso, stato e rango sociale. In questo modo si contribuì a fare dell'abito il primo segno distintivo al fine di evitare che membri di classi diverse si congiungessero in legami sentimentali venendo meno a quelle leggi dell'ordine voluto direttamente da Dio (Pastoreau M., 1992, pp. 37-49).

Questa tendenza si tradurrà nell'eliminazione dei colori troppo accesi quali rosso e giallo, rosa e aranciato, ritenuti disonesti; per preferire invece le tinte scure quali nero, grigio e marrone. Il bianco, invece, verrà prevalentemente adottato per gli abiti dei bambini poiché considerato

il colore della purezza. Nell'ambito di questi cambiamenti, chi si dedicava alla messa in opera di tessuti per rispondere alle esigenze sociali era la figura del tintore. Colui che si occupava di tingere i tessuti, oltre che dalle richieste sociali, era vincolato nello svolgimento delle sue attività quotidiane anche dalle direttive che le corporazioni di appartenenza gli imponevano. Erano diffuse corporazioni della lana e del lino, della seta e raramente del cotone. Ognuna era dotata di un severo regolamento nel quale si definivano le regole per l'organizzazione interna, la posizione all'interno della città, i diritti ed i doveri dei membri ed infine le liste di coloranti e pigmenti leciti e vietati (Pastoreau M., 1992; Ball P., 2001).

La specializzazione nel tingere era strettamente legata al territorio nel quale si esercitava. In linea di massima durante tutto il Medioevo, i tintori si trovarono a dover fronteggiare la sensibilità dell'epoca strettamente connessa alla cultura biblica (Douglas M., 1992) che influenzava fortemente anche l'aspetto ideologico e simbolico dell'intera società. Anche per i tintori, come per tutti i membri della società era tassativamente vietato alterare l'ordine e la natura delle cose voluta direttamente da Dio. Per questa ragione essi erano costretti ad eliminare totalmente dalle loro azioni quotidiane miscele e fusioni, operazioni ritenute infernali.

Nonostante la diligenza nel rispettare le regole, il loro lavoro implicava una manipolazione dei colori per ricercare sfumature diverse al fine di ottenere risultati sempre migliori. Per ricavare da due colori un terzo, i tintori procedevano sovrapponendo le tinte a disposizione nella speranza di raggiungere il risultato desiderato.

Prima del XV secolo, in nessuna raccolta di ricette è stata ritrovata la descrizione della produzione del verde dalla miscela del blu e del giallo. Tale tonalità era ottenuta ricorrendo a pigmenti e coloranti naturali, oppure applicando al blu o al nero alcuni trattamenti che, alterandone il colore originale, consentivano il conseguimento della tinta ricercata. La miscela era difficilmente ottenibile poiché sottostando alle rigide prescrizioni legislative delle corporazioni, due colori difficilmente erano accordati alla competenza di uno stesso laboratorio di tintura.

La complessità del lavoro svolto dal tintore si deduce anche dalla meticolosa ricerca e scelta dei materiali utili a tutte le operazioni di tintura. Nelle raccolte di ricettari si trovano descritti recipienti di ogni dimensione (grandi, piccoli, larghi, bassi, stretti, ecc.) e materiale (stagno, ferro, terracotta) e ad ognuno era attribuito un nome diverso dagli altri (Pastoreau M., 2000). Tra le materie da impiegare nel quotidiano il principio di base per tingere o dipingere si basava sul far agire una materia considerata viva, su una morta. Tra le materie vive c'erano

quelle di origine animale e vegetale, mentre quelle di origine minerale erano reputate morte (Pastoureau M., 2000).

Da quanto detto, si evince quindi che la produzione di materiali usati per imprimere colori su supporti tessili era intimamente connessa oltre che ad esigenze di carattere economico, alle richieste sociali da cui derivarono tutte le scelte materiali e di colore nei laboratori di tintura.

3.4. Il giallo tra i colori della storia.

Le ragioni economiche, sociali e religiose da cui è conseguito l'uso del colore, hanno provocato un'evoluzione che ha influenzato la scelta di un tono piuttosto che un altro.

In tutte le società antiche e fino all'alto medioevo, le funzioni primarie del colore rivolte alla creazione di sistemi di simbolici erano incentrate sulle tre tinte polari: rosso, bianco e nero (Gerschel L., 1966, pp. 603-624; Pastoureau M., 2000, pp. 15-16; Pastoureau M., 1985, pp. 5-13). Da sempre essi incarnavano le nozioni archetipiche di colorato (il rosso), privo di colorazione e pulito (il bianco) ed infine privo di colorazione, ma sporco (il nero).

La sensibilità degli antichi ai colori ruotava poi intorno a due assi: bianco-nero in rapporto a luce, intensità e purezza bianco-rosso, a proposito della materia colorante, alla sua presenza o assenza, alla sua ricchezza o concentrazione (Pastoureau M., 2000, p. 16). Il bianco quindi era dotato di due contrari, il rosso ed il nero, da cui poteva dare origine a rapporti di associazione o di opposizione.

Erano esclusi da questo sistema gli altri colori che, pur non essendo letteralmente "proibiti", non occupavano un posto fondamentale nei vari sistemi sociali costruiti sul colore (abbigliamento, liturgia, ecc.) e continuarono a rimanere relegati ad ambienti subalterni per molti anni ancora. Il giallo fu così assimilato al bianco mentre il blu ed il verde furono considerati dei colori simili al nero tant'è vero che il concetto di scuro era espresso ricorrendo proprio a verde, blu e nero.

Per assistere alla disgregazione del vecchio schema bianco-rosso-nero bisognerà attendere tra XI e XIII secolo, quando finalmente sarà proposta una scala cromatica, lineare e gerarchica, in cui tra bianco e nero furono collocati tutti gli altri colori (Pastoureau M., 1985, p. 10). Si definirono sei colori di base: bianco, rosso, nero, blu, verde, giallo e ai due assi già da tempo esistenti se ne aggiunse un terzo che contrapponeva rosso e blu. In questo modo anche il rosso come il bianco poteva contare su due contrari (Pastoureau M., 2000, pp. 82-83).

Se l'occhio medievale era particolarmente sensibile a luminosità, intensità e contrasto, lo spirito era invece molto predisposto a trattare i colori come concetti e a considerarli come categorie pure e monocromatiche.

Dal VII secolo, i colori brillanti e l'oro si impossessarono di tessuti ed abiti liturgici anche se gli usi variavano poi in relazione alle varie diocesi. Erano i vescovi a detenere il controllo liturgico e raramente si preoccuparono di inserire nei testi normativi gli specifici riferimenti alla questione dei colori. E' noto solo che fino al concilio di Trento, vescovi, prelati e concili, si batterono affinché non si facesse uso di tessuti a righe, troppo colorati o vistosi (Pastoureau M, 1991, pp. 17-47) ed allo stesso tempo invocarono il primato del colore bianco simbolo di purezza, innocenza, battesimo, conversione, gioia, resurrezione, gloria e vita eterna.

Solo a partire dal XII secolo, cominceranno a trovarsi tra i testi dei maggiori scrittori di liturgia riferimenti sempre più frequenti al significato del colore (Pastoureau M., 2000, p. 39). Ancora una volta, si trovavano descritti i tre poli: il bianco per evocare la sensibilità e la purezza; il nero, l'astinenza, la penitenza e l'afflizione ed infine il rosso che richiamava il sangue versato da e per Cristo, ma anche la passione, il martirio, il sacrificio e l'amore divino. Sporadicamente si trovano riferimenti al verde, al grigio ed al giallo.

Affonda le radici nel periodo carolingio una corrente di pensiero che si affermerà completamente solo nella prima metà del XII secolo. Si tratta della nuova teologia della luce e della sua discendenza o meno da Dio (Pastoureau M., 2000; Pastoureau M., 1992) che genera dei veri e propri conflitti tra cromofili e cromofobi.

Tra i primi si menzionano coloro che, come i cluniacensi, sostengono che il colore della luce è l'unica parte del mondo sensibile ad essere visibile ed immateriale e pertanto la luce rappresentava Dio (Pastoureau M., 1992. pp. 29-30). Essi si batterono affinché all'interno delle chiese fosse riservato un posto al colore al fine di dileguare le tenebre ma anche di cedere ancora maggiore spazio al divino.

Ad opporsi ai cluniacensi, troviamo i monaci cistercensi che sostengono che il colore altro non è che materia, un involucro intorno a capi ed oggetti che diventano pertanto una sostanza ingannevole, un inutile artificio che ostacola il contatto tra l'uomo e Dio e allontana dal culto. A giustificare la loro posizione i cistercensi propongono anche ragioni filologiche che confermerebbero la loro visione negativa del colore. L'etimologia della parola "colore", derivante dalla famiglia del termine latino "*celare*" (Ernout A. e Meillet A., 1954, p. 133) starebbe a significare che esso nasconde, traveste e denatura. Il buon cristiano quindi, deve allontanarsi da tutto quanto è colore, poiché a sua volta esso stacca il fedele dall'essenziale e quindi da Dio.

Ovviamente questo atteggiamento ebbe le sue conseguenze nella legislazione liturgica. Dal XII secolo i colori destinati a questo scopo e rimasti invariati nei secoli successivi, erano

rappresentati dai tre polari¹³⁶ a cui potevano aggiungersi verde e giallo in determinati periodi dell'anno e per circostanze particolari. A fornire un utile criterio per l'impiego dei colori durante lo svolgimento della messa, sarà il Cardinale Lotario Conti di Segni, poi Papa Innocenzo III, che tra 1194-95 fornì la descrizione¹³⁷ dell'uso dei colori nella sua diocesi (quella di Roma), e che sarà ben presto adottata dall'intera nazione. Il futuro Papa favorì l'uso del bianco, simbolo di purezza per le feste degli angeli, delle vergini e dei confessori a Natale, il giovedì Santo e per la domenica di Pasqua; il rosso, ancora memore del sangue di Cristo, doveva essere invece impiegato per le feste degli apostoli e dei martiri, per la Santa Croce e per la Pentecoste; il nero, legato al lutto ed alla penitenza, serviva per le messe dei defunti, durante il periodo dell'Avvento, per la festa di S. Innocenzo e per tutto il tempo della Cresima. È inoltre interessante notare la possibilità di inserire il verde in giorni in cui non si era previsto l'uso dei tre colori più importanti ed il suo impiego era consentito, poiché il verde aveva una tonalità mediana tra i tre colori polari. Infine il futuro Innocenzo III precisò anche l'eventualità di poter rimpiazzare il nero con il giallo ma anche con il violetto ed il verde.

Questo atteggiamento nei confronti dei colori si ripropose più o meno secondo gli stessi criteri qualche secolo più tardi durante il periodo della Riforma protestante. Le posizioni contrastanti assunte da cromofili e cromofobi, iniziarono ad attenuarsi intorno al XIV secolo (Pastoureau M., 2000) quando si riuscì a raggiungere una posizione intermedia tra le due precedenti. Ormai policromia sfrenata o assoluta mancanza di colori avevano lasciato il posto a dorature, effetti di luminosità ed altri numerosi artifici che contribuirono a fare del culto la manifestazione del lusso verso cui si stava indirizzando la classe ecclesiastica e coloro che ricoprivano un importante posizione sociale.

Ricalcando l'atteggiamento di S. Bernardo e dei suoi sostenitori, i fautori della riforma protestante a distanza di due secoli, attaccarono lo sfarzo in cui era ricaduta la chiesa. Ispirati dalla sola parola di Dio (Pastoureau M., 1989, pp. 203-230), il miglior addobbo per qualunque luogo di culto, presero a criticare tutti gli ornamenti architettonici e decorativi. La purezza dell'anima a cui aspiravano era raggiungibile solo attraverso la semplicità e l'armonia.

È così facilmente comprensibile il violento atteggiamento contro quella oscena teatralità che ridicolizzava la chiesa (Scribner R. W., 1980, pp. 234-264) e costituita da gesti, ritmi, oggetti, a cui non si poteva non aggiungere il colore.

Un colore codificato dal sistema liturgico ma anche legato ad oggetti, sculture policrome, decori architettonici, ornamenti preziosi ed immagini dipinte nei libri dei santi, non poteva che essere oggetto di critica da parte dei riformatori. Il rosso che per molti anni era stato

¹³⁶ Rosso, bianco e nero.

¹³⁷ Innocenzo III; *De Sacro Sancti Altari Mysterio*, 1195.

considerato il simbolo per eccellenza della Bibbia, poiché emblema del sangue di Cristo, era visto da loro come il colore della follia degli uomini che avevano perso così la retta via della purezza (Whirt J., 1921, pp. 9-21).

Il colore continuava ad essere trucco, lusso ed artificio ed era pericoloso perché allontanava dal vero e dal bene colpevole di sedurre e confondere.

Con una certa continuità di pensiero dai calvinisti ai riformatori, l'arte e quindi il colore come suo mezzo di espressione che discendeva direttamente da Dio, doveva aiutare a comprendere meglio la parola del Creatore. Le sue immagini erano bandite, ma i suoi prodotti dovevano aiutare l'artista a ricercare l'ispirazione analizzandone l'armonia delle forme e dei toni. Elementi costruttivi della bellezza sono chiarezza, ordine e perfezione ed i più bei colori sono quelli della natura (Whirt J., 1921, pp. 9-21; Bielier A., 1963, pp. 25-27) nei toni verdi della vegetazione e dell'azzurro del cielo.

Gli artisti di questo periodo nell'impiegare il colore per le loro produzioni tennero sempre ben presente il concetto di sobrietà nel rifiuto del variopinto e di tutto quanto poteva aggredire l'occhio e trasgredire il puritanismo cromatico (Pastoureau M., 2000, pag. 107) da cui erano ispirati. L'atteggiamento riformista ha così consentito il rafforzarsi dell'opposizione di un asse bianco-nero-grigio rispetto ai colori propriamente detti ed ha consacrato definitivamente la stampa e l'incisione come le forme d'arte da loro preferite (Pastoureau M., 1992, pp. 41-42).

La netta predilezione dei protestanti per nero ed bianco, ebbe conseguenze anche nel campo dell'abbigliamento. Sulla base dei principi generali della dottrina protestante, i riformatori si guardarono bene dall'indossare abiti troppo vistosi o ricchi di ornamenti preferendo invece un abbigliamento sobrio e dai colori scuri. Ne conseguì l'affermazione dell'importanza sociale del colore nero come simbolo di umiltà e temperanza (Pastoureau M., 1996, pp. 7-39).

All'atteggiamento dei protestanti ben presto seguì la posizione dei Contro-riformisti. In maniera del tutto naturale e coerente alla religione di cui si facevano portavoci i cattolici, partendo dal presupposto che tra i misteri della fede era inclusa la chiesa come immagine divina sulla terra (Pastoureau M., 2000; Pastoureau M., 1992), ritenevano lecita qualunque magnificenza all'interno dei santuari: marmi, ori, stoffe e materiali preziosi, statue, affreschi, immagini dipinte e colori splendidi, nulla era eccessivo per la casa di Dio. Si stava giungendo quindi nel Barocco, tempo in cui tutto era nuovamente lecito anche in ambito liturgico.

3.5. Il giallo: un segno distintivo.

Il contributo maggiore all'attività di ricerca sul colore è stato fornito dallo studio del lessico. Approfondendo la storia delle parole, ed indagando i codici, le pratiche e i sistemi generati da mutamenti, innovazioni o fusioni avvenuti nel corso degli anni, è stato possibile dedurre come la funzione primaria del colore è quella di classificare, marcare, associare ed opporre (Pastoreau M., 2000, pag.10). Fin da subito il colore all'interno delle società oltre a queste funzioni assunse anche quelle di ordinare, distinguere e gerarchizzare (Pastoreau M., 1985, pp. 5-13). In altre parole rappresentava un'etichetta e la sua funzione primaria era prima di tutto emblematica e tassonomica. Gli studiosi che hanno tentato di rendere l'argomento loro oggetto di studio, si sono trovati davanti ad una prolissa documentazione in cui i riferimenti al giallo risultano piuttosto scarsi.

Anche nello spettro dei colori il giallo puro ricopre una fascia piuttosto limitata rispetto agli altri colori primari. La maggior parte della luce gialla percepita è il prodotto dello stimolo della maggioranza dei coni situati sulla retina che, essendo maggiormente sensibili al rosso ed al verde, fanno della quantità di giallo che si riesce a vedere, una miscela di rosso e di verde. La visione del colore giallo è l'effetto di una situazione in cui i coni medi (picco di assorbimento intorno ai 500 nm e quindi principalmente sensibili al verde) ed i coni lunghi (picco di assorbimento presso i 600 nm e quindi sensibili alla gamma dei rossi) sono massimamente stimolati, mentre l'eccitazione dei coni corti (picco di assorbimento delle radiazioni intorno ai 400 nm e quindi sensibili alle tonalità del blu e del violetto) è del tutto trascurabile.

Da sempre il giallo nella graduatoria dei colori è stato relegato agli ultimi posti e mentre per tutti gli altri le ragioni di preferenza sono note, per questo colore i dubbi continuano ad essere ancora troppi.

Alla fine dell'epoca romana, il giallo costituiva una delle tonalità più ricercate (Simonnet D., 2004; Pastoreau M., 1989) e non era di certo disdegnato tra gli uomini più influenti socialmente che lo sceglievano per gli abiti da indossare in importanti cerimonie.

Nella cultura orientale è pensato come colore beneaugurante e connesso alla ricchezza ed alla saggezza. Nella dinastia Sung dal X secolo il giallo è stato adottato come colore imperiale e da allora si è associato alla figura dell'imperatore (Simonnet D., 2004; Birren F, 1987).

In occidente il giallo cominciò a subire un declino dal periodo medioevale, quando a causa della comparsa dell'oro, prese parte del suo significato positivo per rimanere relegato nella sua accezione negativa di simbolo di tradimento e falsità.

Dal XII secolo in avanti l'oro, prima di esser visto come materia colorante e preziosa, era manifestazione della sostanza della regalità e quindi offrilo a Dio nelle produzioni artistiche era il modo migliore per dimostrargli la propria devozione (Pastoureau M., 1989). A differenza dell'argento, a contatto con l'atmosfera, non subiva gli effetti dell'ossidazione e pertanto non presentava difficoltà di conservazione.

Altro punto a favore dell'oro era un suo facile reperimento, soprattutto quando ne erano richieste esigue quantità come nel caso delle foglie d'oro¹³⁸. Per la loro produzione bastava aver a disposizione qualche moneta che spesso era fornita dallo stesso committente. I problemi, soprattutto di carattere economico, emergevano nel momento in cui l'artista faceva richiesta di una maggiore quantità di questo prezioso materiale per servirsene come pigmento. In questa accezione presentava difficoltà nella macinazione poiché la sua durezza lo rendeva difficile da ridurre in polvere sottile.

Inizialmente l'oro serviva da sfondo nelle rappresentazioni di figure sacre. Con il passare del tempo cominciò ad essere destinato alle cornici dorate che contornavano le tele allo scopo di fornire maggiore lucentezza (Ball P., 2000), era applicato in forma di foglie d'oro, per trovarsi nel Rinascimento come colore delle aureole dei santi. Cennino Cennini ne raccomandava una spruzzata sulle tinte verdi per lasciar sembrare che l'immagine dipinta avesse la lucentezza del paradiso¹³⁹.

Non fa meraviglia che l'oro, visto come il colore che luccica, brilla, schiarisce, riscalda ed avendo assorbito tutti i simboli positivi del giallo (luce, energia gioia e potenza), relegò tutte le altre tonalità a suoi surrogati.

Il giallo, spodestato della sua parte positiva diventò così un colore spento, opaco, triste, quello che richiama l'autunno, il declino, la malattia (Ball P., 2000), ma, peggio, si vide trasformare in simbolo di tradimento, inganno e menzogna.

Il fenomeno iniziò a farsi spazio dal XIII secolo, quando i colori servivano a situare immediatamente l'individuo in un determinato gruppo sociale. Il tutto è reso ancora più chiaro ponendo per un attimo l'attenzione alle riforme che interessarono l'ambiente ecclesiastico. Ma è forse nel caso degli emarginati che divieti ed obblighi assunsero un carattere tassativo: prostitute, boia, lebbrosi, infermi, vagabondi, falsari, eretici, ebrei, musulmani, categorie di individui costrette ad indossare abiti o segni distintivi a mostrare il marchio d'infamia

¹³⁸ Sottili lamine d'oro per la cui produzione nacque la specifica classe artigianale del battiloro. Il nome attribuito a questi artigiani deriva direttamente dall'attività manuale da loro svolta: battevano le monete fino ad ottenere lo spessore desiderato.

¹³⁹ "per far sì che alcuno albore paresse degli albori del paradiso". Cennini, *Il libro dell'arte*, Marzocco, Firenze, 1943.

(Pastoureau M., 1985). Si trattò di un fenomeno urbano che assunse caratteristiche proprie nelle diverse regioni geografiche e addirittura da città a città.

Nella simbologia medievale, il giallo rappresentava falsità e tradimento. Il concetto, associato ai pigmenti oggetto di questo studio, fu sistematizzato nel XVII secolo da Cesare Ripa (Ripa C., 1611) nella sua descrizione dell'iconografia di *Fraude* (Ripa C., 1611, pp. 187-188), *Imperfezione* (Ripa C., 1611, pag. 243), *Infamia* (Ripa C., 1611, pag. 246), *Timidità* o *Timore* (Ripa C., 1611, pag. 515), *Tradimento* (Ripa C., 1611, pag. 518). In tutti i casi l'autore descrive le personificazioni iconografiche dei concetti descritti abbigliate di vesti color *giallolino*. Nello specifico Cesare Ripa sottolinea che questo composto indica tradimento, inganno, mutazione fraudolenta, imperfezione.

La ragione di questa accezione negativa è da ricondursi alle più remote rappresentazioni di Giuda, il traditore per eccellenza, che appariva sempre vestito di giallo (Pastoureau M., 1985; Pastoureau M., 1992; Pastoureau M., 1997; Pastoureau M., 2000; Simonnet D., 2004).

E' proprio da Giuda che questo simbolo si trasmise agli ebrei, prima nelle immagini e poi nella realtà. Nel 1215, il IV Concilio Lateranense su suggerimento di Innocenzo III stabilì che Ebrei e Maomettani avrebbero dovuto adottare un segno distintivo (Milano A., 1992) da applicare sui loro abiti allo scopo di evitare errori in casi di legittimo o illegittimo connubio fra cristiani e infedeli¹⁴⁰. Il Concilio riconobbe libero arbitrio alle autorità dei vari luoghi nella scelta di forma, colore e modalità di applicazione della norma.

La libertà lasciata alle autorità si tradusse nell'eterogeneità territoriale dell'applicazione delle prescrizioni, che se però erano accomunate dal colore giallo del segno pur prescindendo dalla forma ad esso concessa. A Torino il segno consisteva in una "rotella" (Milano A., 1992) gialla, progenitrice della forma del futuro berretto ebraico, da collocarsi sul petto e preferibilmente a destra; a Firenze si prevedeva una "rotella" o un nastro giallo da portarsi su spalla o sul petto in maniera visibile. Nel XVI secolo, un po' ovunque si diffuse l'usanza di collocare la rotella gialla sul berretto o sul cappuccio o ancora nella parte posteriore del cappello. Ben presto anche questa tradizione lasciò spazio all'impiego di un berretto realizzabile in qualunque stoffa, tranne la seta, e dal colore rigorosamente giallo.

Il segno distintivo non era un obbligo solo per gli uomini di età superiore ai 12 o 13 anni (Milano A., 1992), veniva imposto anche alle donne seppure in maniera meno rigida. Per loro la "rotella" era sostituita da una sciarpa gialla da portarsi avvolta al collo o sul capo. In ambito femminile, il segno distintivo degli ebrei coincideva con quello che contrassegnava le meretrici (Milano A., 1992). In molte città italiane, infatti, erano costrette ad indossare la

¹⁴⁰ Per la stessa ragione già nel 640, il Califfo Omar obbligò i fedeli ad indossare una cintura sui loro abiti: di colore giallo per gli Ebrei, blu per i cristiani.

stessa foggia o anche la medesima sciarpa gialla che distingueva le ebee dalle altre donne della societ . Unica variante per le prostitute era la possibilit , in alcuni territori, di indossare abiti caratterizzati da una manica gialla ed una verde.

Continuando a passare in rassegna il campo dei “traditori”, si trova ancora una volta il colore giallo come segno distintivo delle facciate delle case di felloni, dei falsari, spergiuri, o anche degli amanti il cui colore era imposto alle loro dimore per ordine della giustizia (Pastoureau M., 1985; Ball P., 2000; Simonnet D., 2004).

Ma il giallo non poteva sperare in un sollevamento delle proprie sorti sociali neanche quando associato ad altri colori. Ebbene in associazione con il verde nella sensibilit  medievale, il giallo simboleggiava il disordine, la mancanza di principi ed addirittura la follia. Si spiega cos  la loro contemporanea presenza nella rappresentazione degli abiti dei giullari. L’unione del giallo e del verde in questa accezione   ben evidente nelle forme d’arte dal XIII al XVIII secolo (Simonnet D., 2004). In questi anni abbondano in tutta l’Europa occidentale le rappresentazioni dei matti o di personaggi reali (o immaginari) che avevano perso la ragione (momentaneamente o definitivamente), rigorosamente in abiti gialli e verdi o variopinti che riconducevano alla tanto criticata policromia, simbolo di contraffazione della semplicit  e stabilit  voluta direttamente da Dio.

Mentre   difficile risalire alle cause che portarono a collegare il giallo agli ebrei o ai traditori,   pi  semplice ricondurre a questo colore la follia. Anticamente questa tonalit  si otteneva da composti dello zolfo (Simonnet D., 2004), elemento chimico che talvolta poteva provocare dei disturbi mentali e pertanto ritenuto diabolico; altre volte poteva generarsi dallo zafferano che, in taluni casi, arrecava agli uomini un riso incontrollabile rasentando la follia (Simonnet D., 2004).

Fin dal periodo medievale il giallo, oltre ad infamia e pazzia rappresentava anche la malattia. Durante l’epidemia di peste del XIV secolo infatti, per simboleggiare la presenza di appestati a bordo si lasciava sventolare una bandiera gialla (Birren L., 1987). In questi termini ancora oggi il giallo   simbolo delle malattie del fegato a causa del tipico colore della bile.

Se questi segni erano ben radicati all’interno della societ , l’arte in quanto prodotto delle richieste sociali non poteva trarsi fuori dagli obblighi cromatici imposti.

Nel circoscritto settore dei gialli, non fa meraviglia che all’alba del XV secolo, conseguentemente all’apparire della nuova tendenza che faceva dell’arte un mero prodotto di committenza, gli artisti si trovarono costretti, allo stesso modo dei tintori, ad utilizzare i colori ed i pigmenti in base alle richieste provenienti direttamente da coloro che richiedevano una loro produzione.

A questi limiti sono da aggiungere poi le rigide regole prescritte direttamente da gilde e corporazioni di appartenenza dei vari artisti. Esse vietavano la sostituzione di alcuni pigmenti con i loro surrogati dalle simili caratteristiche chimiche e cromatiche ma di prezzo inferiore e quindi di più scarsa qualità (Ball P., 2000). La possibilità di scendere a compromessi era concessa agli artisti dalle corporazioni solo nei casi in cui i committenti si mostravano poco propensi a pagare prezzi ritenuti troppo eccessivi. Ovviamente l'unica possibilità per non perdere il lavoro era quella di abbassare il costo del prodotto finito reso possibile solo sostituendo i pigmenti più costosi con altri aventi le stesse caratteristiche ma prezzo inferiore. Tale discorso non influenzò molto le tonalità del giallo che non godeva di un grande consenso sociale. Gli artisti si trovarono quindi a poter giostrare liberamente una o l'altra tipologia di giallo senza doversi sottoporre a richieste di consenso da parte delle gilde o addirittura dei committenti.

La magnificenza dell'oro sarà destinata a subire un imponente declino intorno al XV secolo consentendo, seppur molto lentamente, alle tipologie di giallo a base di piombo, stagno e antimonio di riapparire nelle tavolozze degli artisti. La ragione sembrerebbe di carattere puramente economico. Come precedentemente accennato il costo dell'oro non era alla portata di tutti. Per questo motivo alle parti destinate al dorato cominciarono a sostituirsi: l'oro musivo, un solfuro di stagno impiegato in dipinti e manoscritti come "falso oro" (Ball P., 2000) o l'orpimento materiale che gli antichi ritenevano veramente connesso all'oro, come dimostrerebbe la stessa etimologia della parola (Fitzhung W. E., 1997, pp. 47-79).

In questo modo i pigmenti si avviavano verso la perdita di una loro connotazione simbolica per acquisirne una prettamente finanziaria. Non tutte le città disponevano dei pigmenti necessari alla realizzazione di un'opera d'arte e per tale ragione gli stessi artisti erano costretti a dover intraprendere lunghi e dispendiosi viaggi che facevano salire il prezzo (Gage J., 1993) delle loro opere con il conseguente rischio di intralci da parte del committente. Per tale ragione gli artisti si dedicarono alla sperimentazione (Gage J., 1993) rivolta ad ottenere la stessa resa di materiali troppo costosi ma a prezzi e condizioni a loro più accessibili.

È così spiegata la comparsa di più tipologie del giallo di piombo e stagno e antimonio nel corso degli anni.

La sostituzione del giallo di piombo e stagno tipo I al tipo II intorno al secondo quarto del XIV secolo (Khün H, 1993, pp. 83-112) oltre che da ragioni prettamente chimiche¹⁴¹, può essere facilmente ricondotta anche ad un fattore economico. Il tipo II legato alla produzione vetraria di cui ne è testimonianza la presenza del silicio nella sua composizione chimica,

¹⁴¹ Ho già spiegato come il Tipo I ha una composizione chimica più semplice.

aveva un prezzo superiore rispetto al tipo I anche e soprattutto per le più complesse operazioni di produzione. Probabilmente è stato proprio questo il motivo che ha spinto gli artisti a ricercare e sperimentare per ottenere un prodotto dalle stesse caratteristiche ma a tempi e costi minori.

Gli artisti miravano a raggiungere la perfezione nelle loro produzioni pittoriche cercando nello stesso tempo di riuscire a conciliare le loro esigenze con quelle dei committenti. Tutte le tipologie di giallo oggetto di questo studio, mostrano una certa stabilità chimico-fisica ed una buona tolleranza ad eventuali attacchi atmosferici o interazioni con altri materiali chimici, tranne che nella tecnica ad affresco dove, invece, tendono a sbiadire ed alterare il loro aspetto originario. Se a queste si aggiunge la loro capacità ad accelerare il potere siccativo del medium, in genere l'olio, si spiega ancor meglio l'intensificarsi del loro impiego dal XVI secolo, in seguito all'affermazione della tecnica della pittura ad olio.

3.6. I GIALLI DI PIOMBO, STAGNO E ANTIMONIO, LO “STATO DEL'ARTE”

Nello studio di opere d'arte l'impiego delle diverse tipologie di *giallolino* è attestato a partire dal XIV secolo. Le caratteristiche chimico-fisiche che contraddistinguono questi pigmenti e descritte al capitolo precedente, rendono i composti particolarmente adatti all'applicazione in manufatti policromi, singolarmente o in miscela per raggiungere le tonalità desiderate. Tuttavia, il notevole potere siccativo che li contraddistingue ha contribuito ad un loro maggiore impiego nell'imprimatura e nelle stesure pittoriche ad olio.

Nonostante la mancanza di univocità nella nomenclatura relativa al *giallolino*, fin dal XIV secolo gli artisti ed i trattatisti dimostrano di essere consapevoli delle specificità che caratterizzano i composti gialli a base di piombo, stagno e antimonio. In aggiunta i contenuti di alcune fonti testimoniano una certa abilità tecnica nel descrivere le modalità con cui realizzare le campiture di colore partendo dai pigmenti in esame (tabella 50).

I dati riassunti in tabella 50, a prescindere dalla composizione chimica corrispondente al *giallolino* citato, mettono in evidenza che un suo impiego era raccomandato per l'applicazione ad affresco, a tempera e ad olio.

Tabella 50: le principali descrizioni relative all'impiego del *giallolino* nella pratica artistica

Cennino Cennini	<i>giallolino</i> per la tecnica a fresco e a tempera (capitolo XLVI)
	preparazione di un verde mediante: <i>giallolino</i> , arzica (erba giada o luteola), e azzurrite. Adatto per la pittura murale e su tavola emulsionato ad olio (Capp. L, LIV)
Ms. Canon. Misc. 128 della Bodleian Library di Oxford	preparazione di un verde mediante: <i>zaldolino</i> ed indaco
	lumeggiatura sugli incarnati mediante: <i>zaldolino</i> , biacca, terra o ocra gialla in emulsione con albume d'uovo
Ms 349 del fondo Ashburnhamiano della Biblioteca Laurenziana, Firenze	verderame e <i>zaldolino</i> per miglioroare la resa cromatica del verde
Ms 1247 della Biblioteca Riccardiana, Firenze	
Leonardo Da Vinci	Imprimitura mediante: <i>giallolino</i> , biacca
	lumeggiatura sugli incarnati mediante: <i>giallolino</i> , biacca e lacca
Giorgio Vasari	preparazione della mestica mediante: <i>giallolino</i> , biacca, terra da campane
	decorazione apparati effimeri su tela: <i>giallolino</i> su minio
Raffaello Borghini	<i>giallorino fine</i> , <i>giallorino di Vinigia</i> da utilizzare ad olio
	<i>giallo in vetro</i> da impiegare ad affresco
Giovanni Paolo Lomazzo	<i>giallolino</i> : di fornace, di Fiandra, di Alemagna applicabili ad olio
	solo <i>giallolino di Alemagna</i> non utilizzabile affresco
Ms Padova	Color biondo : <i>gialdolino</i> , biacca, ocra
	Color paglia : <i>gialdolino</i> , biacca
	Verde : <i>gialdolino</i> , azzurrite o smaltino e biacca
	Verde : <i>gialdolino</i> orpimento, indaco
	Color fiamma : <i>gialdolino</i> , cinabro
Andrea Pozzo	<i>giallolino di Napoli</i> da usare affresco
	<i>giallolino di Fiandra</i> non impiegabile ad affresco

Analizzando nello specifico le istruzioni contenute nelle fonti e comparando i dati con la classificazione del *giallolino* completata nel XX secolo (Merrifield M. P., 1849; Kühn H., 1968; Kühn H., 1993), si può stabilire che mentre per la tecnica ad affresco era consigliato sia l'impiego del giallo di piombo e stagno che dell'antimoniato di piombo, nell'applicazione ad olio solo quest'ultimo non trova riscontro. In aggiunta, la precisa indicazione della preferenza di alcune tipologie di *giallolino* per l'affresco e di altre per l'olio (tabella 50), dimostrano che gli artisti erano consapevoli delle proprietà chimico-fisiche e cromatiche dei pigmenti in esame.

I gialli di piombo e stagno, inoltre, sono contemplati in miscela con biacca ed un'eventuale aggiunta di terre (tabella 50), per la realizzazione dell'imprimitura utile alla preparazione del supporto ad accogliere le stesure pittoriche.

L'impiego del *giallolino*, spesso citato nelle fonti senza specificazioni, è consigliato in miscela con altri pigmenti per rendere al meglio un sfumatura di colore o per realizzare delle lumeggiature (tabella 50). Il più frequente richiamo al *giallolino* è quello che lo vede coinvolto insieme ai verdi per migliorarne la resa cromatica o in miscela con biacca ed un pigmento blu per ottenere una sfumatura di verde. Inoltre, l'esempio del Manoscritto Padovano riportato in tabella 1, dimostra che l'aggiunta del *giallolino* ad altri pigmenti contribuiva alla messa punto delle sfumature più adatte a riportare in pittura un colore presente in natura.

L'approccio interdisciplinare con il quale tra XIX e XX secolo alcuni studiosi si sono dedicati al problema del *giallolino*, ha fornito lo spunto per una tavola sinottica (tabella 51) nella quale si riporta seguendo un criterio cronologico, l'impiego dei pigmenti gialli a base di piombo stagno e antimonio.

Tabella 51: tavola sinottica dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio impiegati per le opere d'arte

	XIV secolo	XV secolo	XVI secolo	XVII secolo	XVIII secolo	XIX secolo
Giallo di piombo e stagno Tipo II ($PbSnO_3, PbSn_{1-x}Si_xO_3$)						
Giallo di piombo e stagno Tipo I (Pb_2SnO_4)						
Antimoniato di piombo ($Pb_2Sb_2O_7$)						
Giallo di piombo stagno e antimonio ($Pb_2SnSbO_{6,5}$)						

Alla luce dei risultati elaborati nel corso del XX secolo (Kühn H., 1968; Kühn H., 1993; Martin E. e Duval A. R., 1990; Roy A., Berrie B.H., 1998), sembrerebbe che solo nella prima metà del XVII secolo le quattro tipologie di gialli di piombo, stagno e antimonio fossero contemporaneamente presenti sulle tavolozze degli artisti.

L'impiego del giallo di piombo e stagno sulle opere d'arte è accertato, in Italia, a partire dal XIV secolo. Inizialmente la tipologia più diffusa sembrava essere il tipo II ma, dal secondo quarto del XIV secolo, sarà il tipo I a prendere il sopravvento e a rimanere il più utilizzato nel corso dei secoli a seguire.

L'antimoniato di piombo si affacciava sul panorama della pittura europea intorno al secondo quarto del XVII sec., innescando un processo che lo vede gradualmente sostituirsi al giallo di piombo e stagno e ad avere una spiccata popolarità tra la metà del XVIII e il XIX secolo.

Infine, il pigmento giallo a base di piombo, stagno e antimonio è stato identificato solo su dipinti realizzati nella prima metà del XVII secolo a Roma, o da artisti che in questo periodo si recarono nella capitale.

Il quadro cronologico che scaturisce da queste osservazioni arriva a porre limiti temporali piuttosto rigidi seppur giustificati dalla mancanza di una visione d'insieme, limitata dall'assenza di indagini scientifiche mirate alla contemporanea identificazione di piombo, stagno e antimonio prima della metà del XX secolo.

L'identificazione dei pigmenti in esame sulle opere d'arte non si mostra affatto semplice. Innanzitutto, prima della scoperta delle quattro tipologie di pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio oggi conosciuti, le campagne di indagini scientifiche eseguite sui manufatti, all'identificazione del piombo su campiture gialle, decretavano la presenza di un ossido di piombo (PbO litargirio), senza eseguire test più specifici mirati al riconoscimento di elementi chimici secondari quali stagno, antimonio, silice o zinco.

In seguito all'avvenuta classificazione delle tipologie di *giallolino*, i problemi non sono completamente risolti. Per ragioni legate a preservare l'integrità dell'opera d'arte e nella filosofia di limitare al massimo i prelievi sui manufatti policromi, l'analisi dei pigmenti che costituiscono le pellicole pittoriche è spesso eseguita mediante tecniche di indagine non distruttiva, prima tra tutte la fluorescenza X. Mediante il riconoscimento degli elementi chimici sulle campiture sottoposte ad analisi, l'XRF permette una distinzione tra i gialli a base di piombo e stagno, quelli a base di piombo e antimonio e i pigmenti caratterizzati dalla presenza congiunta di piombo, stagno e antimonio.

Una maggiore difficoltà si riscontra nel riconoscimento delle due tipologie di giallo di piombo e stagno. In base allo studio di Hermann Kühn i due pigmenti si differenziano nella composizione chimica poiché contrariamente al tipo I, il tipo II presenta un'aggiunta di silicio. Una discriminazione tra le due tipologie è possibile anche indagando la struttura cristallina: il tipo I si caratterizza per forma ortorombica, il tipo II per una struttura tipo pirocloro. Una corretta distinzione tra il Pb_2SnO_4 e $PbSnO_3$ contenente silice, può essere completata mediante applicazione di tecniche di indagine che non si limitino allo studio degli elementi chimici ma siano rivolte alla caratterizzazione della struttura cristallina o del composto chimico (per esempio XRD e Micro-Raman). I limiti di rilevabilità e la presenza di altri materiali provenienti dal supporto o da altri pigmenti, fanno della fluorescenza X una tecnica non particolarmente indicata per la differenziazione tra i due gialli di piombo e stagno. Alla luce di quanto affermato, per completare il quadro relativo allo studio dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio, in questo paragrafo si cercherà di mettere in evidenza

l'impiego che gli artisti fecero del *giallolino* nel lasso temporale compreso tra il XIV ed il XVIII secolo. La raccolta dei dati è avvenuta analizzando una bibliografia.

I risultati estrapolati dall'analisi dei lavori di una letteratura scelta sono stati raccolti in tabelle, interamente riportate in allegato 2. In esse sono indicati: autore, titolo dell'opera, collocazione, tecnica esecutiva, data di esecuzione e riferimento bibliografico. Laddove è stato possibile, nelle tabelle sono precisati: i punti in cui i pigmenti sono stati identificati, la tecnica di indagine scientifica impiegata per il loro riconoscimento ed infine, alcune osservazioni relative alla composizione della pellicola pittorica. In particolare sono riportate le modalità di applicazione del *giallolino* sulle superfici policrome ovvero se la stesura è stata realizzata mediante pigmento puro, in miscela con altri, o sovrapposta per realizzare delle lumeggiature.

Alla luce delle informazioni raccolte si riporta di seguito una sintesi dei risultati ottenuti dall'analisi dell'impiego dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio, suddividendo la discussione per i secoli XIV-XV, XV-XVI ed per finire con la disamina di alcuni casi studio del XVIII secolo.

Il fine che si vuole raggiungere è rappresentato dalla volontà di contribuire a delineare un quadro cronologico complessivo dell'impiego dei gialli di piombo, stagno e antimonio ponendo particolare attenzione alle tecniche artistiche, ai precetti ad esse relative e inseriti nelle fonti ed alle modalità con cui essi sono impiegati sulle opere d'arte. Ovviamente non verrà tracciato un quadro completo delle opere d'arte in cui i pigmenti in esame sono stati identificati, ma si cercherà di delineare un quadro cronologico esaustivo che potrà essere integrato negli anni a venire collezionando informazioni che altri ricercatori renderanno note e inserendo indagini eseguite dal Laboratorio di diagnostica per la conservazione e il restauro dell'Università degli studi della Tuscia.

3.6.1. Il *giallolino* nel XIV e XV secolo

Concordando con i dati di letteratura (Kühn H., 1968; Kühn H., 1993; Martin e Duval, 1990), la disamina dei dati relativi all'impiego del *giallolino* sulle opere d'arte eseguite tra XIV e XV secolo (figure 40-41), mostra che in questo periodo gli artisti si servirono principalmente dei gialli di piombo e stagno, tipo I e tipo II, per la realizzazione di campiture gialle.

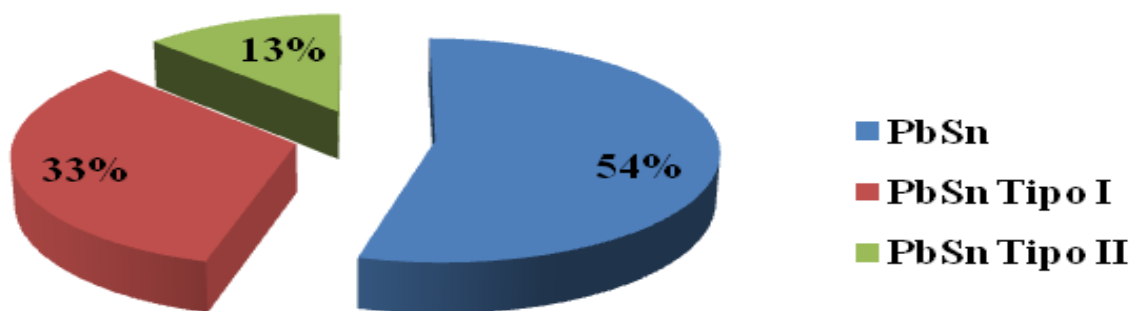


Figura 40: i pigmenti gialli di piombo e stagno nei manufatti di interesse storico artistico del XIV e XV secolo esaminati in questo studio

Il diagramma a torta mostrato in figura 40, segnala che il 54% delle opere esaminate è caratterizzato dalla presenza del giallo di piombo e stagno di cui non è possibile una discriminazione a causa della mancanza di più specifiche indagini scientifiche. Di essi, il 19% è riconducibile al XIV secolo, mentre un 42% al XV secolo.

Laddove nei lavori esaminati era espressamente indicata una differenziazione tra le tipologie di gialli di piombo e stagno, è stato possibile riconoscere il tipo I nel 26% dei casi risalenti al XIV e XV secolo (figura 41). Inoltre, da un esame più approfondito delle tipologie di pigmenti in esame nella casistica di manufatti vagliata, è stato possibile rilevare un maggior impiego di Pb_2SnO_4 nei dipinti eseguiti nel corso del XV secolo.

L'inadeguatezza di alcune tecniche di indagine applicate allo studio dei manufatti policromi

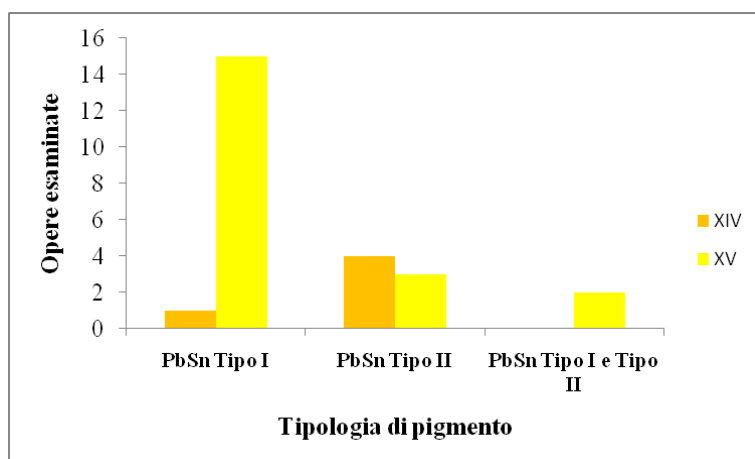


Figura 41: i gialli di piombo e stagno Tipo I e Tipo II nelle opere esaminate del XIV e XV secolo

giustifica l'esiguo numero di casi (solo il 10%) nei quali è stata rilevata la presenza del composto $PbSnO_3$. In proporzione è nel XIV secolo che il pigmento sembra avere maggiore diffusione. Il 3% dei casi studio in cui è stata riconosciuta la presenza congiunta di entrambe le tipologie di giallo di piombo e stagno è databile al XV secolo.

La più antica, nonché unica testimonianza circa l'impiego di pigmenti gialli a base di piombo e stagno risale al XIII secolo ed è rappresentata della *Madonna con Bambino tra i Santi Pietro*

e Paolo e quattro storie della loro vita, conservata presso la pieve di San Leonino a Panzano in Chianti, Firenze.

Si tratta di un dipinto a tempera su tavola, attribuito a Meliore di Jacopo e realizzato intorno alla metà del secolo (Ciatti M., 2012, pag. 44). Il pigmento giallo a base di piombo e stagno è impiegato dall'artista in miscela con il cinabro per rendere al meglio la tonalità aranciata che caratterizza l'impianto compositivo (Bellucci C., et. al., 1990; Seccaroni C, 2006).

Allo stato attuale delle ricerche sul rinvenimento dei pigmenti in esame sulle opere d'arte, è solo a partire dai primi anni del XIV secolo che essi sembrano comparire con maggiore sistematicità sulle tavolozze degli artisti.

Ai primi decenni del 1300 risalgono sette dipinti su tavola facenti parte di una dossale orizzontale di provenienza sconosciuta e attribuiti a Giotto¹⁴².

Le tavole sono attualmente in deposito presso diversi musei d'Europa ed America (Billinge R., Gordon D., 2008). Su tre di questi dipinti, quali *L'ultima cena* (inv n° 643) conservata presso la

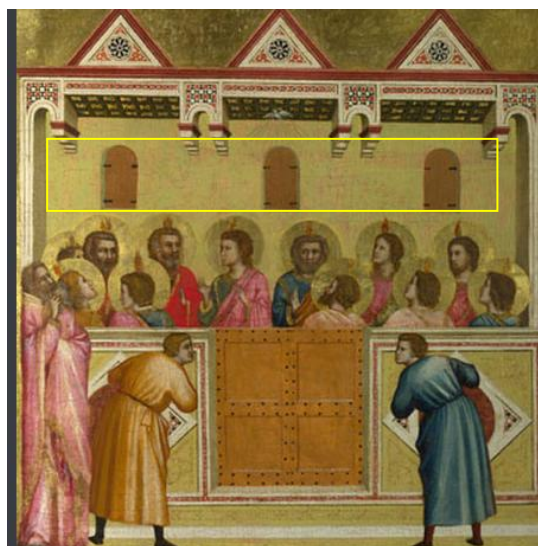


Figura 42: Pentecoste, Giotto, circa 1310-18, National Gallery of Art, Londra (inv n° 5360) Immagine tratta da Gordon D. et al, 1985

Bayerische Staatsgemäldesammlungen di Monaco, *l'Adorazione dei magi* del Metropolitan Museum di New York e la *Pentecoste* (NG 5360, figura 42) della National Gallery of Art di Londra, è stata identificata la presenza dei gialli di piombo e stagno (Gordon D. et al, 1985, pag 31; Kühn H., 1993, pag. 99). Nel primo caso non è stato possibile classificare la tipologia di pigmento impiegato dall'artista; l'applicazione della diffrattometria a raggi X a micro frammenti provenienti dalle tavole di New York e Londra, invece, ha permesso il riconoscimento del composto $PbSnO_3$ (Gordon D. et al., 1985, pag. 31). Nell'*Adorazione dei magi* il pigmento è stato identificato in corrispondenza di una delle vesti gialle; nella *Pentecoste* il suo impiego è riconosciuto nelle sfumature di tonalità giallo-verde del fondo (figura 42).

L'impiego del giallo di piombo e stagno, non altrimenti specificato, è stato riscontrato da Diego Cauzzi e Claudio Seccaroni (Cauzzi D., Seccaroni C., 2009) nel *Polittico di Bologna* eseguito tra 1330 e 1334 e conservato presso la Pinacoteca Nazionale di Bologna (figura 43). Il pigmento è stato impiegato per la realizzazione delle campiture giallo brillante, di tonalità

¹⁴² Roberto Longhi e Ferdinando Bologna attribuiscono a Giotto la paternità del dipinto. Cesare Gnudi, propone un'esecuzione delle tavole da parte di allievi della bottega di Giotto ed infine, Giorgio Bonsanti ritiene possa trattarsi di un'esecuzione frutto di una diffusa collaborazione (Billinge R., Gordon D., 2008).

verdi, talvolta ottenute miscelando lapislazzuli e giallo di piombo e stagno (verde dell'iscrizione basale, pannello dell'arcangelo Gabriele), e nei chiari. Per ottenere effetti marmorei (trono) e tonalità crema, Giotto lavora la biacca con piccole quantità di giallo di piombo e stagno che contribuiscono a rendere l'effetto naturale di alcuni particolari del dipinto.



Figura 43: Polittico di Bologna, Giotto e aiuti, 1330-34, Pinacoteca Nazionale di Bologna. Immagine tratta da Cauzzi D., Seccaroni C., 2009

Nell'arte del XIV secolo Giotto si configura come una figura poliedrica che, cogliendo dalle tecniche impiegate in toscana tra XIII e XIV secolo, esprime una sua tecnica artistica finalizzata a rendere al meglio la volontà espressiva e lo sguardo d'insieme del prodotto finale (Ciatti M., 2012, pag. 45), anche mediante la sperimentazione di nuovi prodotti. Il *giallolino*, che in base alle indagini scientifiche potrebbe essere associato al tipo II, grazie alle indiscusse proprietà cromatiche e alla brillantezza che ne caratterizza la tonalità, si sposò bene con la tecnica artistica di Giotto. Il pigmento, da solo o in miscela con altri, poteva contribuire a rendere la magnificenza, l'eleganza e la sacralità delle opere. Lo stile di questo artista ha indubbiamente influenzato la numerosa schiera di seguaci che in tempi diversi diede corpo alla bottega del maestro e che, con Giotto, lavorarono a stretto contatto in campo. Alcuni di loro, sotto la guida del Maestro, impiegarono il *giallolino* per la realizzazione di campiture e

particolari decorativi dell'opera. Un esempio è rappresentato dalla decorazione della Cappella della Maddalena del Museo Nazionale del Bargello di Firenze (figura 44), già omonimo palazzo, eseguita tra 1332 e 1337 (Mariotti P.I., 2005, pag. 40).

La critica concorda nell'attribuire la progettazione dell'impianto decorativo¹⁴³ della cappella ad un Giotto maturo, pur affermando che la realizzazione dei dipinti sia avvenuta ricorrendo all'aiuto dei suoi più dotati collaboratori quali Taddeo Gaddi, Maso di Banco, Stefano Fiorentino (Mariotti P.I., 2005).

In occasione di una campagna di restauri conclusasi nel 2004, un gruppo di ricercatori ha portato a termine uno studio di carattere interdisciplinare che ha contribuito a

svelare alcuni particolari dei dipinti fino ad allora sconosciuti oltre a fornire utili indicazioni circa l'impiego del *giallolino*. In particolare il pigmento è stato identificato parete del *Paradiso* che, secondo un approfondito studio delle superfici dipinte e della tecnica esecutiva,

dovrebbe essere stata la prima porzione eseguita nella cappella e, con tutta probabilità, realizzata da Giotto o sotto la sua stretta sorveglianza (Mariotti P. I., 2005). Il pigmento a base di piombo e stagno¹⁴⁴ si trova impiegato nella veste verde-chiaro del committente inginocchiato. La pellicola pittorica risulta costituita da azzurrite, *giallolino*, e radi grani di nero carbone applicati su una preparazione a terra rossa e calce. Lo stesso pigmento è stato impiegato a



Figura 44: Cappella della Maddalena, particolare, Giotto, 1332-1337, Museo Nazionale del Bargello, Firenze. Immagine tratta dal web

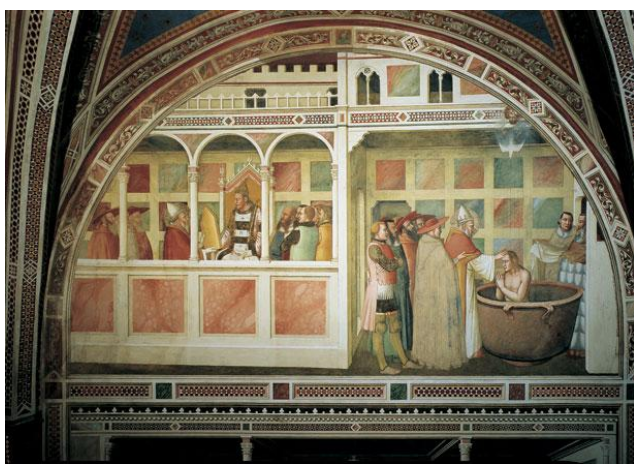


Figura 45: Maso di Banco, *Storie di Silvestro Papa*, particolare con il *Battesimo di Costantino*, 1329-1350, Cappella Bardi di Vernio, Santa Croce, Firenze. Immagine tratta dal web

¹⁴³ Il ciclo pittorico raffigura scene dedicate alla Maria Maddalena (*Convito e casa del fariseo, Resurrezione di Lazzaro, Noli me tangere, Maddalena a colloquio con gli angeli, Comunione della Maddalena, Benedizione del vescovo Zosimo, Miracolo del figlio del principe di Marsiglia*) e San Giovanni Battista, patrono di Firenze, (*Imposizione del nome del Battista, Convito di Erode*). Le pareti d'ingresso e di fondo rappresentano il *Paradiso* e l'*Inferno*, tutt'intorno sono invece presenti teste di santi, di Cristo, Agnus Dei, gigli di Firenze, San Venanzio e Stemmì del Potestà al quale inizialmente la cappella era dedicata (Danti C. e Felici D., 2005, pag. 31).

¹⁴⁴ Il pigmento a base di piombo e stagno è stato identificato mediante analisi delle stratigrafia e spettroscopia di riflettanza a fibre ottiche (FORS).

velatura per la finitura del fogliame dei fondi in miscela con indaco (Mariotti P. I., 2005; Lanterna G., 2005).

Il *modus operandi* della Cappella della Maddalena impostato da Giotto e condiviso con alcuni suoi collaboratori di bottega, ha sicuramente influenzato stile e tecnica di alcuni di loro. Relativamente allo specifico impiego del *giallolino*, alcuni rimandi alle decorazioni della Cappella del Bargello si ritrovano in manufatti policromi di alcuni esponenti della tradizione giottesca che ivi lavorarono a stretto contatto con Giotto.

Il *giallolino*, nella forma di composto a base di piombo e stagno, è stato rilevato in alcune opere di Maso di Banco, uno degli allievi prediletti di Giotto. Il pigmento è attestato nelle campiture cromatiche dei dipinti murali raffiguranti le *Storie di Silvestro Papa* (1329-1350) nella Cappella Bardi di Vernio a Santa Croce, Firenze (Moioli P. et al, 1999, pp. 16-19; Seccaroni C., 2006, pag. 42). In questo ciclo pittorico particolarmente complesso a causa della struttura della cappella che si presenta stretta e lunga, l'artista rielabora lo stile del maestro mettendo a punto una tecnica finalizzata a rendere, mediante campiture cromatiche applicate a pennellate larghe e con colori vivi, una certa tridimensionalità ai personaggi raffigurati ed alla scena (White J., 1957, pp.105-113). L'impiego del giallo di piombo e stagno fornisce a Maso di Banco uno strumento chiave per esprimere al meglio il suo ideale compositivo e fornire alle decorazioni luminosità e profondità alle scene raffigurate (figura 45).

Spostandoci in Lombardia troviamo il *giallolino* in un altro esempio di pittura murale di derivazione giottesca rappresentato dagli affreschi dell'Abbazia di Chiaravalle Milanese. I dipinti realizzati entro la prima metà del XIV secolo, si configurano nell'ambito del fermento e del rinnovamento culturale che contraddistingueva la politica dei Visconti. Le decorazioni pittoriche, con tutta probabilità, sono state eseguite da due gruppi di artisti guidati da un anonimo maestro lombardo, meglio conosciuto come Maestro di Chiaravalle, e da Stefano Fiorentino, tra gli allievi più promettenti di Giotto (Bandera S. et al, 2005). Gli artisti facenti capo al maestro ed alla tradizione lombarda si dedicarono, probabilmente 1322 e 1354, alla decorazione degli *Evangelisti* della calotta e delle figure dei *Santi* nel tamburo. I seguaci di stampo toscano coordinati da Stefano Fiorentino realizzarono negli anni 50 del XIV secolo, il ciclo pittorico con le *Storie della Vergine* (Bandera S., et al., 2005) al di sotto del tamburo.

Il pigmento giallo di piombo e stagno di tipo II è stato identificato sulle campiture verdi delle palmette della scena dell'*Annunciazione*, in miscela con malachite. In altre zone del dipinto la stessa tipologia di pigmento sembra essere stata addizionata a terre verdi; in altre porzioni essa è stata impiegata per la realizzazione di campiture gialle (Bandera S., et al., 2005, pp. 807-811).

Lo stile pittorico di Stefano Fiorentino e la sua attenzione alla resa cromatica delle superfici, si riconoscono nei dipinti murali di Chiaravalle Milanese, come nel resto delle opere ad egli attribuite, nell'attenzione per i colori fusi ed immersi in un'atmosfera moderata. La tecnica dell'artista giottesco contribuisce a rendere ai suoi dipinti una visione d'insieme, organica ed omogenea, che giustifica la definizione per lui proposta da Vasari che afferma come l'artista si caratterizza per la messa in opera di una *pittura dolcissima e tanto unita* (cfr. Vasari G., 1568, pag. 69).

Rimanendo tra gli artisti legati alla produzione artistica di Giotto, il giallo di piombo e stagno è stato individuato in due dipinti su tavola realizzati da Nardo di Cione tra 1350 e 1365. In particolare un giallo di piombo e stagno, di cui non si specifica tipologia e punto di analisi è stato impiegato nei *Cinque Santi*, inv n° waf 1027, 1350 circa, conservato presso la Baayerische Staasgemäldesammlungen di Monaco (Kühn H., 1993, pag. 99). Nei *Tre Santi*, eseguito intorno al 1365, custodito alla National Gallery di Londra (n 581), Nardo di Cione si è servito del giallo di piombo e stagno tipo II in miscela con blu

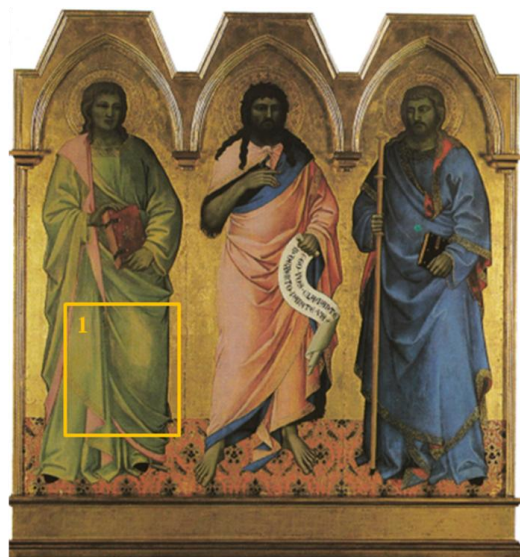


Figura 46: *Tre Santi*, Nardo Di Cione, 1365 circa, National Gallery, Londra (n 581). Immagine tratta da Gordon D.,et al, 1985

oltremare e biacca per realizzare la veste verde cangiante del Santo a sinistra (Gordon D.,et al, 1985; figura 46).

In entrambi i casi, l'impianto compositivo dei dipinti è caratterizzato da figure drappeggiate con ampi tessuti e pieghe dorate ottenute mediante toni chiari che rimandano alle forme presenti negli affreschi giotteschi. Nardo di Cione ottiene l'effetto desiderato sfruttando pennellate pastose e giochi di luce ed ombre che, nel caso della veste verde contenente il giallo di piombo e stagno tipo II, sono eseguite calibrando i quantitativi dei tre pigmenti che costituiscono la miscela. In particolare si serve di maggiori quantità di oltremare per i mezzi toni e le ombre, punta invece al giallo di piombo e stagno ed alla biacca quando desidera fornire un aspetto più chiaro alla campitura di colore (Gordon D.,et al, 1985, pag. 31).

Per concludere il ciclo di artisti della scuola giottesca che fecero uso del giallo di piombo e stagno è da menzionare un altro allievo del maestro: Taddeo Gaddi. Il composto $PbSnO_3$ è stato identificato nel *San Francesco si offre al sultano per la prova del fuoco*, della Baayerische Staasgemäldesammlungen di Monaco, inv n° 10677 eseguito nella seconda metà

del XIV secolo (Kühn H., 1993, pag. 99). Nessuna tipologia di *giallolino*, invece, è stata identificata nella decorazione parietale raffigurante le *Storie della Vergine* nella Cappella Baroncelli della Basilica di Santa Croce a Firenze eseguita tra 1318-1328.

Agli ultimi decenni del secolo, infine, risalgono i dipinti realizzati da alcuni artisti appartenenti alla tradizione europea (si veda tabella 1 in allegato 2) e citati da Hermann Kühn, Elisabeth Martin e Alain Duval nei loro contributi allo studio dei gialli di piombo e stagno (Kühn H., 1993; Martin E. e Duval A.R., 1990). Il rinvenimento di Pb_2SnO_4 e $PbSnO_3$ in opere non italiane mette in evidenza che la diffusione di tali pigmenti nel XIV secolo, avvenne anche al di fuori del nostro territorio fors'anche grazie allo sviluppo di rapporti e scambi di artisti nelle corti.

La presenza del *giallolino* sui manufatti policromi del XIV secolo testimonia come il pigmento (giallo di piombo e stagno tipo I e II) cominci a comparire sulla tavolozza di alcuni artisti, sebbene prettamente legati alla cerchia di Giotto e legati alla tradizione Toscana, per la realizzazione di dipinti murali e su tavola.

A partire dal XV secolo, il numero di dipinti nei quali i pigmenti in esame sono stati identificati comincia ad aumentare, dimostrando una certa diffusione del pigmento in tutte le tecniche.

Tra i dipinti murali, uno dei primi esempi di impiego del *giallolino* nel XV secolo è rappresentato dalle pitture di Palazzo dei Trinci a Foligno, attribuiti a Gentile da Fabriano ed alcuni suoi collaboratori, grazie alla testimonianza di due documenti datati 1411 e 1412 secolo¹⁴⁵. Le decorazioni interessano diversi luoghi del palazzo ed in particolare la Loggia, la *Camera rosarum*, la *Sala Imperatorum*, la galleria di *Prodi* ed infine, il corridoio che unisce il palazzo alle canoniche del duomo.

Il *giallolino*, nella forma chimica di stannato di piombo, è stato identificato nelle campiture verdi della vegetazione (figura 47) e di alcuni abiti applicato in miscela con malachite.

¹⁴⁵ I documenti sono menzionati in un taccuino redatto tra 1770-1780 probabilmente da un erudito locale, Antonio Prospero. Si tratta di due ricevute di pagamento che Gentile da Fabriano rilascia per l'esecuzione di alcuni dipinti. Nel primo documento si cita Ugolino Trinci, nel secondo vengono specificati anche i nomi di alcuni collaboratori che parteciparono alla decorazione delle sale del Palazzo. In particolare si fa riferimento a *magistro Jacobo de Venetia*, *m. Paulo Nocchi de Fulgineo*, *m. Francisco Iamboni de Bononie*, *Battista de Dominico de Padua* (cfr. Benazzi G., 2010, pag. 215).



Figura 47: Loggia di Romolo e Remo, particolare, Gentile da Fabriano, Palazzo dei Trinci, Foligno. Immagine tratta dal web.

Il pigmento giallo è altresì sfruttato per la definire alcuni particolari decorativi quali: finiture di pilastri, damascatura degli spalloni e decorazioni dei tessuti ad imitazione dell'oro (Benazzi G., 2010; Felicetti P., Bruni B., 2010). La particolare predisposizione per i particolari, i dettagli e gli ornamenti preziosi, giunge a Gentile da Fabriano dalla tradizione boema e renana che ebbe modo di apprezzare durante il soggiorno a Venezia, luogo nel quale era stato chiamato per la decorazione della Sala del Maggior Consiglio del Palazzo ducale. Nella città lagunare, che lasciò nel 1410, ebbe modo di conoscere il giovane Pisanello¹⁴⁶, intessere con lui rapporti personali, ma anche di reciproca collaborazione e scambio di informazioni tecniche.

Dall'analisi dei dati di letteratura esaminati nell'ambito del presente studio sembra che Pisanello abbia impiegato il giallo di piombo e stagno nell'*Annunciazione* del Monumento Brenzoni (Bensi P., 1990), un dipinto murale datato 1424-1426, tutt'ora conservato presso la chiesa di San Fermo Maggiore a Verona. Stilisticamente la raffigurazione pittorica risente molto dello stile di Gentile da Fabriano e forse, l'innovazione tecnica dell'impiego di questo pigmento, può essere fatto risalire proprio all'amico marchigiano.

¹⁴⁶ chiamato a Venezia per la continuazione dell'operato presso la Sala del Maggior Consiglio del palazzo ducale iniziato da Gentile da Fabriano



Figura 48: Banchetto di nozze particolare della cappella di Teodolinda, Franceschini Zavattari e figli, Duomo di Monza. Immagine tratta da Fiorin E., Vigato P. A., 2007

Rimanendo nell'ambito dei dipinti murali, ma spostandoci dal Veneto alla Lombardia, i gialli di piombo e stagno sono documentati nelle decorazioni pittoriche della Cappella di Teodolinda della Cattedrale di Monza (figura 48) eseguite tra 1444 e 1446 da Franceschino Zavattari ed i figli Gregorio e Giovanni. Il complesso sistema decorativo comprende ben quarantacinque riquadri in cui sono raffigurate le scene della Vita della principessa bavarese (Fiorin E., Vigato P. A., 2007, pag 13).

Il giallo di piombo e stagno tipo I, identificato mediante analisi elementale applicando la tecnica SEM-EDS, è stato identificato esclusivamente in corrispondenza di campiture verdi. In particolare è stato rilevato nel mantello della Vergine della scena con *Teodolinda viene confermata regina dei Longobardi e ottiene di scegliere il secondo marito. La sua scelta cade su Agilulfo, duca di Torino*. Il pigmento, emulsionato con uovo e miscelato a resinato di rame ed ocra costituisce uno strato al di sotto della pellicola pittorica più superficiale, applicata a colla, e realizzata mediante terra verde e radi grani di *giallolino*. Tracce dello stesso pigmento sono state identificate nella missione per la foglia di stagno dell'armatura di un soldato della scena 44, *Un eremita predice all'imperatore che non riuscirà a sconfiggere Longobardi*. Lo strato di preparazione alla foglia metallica risulta costituita da giallo di piombo e stagno, biacca, litargirio, minio, bianco d'ossa ed ocra gialla (Fiorin E., Vigato P. A., 2007, pag 13). Trattenendoci ancora in Italia settentrionale, tra 1468 e 1472 si datano i dipinti murali della Cappella del Priorato S. Orso di Aosta attribuiti ad un anonimo maestro che da essa prende il nome. La cappella dedicata a S. Giorgio, vede raffigurate nella parte centrale delle pareti alcune scene che ne narrano la vita; nella parte inferiore dei muri, invece, compaiono decorazioni ad imitazione di tappezzerie damascate. L'impiego di gialli di piombo e stagno, ed in particolare di Pb_2SnO_4 , riconosciuto mediante spettroscopia Raman portatile, è stato identificato nella veste della principessa della scena di *San Giorgio e il drago* (figura 49) in miscela con cinabro, biacca, massicot e minio (Peraldi et al., 2003). Nello stesso scenario il pigmento è stato impiegato nel verde del prato ed in alcuni particolari della veste della Principessa in miscela con biacca (Peraldi et al., 2003).



Figura 49: *San Giorgio e il drago*, particolare, *Storie di Teodolinda*, Maestro del priorato, Cappella del Priorato, Aosta

Sempre nei verdi, il *giallolino* è stato riscontrato nella scena di *S. Giorgio e il drago* per la realizzazione delle campiture della veste della Vergine insieme a ematite e biacca, addizionati in diverse quantità per raggiungere la sfumatura desiderata. Infine, il verde della veste della Vergine della porzione raffigurante la *Vergine e i Santi con S. Giorgio de Challant*, è stato ottenuto mediante aggiunta di *giallolino* (Peraldi et al., 2003).

Il rinvenimento del pigmento a base di piombo e stagno nel *Trionfo della Morte* della Galleria regionale di Palazzo Abatellis a Palermo (1446), eseguito da un anonimo maestro meglio conosciuto con l'appellativo derivante dal soggetto della decorazione, mostra che il giallo di piombo e stagno fu impiegato anche in Italia meridionale (Bensi P., 1990). Si tratta di un caso isolato di impiego su dipinti murali, ma come verrà discusso in seguito, probabilmente l'impiego del pigmento derivava da una tradizione esterna alla realtà siciliana.

Nella stessa tecnica durante il XV secolo, come mostrato nelle tabelle in allegato 2, sono noti esempi di impiego del *giallolino* a Praga, in Germania ed in Sassonia. Le ragioni dell'impiego del pigmento in diverse regioni d'Europa è da ricondursi alla vivacità culturale delle corti nelle quali gli artisti si spostavano innescando un inevitabile processo di interscambio di tecniche e materiali nuovi.

La diffusione dei pigmenti gialli in esame nel XV secolo è dimostrata dall'incrementarsi dei casi studio in cui la letteratura di riferimento ci riferisce di un loro impiego principalmente nei dipinti realizzati su tavola a tempera o ad olio.

Le produzioni artistiche dei primi anni del secolo sono caratterizzate dall'attenzione ai dettagli decorativi oltre che all'impiego di colori brillanti (Gordon D. et al., 2002), per la realizzazione dei quali il *giallolino* poteva offrire un valido supporto.

In questo contesto si colloca la *Madonna dell'Umiltà* (1420 circa, figura 50) di Masolino da Panicale, conservata presso la Bayerische Staasgemäldesammlungen di Monaco. L'opera, annoverata tra i primi dipinti noti di Masolino, risente della produzione artistica di Giotto e dei suoi collaboratori più dotati. Hermann Kühn ci dà notizia della presenza di un giallo di piombo e stagno nella tavolozza impiegata da Masolino per la realizzazione del dipinto (Kühn H., 1993).

Ad uno stesso inquadramento storico è possibile far risalire la contemporanea Pala Fiesole realizzata entro i primi vent'anni del XIV secolo da Beato Angelico

(Gordon D. et al., 2002). Il dipinto, eseguito per i frati di San Domenico della città toscana, raffigura la *Madonna in Trono con Angeli e Santi* (figura 51), è tutt'ora conservato presso S. Domenico a Fiesole. L'impianto compositivo originale prevedeva una predella comprendente cinque pannelli con la raffigurazione di *Cristo risorto adorato da santi, profeti e membri dell'Ordine domenicano*, attualmente conservate presso la National Gallery di Londra. Uno studio dei materiali costitutivi della predella ha permesso di individuare la presenza del giallo di piombo e stagno tipo II¹⁴⁷: nelle pennellate con le quali realizza i capelli; nei verdi opachi dei panneggi in miscela con azzurrite; ed infine, nei drappaggi aranciati applicando ocra gialla su un sottostante strato a base di giallo di piombo e stagno.



Figura 50: *Madonna dell'Umiltà*, Masolino da Panicale, circa 1420, Bayerische Staasgemäldesammlungen, Monaco (inv n° WAF 264) Immagine tratta dal web

¹⁴⁷ Il pigmento è stato identificato mediante analisi SEM-EDS e XRD (Gordon D. et al., 2002)



Figura 51: *La Vergine Maria con gli apostoli ed altri Santi*, pannello della predella della Pala di Fiesole, Beato Angelico, circa 1420 (NG 663.2). Immagine tratta da Gordon D. et al., 2002

L'analisi degli studi scientifici presenti in bibliografia, consente di riconoscere la presenza dei gialli di piombo e stagno in buona parte delle tavolozze che Beato Angelico costruisce per la realizzazione delle sue opere. Come possibile osservare dalle tabelle in allegato 2, l'artista utilizza prevalentemente il *giallolino* nei verdi delle vesti e delle verdure, oltre che per la realizzazione di alcuni particolari decorativi.

Nella *Pala di San Marco* del Museo Nazionale di San Marco a Firenze, il nostro giallo è invece impiegato, in miscela con terra d'ombra, per rendere l'effetto verdastro delle ombre nella tonaca di San Domenico e per l'incarnato del Beato Vincenzo Ferrer (Acidini Luchinat C., Scudieri M., 2008, pag.82).

Tra il 1437 ed il 1444 Stefano di Giovanni, detto il Sassetta, realizza un monumentale polittico per la Chiesa di S. Francesco a Sansepolcro che originariamente doveva essere costituito da oltre cinquanta pezzi tutti completamente dipinti. Uno smembramento attuato nel corso del XVI secolo ne ha causato una dispersione, con la conseguente disseminazione delle parti presso numerosi musei internazionali¹⁴⁸ (Wyld M., Plesters J., 1977; AAVV, 2009; Billinge R., 2009).

¹⁴⁸ L'originale assetto della Pala di San Sepolcro doveva prevedere una pala d'altare raffigurante nel fronte: la *Vergine con Bambino*, ora al Louvre, che doveva occupare una posizione centrale; al lato sinistro si trovavano *Beato Raniero Rasini* e *S. Giovanni Battista* entrambi facenti capo alla Collezione Berenson di Settignano; a destra erano collocate le tavole con *S. Antonio da Padova* e *S. Giovanni Evangelista* entrambi al Louvre. In corrispondenza del retro era raffigurato *S. Francesco in gloria*, oggi alla Collezione Berenson di Settignano, circondato da 8 pannelli con le Storie della Vita del Santo. Di essi sette sono conservate alla National Gallery of Art di Londra ed una, *Il matrimonio mistico di S. Francesco*, si trova presso il Musée Condée a Chantilly. Probabilmente questi pannelli erano sormontati da pinnacoli dipinti e inframmezzati da colonnine. A completare l'assetto del dipinto erano una predella in cui venivano raffigurate, nel fronte, le *Storie della Vita di Cristo* (di cui ne sopravvivono solo tre e sono conservate a Louvre e a Berlino) e le figure di ventisei santi e beati disposti intorno. Il retro della predella conteneva pannelli con le *Scene della vita di Beato Raniero Rasini* di cui ne

Uno studio scientifico presentato da Rachel Billinge nel 2009 ci rende noto l'impiego del giallo di piombo e stagno tipo I¹⁴⁹ in alcune (figura 52) delle sette tavole raffiguranti scene della Vita di San Francesco, provenienti dalla Pala di San Sepolcro e conservate alla National Gallery of Art di Londra (Billinge R., 2009).

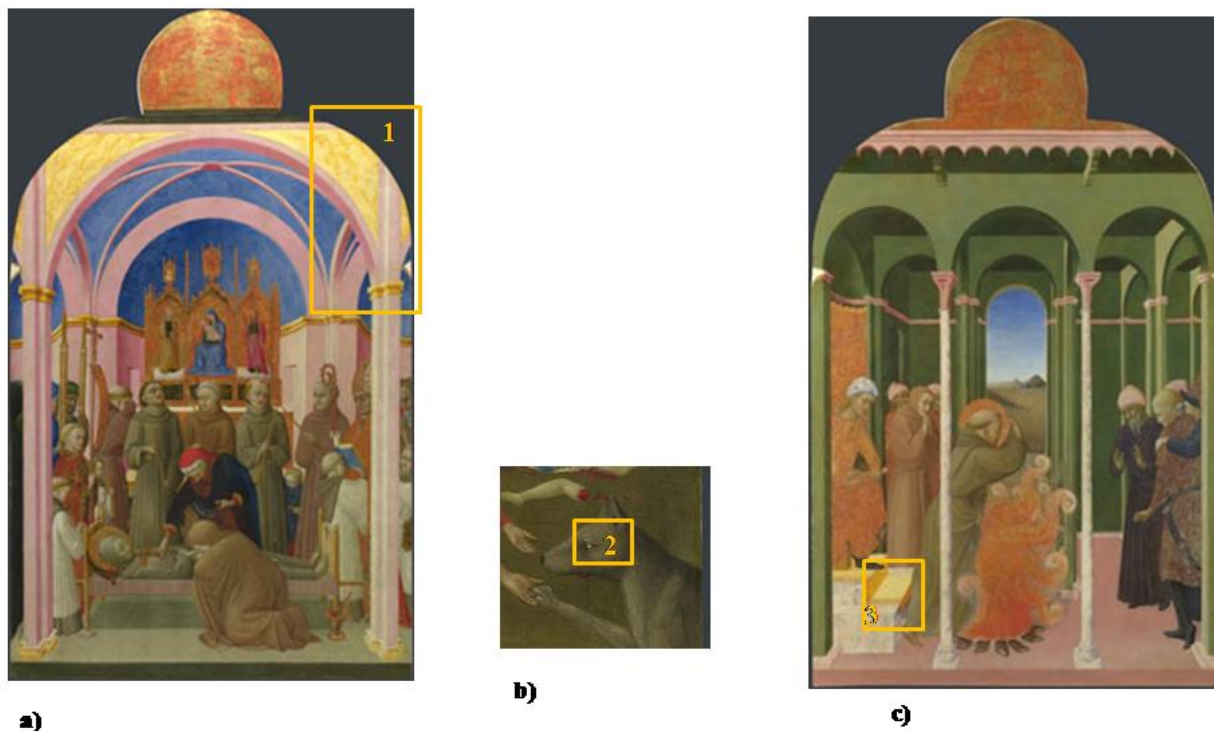


Figura 52: pannelli dalla Pala di San Sepolcro su cui è stato individuato il giallo di piombo e stagno a) *La morte di San Francesco*, NG4763, b) *Il lupo di Gubbio*, NG4762; c) *San Francesco davanti al Sultano*, NG4761, Sassetta, 1437-44, National Gallery of Art, Londra. Immagini tratte da Billinge R., 2009

Come mostrato in figura 52 il composto $PbSnO_3$ è stato utilizzato per rendere la cromia gialla brillante delle finiture della struttura architettonica de *La morte di San Francesco* (figura 52a), degli occhi del lupo nella scena *Il lupo di Gubbio* (figura 52b) ed infine nel tappeto adagiato sulle scale nel *San Francesco davanti al Sultano* (figura 52c). Elisabeth Martin e Alain Duval, confermano la presenza della stessa tipologia di pigmento sul pannello del Louvre raffigurante *Beato Raniero Rasini libera i poveri dalla prigione* e proveniente dal retro della predella con le storie della vita del beato (Martin E. e Duval A.R., 1990)

Il pittore senese esprime nel monumentale impianto compositivo della Pala di San Sepolcro uno stile eclettico che, nelle varie scene raffigurate, riesce a trovare il giusto accordo tra le produzioni degli artisti coevi e di quelli appartenenti al gotico trecentesco. In particolare l'assetto compositivo si desume dalle pale legate alla tradizione senese (Duccio di Boninsegna e i fratelli Lorenzetti) e fiorentina (Lorenzo Monaco) mentre in alcuni panneggi si riconosce

sopravvivono solo tre esemplari di cui due conservati presso il museo del Louvre a Parigi ed una presso la Gemäldegalerie Staatliche Museen di Berlino (AAVV., 2009; Billinge R., 2009).

¹⁴⁹ Il composto $PbSnO_3$ è stato identificato mediante analisi XRD (Billinge R., 2009).

lo stile di Jacopo della Quercia. In tutti i casi si osserva l'attenzione per gli effetti luministici, concessi mediante riflessi di luce immersi in penombra secondo lo stile di Gentile da Fabriano (Christiansen K., 2009, pp. 27-30). Nell'impostazione dei paesaggi, la Pala San Sepolcro risente molto di quella visione prospettica impostata da Paolo Uccello (Brandi C., 2006, pag. 107). Attraverso la prospettiva i due artisti intendono contestualizzare in un ambiente realistico le scene rappresentate non dimenticando però i rimandi alle evasioni fantastiche di stampo gotico.

Questo concetto è ben espresso dalla *Battaglia di San Romano* (figura 53), dipinto su tavola realizzato da Paolo Uccello nel 1440, costituito da tre pannelli conservati a Firenze, Parigi e Londra¹⁵⁰. L'impianto compositivo mostra come la prospettiva non è fornita mediante calcoli matematici come propagandato da Leon Battista Alberti ma è espressa mediante il colore.

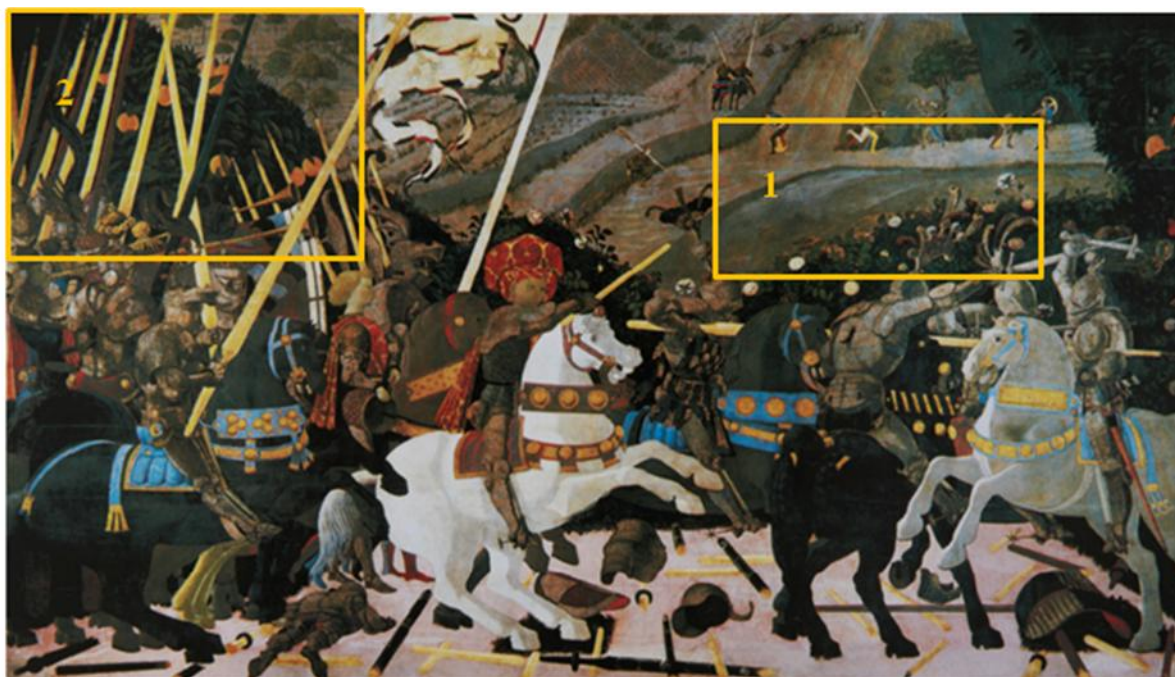


Figura 53: Niccolò Maurizi da Tolentino alla Battaglia di San Romano, Battaglia di San Romano, Paolo Uccello, 1440, National Gallery of Art, Londra, NG 583. Immagine tratta da Roy A., Gordon D., 2001

Attraverso lo studio dei materiali impiegati in quest'opera è possibile definire come, mediante la loro manipolazione, l'artista riesce a fornire tridimensionalità ad alcuni particolari. Per esempio sulle armature dei personaggi concentrati nell'angolo a destra, applica con le dita uno

¹⁵⁰ Si tratta di *La battaglia di San Romano*, Galleria degli Uffizi, Firenze; *Michelotto da Cotignola* nella battaglia, Museo del Louvre, Parigi; *Niccolò Maurizi da Tolentino alla Battaglia di San Romano*, National Gallery, Londra.

strato scuro sulla foglia d'argento¹⁵¹ riuscendo ad ottenere il senso di profondità (Roy A., Gordon D., 2001).

L'inserimento del giallo di piombo e stagno tipo I¹⁵² nella tavolozza impiegata per questo dipinto si configura nell'attenzione che l'artista rivolge ai materiali. In particolare, il pigmento è impiegato per la realizzazione dei verdi del prato e delle foglie, ma anche per il giallo delle lance. Nel primo caso Paolo Uccello applica verderame e *giallolino*, mescolati in proporzioni differenti a seconda della tonalità più o meno brillante che si voleva ottenere, su uno strato di nero carbone (Roy A., Gordon D., 2001).

Proseguendo l'analisi degli artisti che fecero utilizzo dei gialli di piombo e stagno giungiamo nella seconda metà del XV secolo, periodo in cui i pigmenti in analisi sono stati ritrovati su manufatti policromi realizzati da esponenti dell'arte toscana e lombarda.

Nel caso di Firenze il giallo di piombo e stagno¹⁵³ sembra essere stato utilizzato da Andrea del Verrocchio per la realizzazione degli effetti di luce sulle dorature ottenute mediante oro musivo¹⁵⁴ su due dipinti conservati alla National Gallery di Londra: *Madonna con Bambino e due Santi*, (1467-69), NG2508, e *Madonna con Bambino e due Santi* (1476-79), NG296 (Dunkerton J., Syson L., 2010; Dunkerton J., 2011).

Il Verrocchio ricopre un ruolo di importanza fondamentale in questa fase poiché, a partire dagli anni 70 del 1400, presso la sua bottega militarono molti tra gli artisti più dotati dell'arte italiana tra cui Sandro Botticelli¹⁵⁵, Domenico e David Ghirlandaio (Dunkerton J., 2011) ma anche Leonardo da Vinci (Bertelli C et al. 1991, pp. 18-20; Nardini B., 2004) e Pietro Perugino (Nardini B., 2004).

Analizzando la letteratura sull'argomento con particolare riguardo ai gialli di piombo e stagno, compaiono alcune testimonianze circa l'introduzione dei pigmenti in esame sulla tavolozza di Sandro Botticelli. Le opere in cui il *giallolino* è stato ritrovato sono *Madonna con Bambino e San Giovannino*, un dipinto su tavola tonda, realizzato tra 1480 e 1485 circa e conservato presso i Musei Civici di Palazzo Farnese a Piacenza (figura 54). Il composto Pb_2SnO_4 è stato impiegato per la realizzazione dei verdi del prato su cui è inginocchiata la Vergine e per le foglie nel cespuglio di rose sul lato sinistro del dipinto. Per ottenere la

¹⁵¹ La procedura è stata desunta in seguito al rinvenimento di numerose impronte digitali sullo strato nero applicato sulla foglia d'argento (Roy A., Gordon D., 2001).

¹⁵² Identificato mediante XRD (Roy A., Gordon D., 2001).

¹⁵³ Le tecniche di indagine applicate non hanno permesso la distinzione tra le tipologie I e II.

¹⁵⁴ Per oro musivo si intende un disolfuro di stagno artificiale (

¹⁵⁵ Sandro Botticelli prima di giungere presso la bottega del Ghirlandaio aveva trascorso qualche anno presso un Filippo Lippi ormai molto maturo. In relazione ai gialli di piombo e stagno anche il Lippi se ne serve sia nei dipinti murali che nelle tavole (Cecchi A., 2008). Si veda la tabella in allegato 2

tonalità desiderata, Botticelli mette a punto una miscela costituita dal nostro giallo tipo I, blu oltremare e malachite (Bersani D., et al., 2008).



Figura 54: *Madonna con Bambino e San Giovannino*, Sandro Botticelli, 1480-1485 circa, Musei Civici di Palazzo Farnese, Piacenza. Immagine tratta da Bersani D., et al., 2008

Il composto Pb_2SnO_4 è stato altresì identificato in altre due opere del Botticelli eseguite intorno al 1500 in miscela con malachite per la realizzazione di campiture verdi. I dipinti in questione sono rappresentati dal *Battesimo ed elezione a Vescovo di San Zenobi* (figura 55) e dai *Tre miracoli di S. Zenobi* (figura 56), entrambi conservati alla National Gallery of art di Londra (Dunkerton J., Roy A., 1996). Nel primo caso il pigmento è impiegato per la veste del Papa (riquadro 1 in figura 55), nel secondo per la veste del povero a destra e nelle ombre in miscela con ocre (riquadro 1 in figura 56).



Figura 55: *Battesimo ed elezione a Vescovo di San Zenobi*, Sandro Botticelli, 1500 circa, National Gallery of Art, Londra, NG3918. Immagine tratta da Dunkerton J., Roy A., 1996



Figura 56: *Tre miracoli di San Zenobio*, Sandro Botticelli, 1500 circa, National Gallery of Art, Londra, NG3919. Immagine tratta da Dunkerton J., Roy A., 1996

L'osservazione dei dipinti citati (figure 55-56) permette di comprendere come la produzione artistica di Botticelli subisce una evoluzione in seguito al suo viaggio a Roma dove si recò chiamato da Papa Eugenio IV per la decorazione di alcuni spazi della Cappella Sistina. Nelle opere della sua maturità, tra cui possono rientrare le raffigurazioni di San Zenobi, Botticelli impiega colori molto brillanti ed inserisce particolari molto realistici (Cecchi A., 2008).

Tra i maggiori artisti del XV secolo che fecero impiego del *giallolino* sono da annoverare anche Domenico Ghirlandaio e suo fratello David.

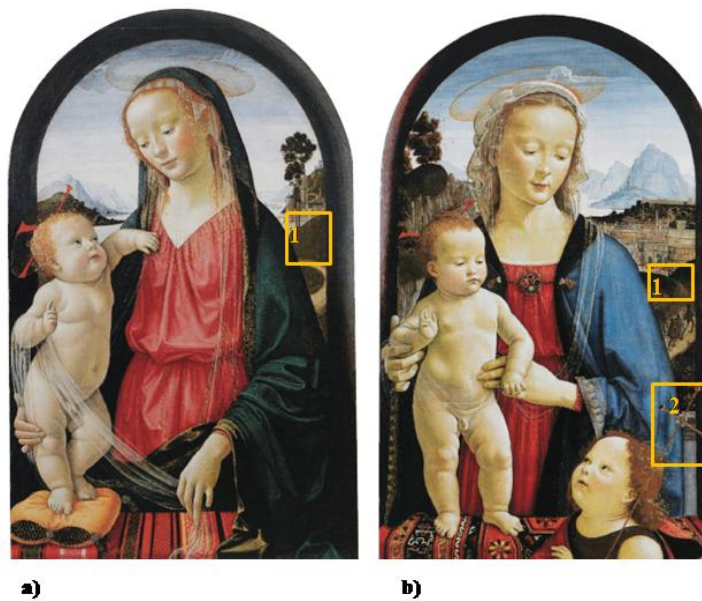


Figura 57: a) *Vergine e Bambino*, Domenico Ghirlandaio, 1480 circa, National Gallery of Art, Londra, NG3937; *Vergine e Bambino*, David Ghirlandaio, 1480 circa, National Gallery of Art, Londra, NG2502 Immagine tratta da Dunkerton J., Roy A., 1998

Il giallo di piombo e stagno tipo I sembra essere stato utilizzato nelle coeve rappresentazioni della *Vergine con Bambino* (figura 57) eseguite dai due fratelli Ghirlandaio. Il pigmento è



Figura 58: *Madonna Manchester*, Michelangelo, 1497 circa, National Gallery of Art, Londra, NG809. Immagine tratta da Dunkerton J., Roy A., 1996

stato essenzialmente impiegato da entrambi per la decorazione dei verdi del paesaggio in miscela con malachite; solo David lo addiziona ad ocra gialla e nero vegetale per rendere la cromia della croce che reca in mano S. Giovanni (Dunkerton J., Roy A., 1998).

Negli anni 80-90 del XV secolo i Ghirlandaio furono coinvolti in numerosi ed importanti lavori che fecero accrescere il numero dei loro collaboratori ed apprendisti tra cui sembra essere contemplato anche un giovane Michelangelo (Dunkerton J., Roy A., 1996; Nardini B., 2000). La lettura dei dati di letteratura lascia intendere che

l'artista abbia impiegato il giallo di piombo e stagno tipo I per la realizzazione della *Madonna Manchester*, eseguita nel

1497. Il composto Pb_2SnO_4 è stato utilizzato per la realizzazione del verde del prato in miscela con verderame (riquadro 1 in figura 58) e puro per la veste dell'Angelo in secondo piano (riquadro 2 in figura 58) (Dunkerton J., Roy A., 1996). Michelangelo farà utilizzo del *giallolino* nella decorazione del *Giudizio Universale* della Cappella Sistina (1537-41), opera della piena maturità dell'artista (Mancinelli F. et al., 2002, Mancosu C., 2011). Sembra invece che per le decorazioni della volta, eseguite qualche anno prima (1508-12), tra i pigmenti gialli della tavolozza di Michelangelo erano presenti solo ocre (Mancinelli F. et al., 2002, Mancosu C., 2011).

Per completare la carrellata del ciclo di artisti che si formarono nella bottega del Verrocchio e fecero uso dei gialli di piombo e stagno non si può non citare Leonardo. L'artista nativo di Vinci vive la sua infanzia e prima giovinezza in Toscana. A partire dal 1452 prende parte al gruppo di apprendisti del maestro fiorentino dedicandosi, oltre che alle mansioni di routine, anche allo studio ed alla riproduzione dei dipinti murali di Giotto presso Santa Croce (Nardini B., 2012, pp. 21-23). Nel 1482 Leonardo si trasferisce a Milano alla corte di Ludovico Sforza che lo aveva benevolmente accolto in seguito all'invio di una lettera di presentazione che lo stesso artista gli aveva inviato (Nardini B., 2012, pag. 53). L'anno successivo a Leonardo viene commissionata dalla Confraternita dell'Immacolata Concezione di S. Francesco Grande, la realizzazione di una pala raffigurante la Madonna con Bambino, Dio Padre e due profeti. L'artista diede vita nel 1483 alla prima versione della *Vergine delle Rocce* attualmente esposta

presso il Museo del Louvre a Parigi. Un contenzioso con i committenti costrinse Leonardo a realizzarne una seconda versione ,oggi conservata presso la National Gallery of Art di Londra (figura 59) (Keith L.,et al., 2011), che verosimilmente fu messa in opera in due fasi (tra 1499 e 1508¹⁵⁶). Lo studio dei materiali utilizzati dall'artista nella versione londinese ha consentito di appurare l'impiego del giallo di piombo e stagno insieme a biacca in un secondo strato di imprimitura¹⁵⁷ applicata direttamente sulla sottostante che, invece, risulta costituita da carbonato basico di piombo e nero carbone.

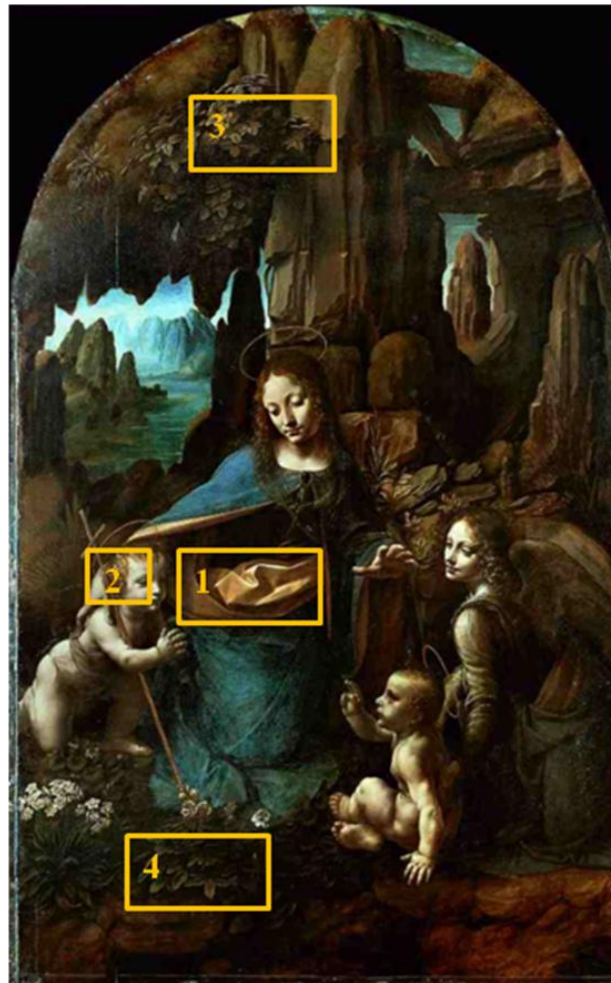


Figura 59: *Vergine delle Rocce*, Leonardo da Vinci, circa 1499-1506, National Gallery, Londra (NG1093)

Il giallo di piombo e stagno è utilizzato da Leonardo anche per la realizzazione di alcuni particolari del dipinto. Il pigmento, addizionato a piccoli quantitativi di biacca e ocre, è applicato mediante pennellate a corpo su uno strato grigio (a base di terre brune, gialle e

¹⁵⁶ Si parla di due fasi poiché tra 1503 e 1506, a seguito della caduta del ducato sforzesco, Leonardo dopo essersi rifugiato a Mantova e Ferrara ritorna a Firenze.

¹⁵⁷ La seconda imprimitura aveva un tono bruno poiché doveva concorrere alla copertura di un disegno preparatorio di un assetto compositivo differente che Leonardo intendeva obliterare (Keith L.,et al., 2011).

esigui quantitativi di nero), ne fa altresì utilizzo per rendere l'effetto dorato del drappo che avvolge la vita della Vergine (riquadro 1, figura 59). Il giallo di piombo e stagno è stato adoperato per le parti chiare dei capelli di San Giovanni (riquadro 2, figura 59) e per la finitura delle foglie (riquadri 3-4, figura 59) (Martin E., Duval A.R., 1990; Keith L., et al., 2011).

Dati di letteratura attestano che Leonardo inserì il giallo di piombo e stagno nella tavolozza impiegata per la realizzazione di dipinti murali ed in particolare del *Cenacolo*, 1494-1495 conservato nel Refettorio di Santa Maria delle Grazie, Milano (Bensi P., 1990).

La figura di Leonardo e le opere ad egli attribuite, costituiscono un punto focale nell'arte del XV secolo. L'artista è infatti il maggiore esponente di una corrente che pone l'attenzione alla riproduzione della realtà nelle raffigurazioni pittoriche mediante l'osservazione diretta e lo studio scientifico e razionale delle leggi e dei principi che regolano la natura (Ball P., 2001, pp. 166-167). Sin da adolescente si dedica allo studio della vegetazione, delle rocce, delle acque, cercando di carpirne i processi che tenta di restituire applicandovi le leggi della geometria (Nardini B., 2004; pp. 15-16; Capra F., 2012). Con il procedere degli anni e della maturità la sua attenzione si rivolge allo studio delle figure umane. Il suo principale obiettivo di artista è quello di esprimere in pittura qualsiasi forma naturale così come essa appare, pur non allontanandosi da una visione prettamente razionale. Le opere di Leonardo si caratterizzano, inoltre, per una resa cromatica basata su toni neutri evitando gli intensi contrasti che potevano confondere l'occhio dello spettatore. L'artista utilizza per i suoi dipinti un'illuminazione attenuata, concessa mediante la messa a punto della tecnica dello *sfumato* (Ball P., 2001, pp. 168-170) grazie alla quale i colori tendono a fondersi in ombre cupe.

Con il viaggio di Leonardo a Milano anche la nostra descrizione si sposta in Lombardia per la dissertazione circa l'impiego dei gialli di piombo e stagno da parte di artisti che operavano nella regione. Fino al 1499, anno della caduta del ducato sforzesco, Milano rappresentava un fervente centro culturale frequentato da artisti, poeti e dotti provenienti da diversi luoghi geografici che contribuirono alla diffusione di diverse modalità di espressione artistica.

Nella Milano della fine del XV secolo molti artisti seguono lo stile di Leonardo o comunque lo prendono da esempio per rielaborarne i punti salienti sulla base dell'individuale creatività o del *modus operandi* di altri artisti che transitarono nel capoluogo lombardo.

Ambrogio de Predis ed un altro artista della bottega del maestro, probabilmente Francesco Napolitano, furono coinvolti nella commissione della *Vergine delle Rocce* per la realizzazione delle due tavole raffiguranti Angeli che con tutta probabilità rappresentavano il *pendant* dell'opera del maestro (Billinge R., et al., 2011).

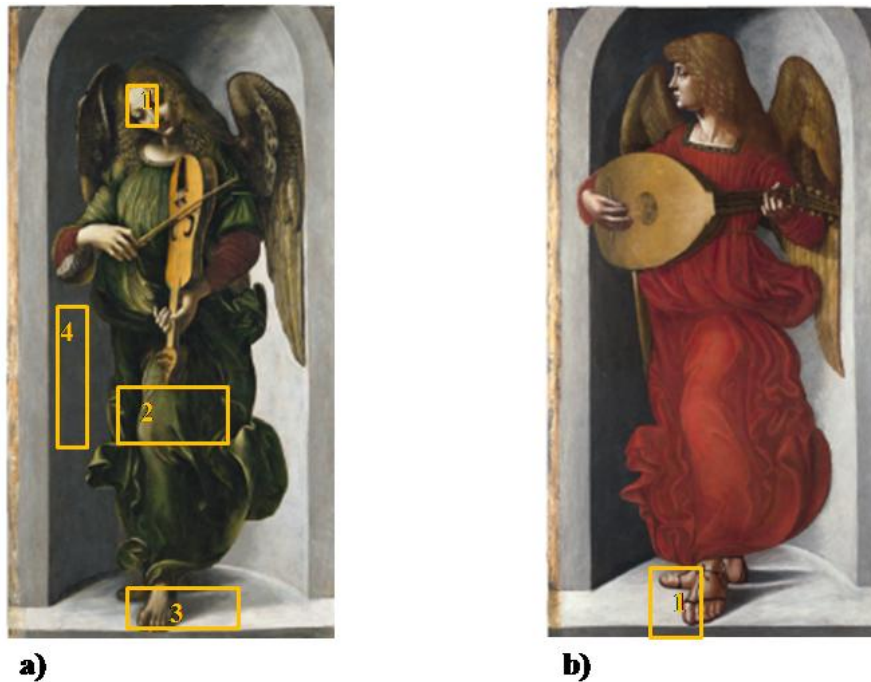


Figura 60: a) *Angelo con veste verde e violino*, Bottega di Leonardo da Vinci (Francesco Napoletano?), circa 1490-1491, National Gallery, Londra (NG1661); b) *Angelo con veste rossa e liuto*, Ambrogio de Predis, circa 1490-1495, National Gallery, Londra (NG1662). Immagine tratta da Billinge R., et al., 2011

Il giallo di piombo e stagno è stato impiegato in entrambi i dipinti per la realizzazione dell'imprimitura insieme a biacca e ridotti quantitativi di minio e verderame.

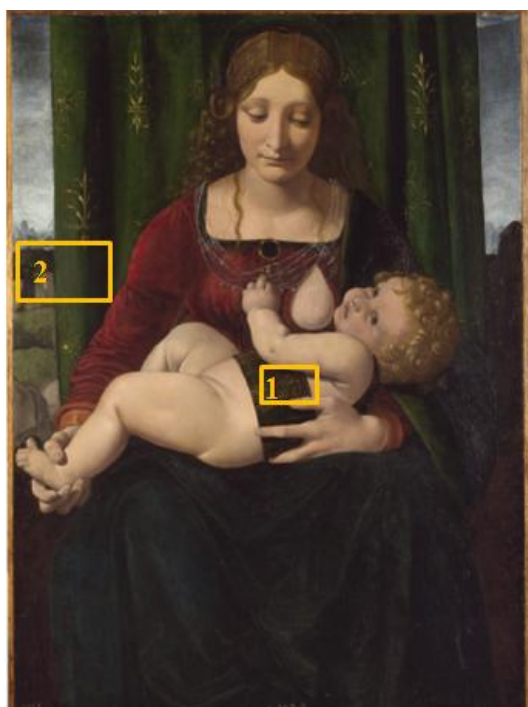
L'artista di scuola leonardesca che realizza l'Angelo con veste verde, adotta il giallo di piombo e stagno mescolato a terre nere e biacca per le ombre del viso e del piede (riquadri 1 e 3, figura 60). Verderame e giallo di piombo e stagno sono presenti nella veste dell'Angelo mentre la stessa miscela, con aggiunta di terre (gialle e nere) ed un pizzico di oltremare, è presente nel fondo della scena (Billinge R., et al., 2011).

Ambrogio de Predis nella decorazione dell'Angelo con veste rossa impiega il giallo di piombo e stagno solo per rendere lo strato color corallo, ottenuto miscelando vermiglione, nero vegetale, terra rossa, bianco di piombo e piccoli quantitativi del nostro pigmento, visibile sotto il piede della figura (Billinge R., et al., 2011).

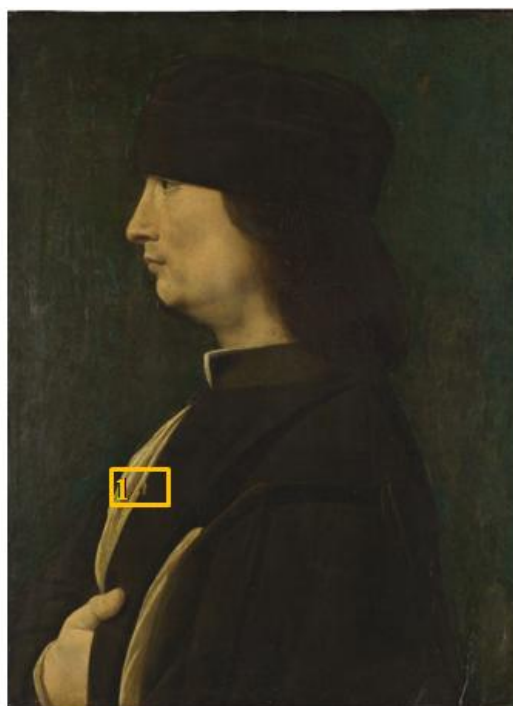
Lo stesso artista si serve del giallo di piombo e stagno per la realizzazione della veste verde nel *Ritratto di donna di profilo*, eseguito tra 1495 e 1491 e conservato alla National Gallery di Londra. La pellicola pittorica è resa mediante realizzazione di una miscela del pigmento giallo, terre, verderame e biacca. Quando si necessitava una tonalità più scura, ad essa si aggiungevano lacca e nero carbone (Billinge R., et al., 2011).

Il pupillo di Leonardo, Giovanni Antonio Beltraffio utilizza il giallo di piombo e stagno nella *Madonna con Bambino*, NG 728, 1493-99 (figura 61a) e nel *Ritratto di un uomo di profilo*

(figura 61b), NG 3916, 1500 circa, entrambi conservati alla National Gallery of Art di Londra.



a)



b)

Figura 61: a) *Madonna con Bambino*, Giovanni Antonio Beltraffio, 1493-1499 circa, National Gallery, Londra (NG3916); b) *Ritratto di un uomo di profilo*, Giovanni Antonio Beltraffio, 1500 circa, National Gallery, Londra (NG 1665)

Nella *Madonna con Bambino* il giallo di piombo e stagno è impiegato nella fascia che cinge la vita del Bambino (riquadro 1, in figura 61a) e nella tenda (riquadro 2, in figura 61a). Per tutti e due i particolari mette a punto una miscela costituita dal nostro pigmento, verderame, nero carbone e ocre gialla (Spring M., et al, 2011).

Nel *Ritratto di un uomo di profilo*, l'artista realizza una pellicola pittorica a base di giallo di piombo e stagno per rendere l'allacciatura gialla della veste (riquadro 1, in figura 61b) del personaggio raffigurato (Spring M., et al, 2011).

Al 1500 risalgono alcuni dipinti di non ben identificati seguaci di Giovanni Antonio Beltraffio (si veda allegato 2) che si servono del giallo di piombo e stagno nelle loro opere per realizzare soprattutto campiture verdi. Nella *Madonna con Bambino*, NG 2496, (figura 62) della National Gallery of Art di Londra negli alberi di fondo l'artista realizza due stesure pittoriche: la prima a base di verderame bianca e giallo di piombo e stagno, la seconda ottenuta dal nostro giallo in miscela con azzurrite allo scopo di rendere le ombre della natura (Spring M., et al, 2011).



Figura 62: *Madonna con Bambino*, seguace di Giovanni Antonio Beltraffio, 1500 circa, National Gallery, Londra (NG 2496) Immagine tratta da Spring M., et al, 2011

Rimanendo tra gli artisti di scuola leonardesca, Marco d'Oggigiorno realizza nella sua giovinezza il *Ritratto di Archinto* (1500 circa), NG 1665 della National Gallery di Londra. Marco usa il giallo di piombo e stagno per realizzare lo strato pittorico di tonalità rosa (nero carbone, biacca, lacca rossa, terre e giallo) sul quale applica pennellate di nero carbone allo scopo di ottenere l'effetto delle ombre. I nostro pigmento è impiegato anche per la realizzazione delle lumeggiature bionde dei capelli stendendo piccole pennellate su uno strato sottostante composto da terre, biacca e piccole quantità di nero carbone (Spring M., et al, 2011).

Alla fine del XV secolo si colloca la produzione artistica di un altro esponente della scuola lombarda, Vincenzo Foppa. La letteratura scientifica che lo riguarda ci rende noto che l'artista impiegò il giallo di piombo e stagno per la realizzazione di alcune campiture dell' *Adorazione dei Magi* (figura X), compiuta tra 1480 e 1490, attualmente conservata alla National Gallery di Londra (NG729).

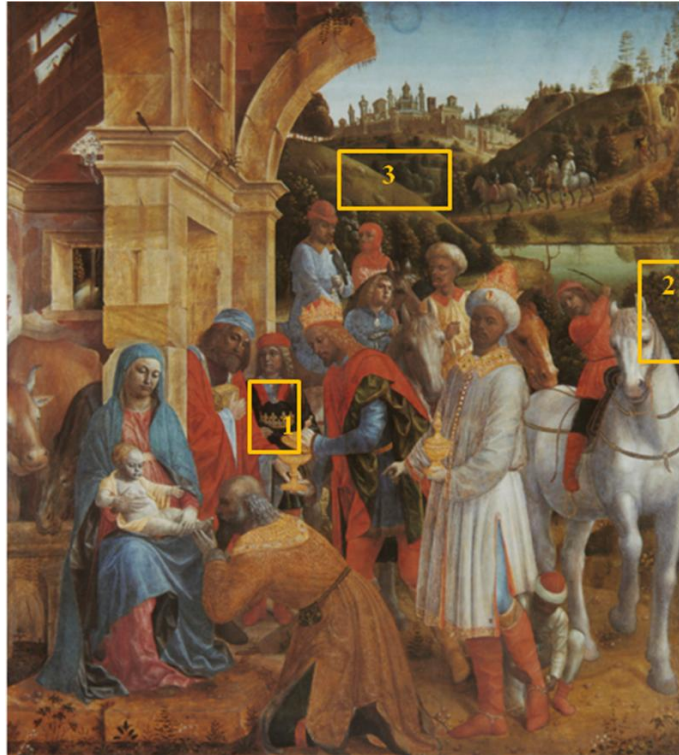


Figura 63: *Adorazione dei Magi*, Vincenzo Foppa, circa 1480-1490, National Gallery, Londra (NG729). Immagine tratta da Dunkerton J., Plazzotta C., 2001

L'impianto compositivo del dipinto riflette lo stile sontuoso dell'artista che evoca il gotico di Jacopo Bellini, allievo di Gentile da Fabriano, che probabilmente ebbe modo di conoscere durante il suo soggiorno a Brescia. Il Foppa impiega il giallo di piombo e stagno, non altrimenti specificato, per fornire l'effetto dorato alla corona (riquadro 1, figura 63), realizzare le decorazioni delle briglie del cavallo (riquadro 2, figura 63), ed infine, in miscela con il verderame per realizzare tonalità più chiara del prato (riquadro 3, figura 63) che costituisce il paesaggio di sfondo (Dunkerton J., Plazzotta C., 2001).

Ultimo tra gli esempi (in relazione ai casi esaminati nel presente lavoro) di impiego del pigmento giallo a base di piombo e stagno nella scuola lombarda, è la Pala Sforzesca (figura 64) realizzata da un anonimo artista, convenzionalmente indicato con lo pseudonimo Maestro della Pala Sforzesca. Il pigmento giallo è impiegato in questo dipinto essenzialmente per realizzare campiture verdi (riquadri 1-6 in figura 64) ottenute da una miscela di *giallolino*, un minerale di rame e biacca. I pigmenti sono miscelati in proporzioni differenti in base alla tonalità desiderata.

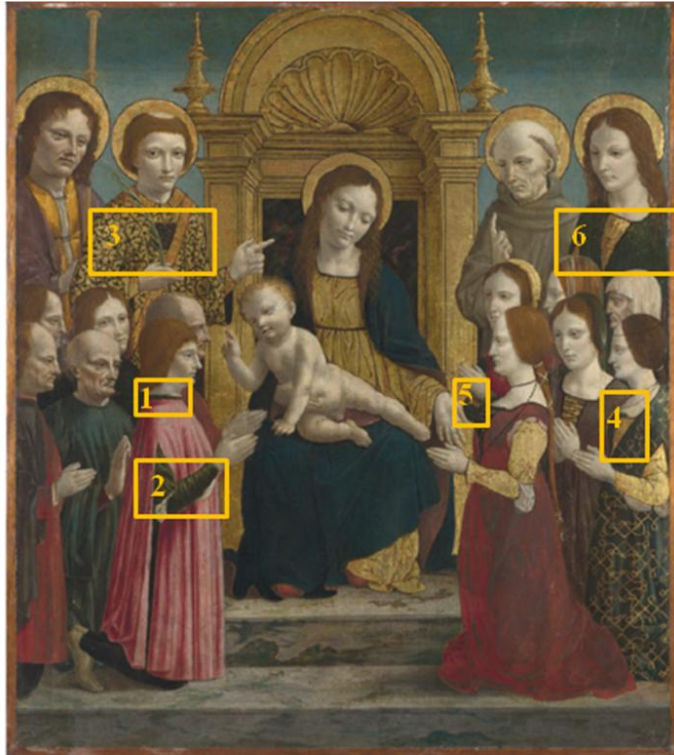


Figura 64: *Madonna con Bambino con quattro Santi e dodici devoti*, Maestro della Pala Sforzesca, circa 1490-1495, National Gallery, Londra (NG4444)

Dall'Italia settentrionale, continuando il nostro viaggio tra i territori italiani nei quali soggiornarono gli artisti che impiegarono i gialli di piombo, stagno ed antimonio, approdiamo nel clima meridionale della metà del XV secolo. È questo il contesto storico in cui si forma la personalità artistica di uno dei maggiori esponenti della tradizione pittorica italiana: Antonello da Messina. Dopo un primo apprendistato nel territorio siciliano tra Messina e Palermo, giunge a Napoli presso la Bottega di Colantonio. Il suo primo maestro recepisce pienamente l'influenza della tradizione fiamminga che gli pervade da Renato d'Angiò, grazie al quale ebbe modo di apprendere la tradizione fiamminga degli artisti provenienti dal Nord che militavano presso la sua corte. A partire dal 1442, giunge a Napoli Alfonso V d'Aragona che incrementò gli scambi culturali ed artistici con la tradizione spagnola oltre che con la nordica (Poldi G., Villa G. C. F., 2006 a, pp. 27-41).

È in questo clima che, nel 1450, giunge a Napoli Antonello da Messina. L'artista, sfruttando la poliedrica vivacità culturale degli artisti alla corte d'Aragona, ne assorbe la tradizione spagnola e fiamminga che rielabora in virtù del suo geniale estro artistico. Contrariamente a quanto affermato da Vasari (Vasari G., 1568, pp. 337-341), con tutta probabilità Antonello non fu mai a bottega da Van Eyck ma ebbe modo di conoscere l'innovazione tecnica della pittura ad olio attraverso le sue opere che in Italia. Questo dato è dimostrato dal fatto che Antonello si dedica alla pittura ad olio in maniera graduale. Inizia dall'applicazione di alcune

velature su uno strato a tempera, come a volerne testare le caratteristiche ed affinare il metodo, per poi dedicarsi completamente nella piena maturità artistica all'esecuzione di dipinti esclusivamente ad olio. Secondo Till-Holger Bouchert (Poldi G., Villa G. C. F., 2006 a, pp. 27-41) nelle opere di Antonello si riconosce una tecnica incerta e variabile, derivante non dalla conoscenza diretta delle tecniche di produzione fiamminga ma da una loro emulazione incentrata sull'osservazione dei dipinti.

A prescindere da quale fosse la fonte, pratica o emulativa, da cui giunge ad Antonello la tecnica ad olio, è a lui che se ne deve la contaminazione in territorio lagunare. Venezia fu l'unica città del nord nella quale Antonello soggiornò per circa un anno (1475-76). La maggior parte della sua vita si svolse nel sud Italia e in particolare a Messina. È proprio dalla sua città natale che probabilmente Antonello arrivò a Venezia. Si ha notizia di una nave nota come *muda de Fiandra* (Poldi G., Villa G. C. F., 2006 a, pp. 17-18), servizio di galee veneziane, che due volte l'anno (una all'andata ed una al ritorno) traghettando verso Londra e Bruges faceva tappa a Messina per i rifornimenti. È molto probabile che fu questo il mezzo che condusse Antonello a Venezia e che, a seguito del suo ritorno in terra sicula, gli consentì di continuare ad avere rapporti con il territorio lagunare dal quale continuava ad avere commissioni.

Nell'ambito di tutta la sua produzione artistica Antonello da Messina fa ampio utilizzo del giallo di piombo e stagno, non altrimenti specificato, per la realizzazione di zone di colore giallo (Poldi G., Villa G. C. F., 2006; Poldi G., Villa G. C. F., 2006 a) ma anche in miscela per rendere degli effetti di luminosità (si vedano tabelle in allegato 2). Lo si trova infatti impiegato per la realizzazione di campiture gialle (corona della *Vergine Leggente*, 1460-62, Collezione Mino Forti, Venezia; giallo della veste degli angeli reggicortina, *Madonna con Bambino*, 1470-75, Galleria degli Uffizi, Firenze), nei verdi (per esempio, verde del paesaggio, *Annunciazione*, 1470-75, Galleria Regionale di Palazzo Bellomo, Siracusa) ma anche nelle lumeggiature di parti azzurre addizionato ad azzurrite (risvolto della manica della *Vergine*, *Madonna con Bambino*, 1470-75, Galleria degli Uffizi, Firenze).

Con l'avanzare della piena maturità artistica il giallo di piombo e stagno è impiegato in tutte le zone dei dipinti in cui si intende concedere luminosità. È questo il caso della *Pala di San Cassiano* (figura 65), 1475-76, conservata presso Kunsthistorisches Museum a Vienna. Nel dipinto il pigmento giallo di piombo e stagno, è stato identificato mediante XRF per rendere le lumeggiature (figura 65 panno del fondo, riquadro 1, trono riquadro 3, pastorale di San Nicola, riquadro 6, capelli di Santa Lucia, riquadro 7) ma anche per fornire colori più chiari (verde chiaro del manto di Santa Lucia, riquadro 2 in figura 65) ed ombre (palline di San

Nicola, riquadro 4-5-2 in figura 65) (Poldi G., Villa G. C. F., 2006; Poldi G., Villa G. C. F., 2006 a).

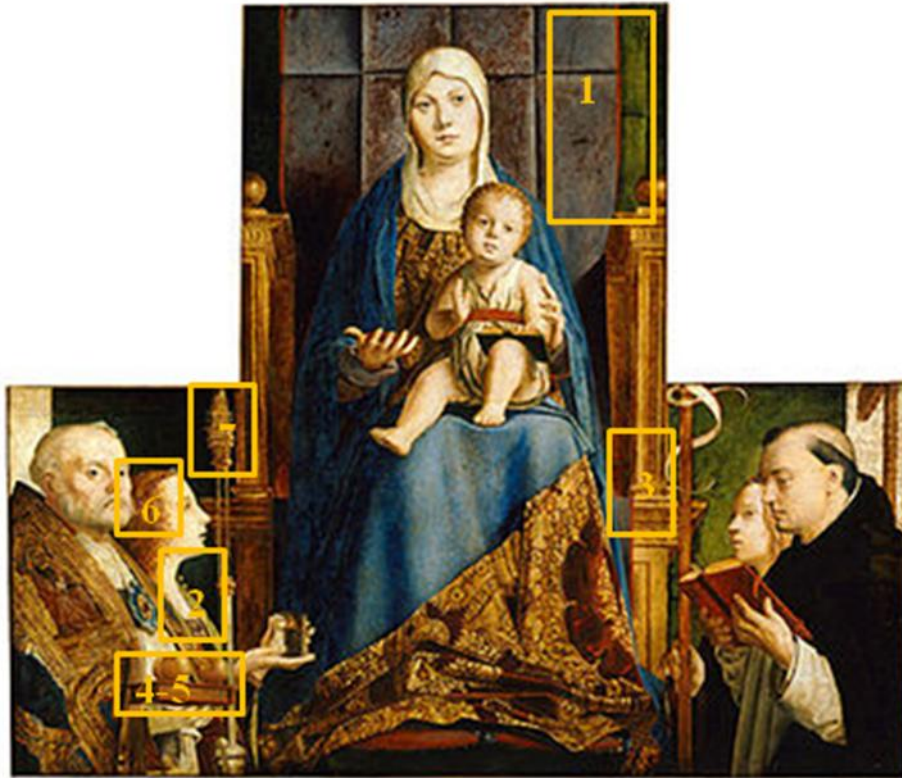


Figura 65: *Pala di San Cassiano*, Antonello da Messina, 1475-76, Kunsthistorisches Museum, Vienna. Immagine tratta da Poldi G., Villa G. C. F., 2006

L'introduzione del *giallolino* nella tavolozza di Antonello da Messina potrebbe essergli derivata dalla tradizione fiamminga. Indagini scientifiche eseguite su numerosi dipinti realizzati dagli artisti esponenti di questa corrente, infatti, ne hanno dimostrato l'impiego per la realizzazione di campiture gialle ma più frequentemente in zone di colore verde miscelato con verdi di rame (verderame e malachite). I fiamminghi adoperano il giallo di piombo e stagno anche addizionato ad azzurrite per dare origine ad un colore verde con il quale dipingono aree distanti nei paesaggi per rendere la profondità e la distanza grazie al tono verde-blu acquisito dalla pellicola pittorica (Billinge R., et al. 1997).

Tuttavia, come accennato sopra, non è certo che Antonello abbia avuto la possibilità di frequentare direttamente le botteghe di artisti fiamminghi e pertanto la conoscenza del giallo di piombo stagno, più diffusa al nord e centro Italia potrebbe essergli pervenuta dal cantiere degli affreschi del *Trionfo della Morte* di Palazzo Abatellis a Palermo realizzati negli anni quaranta del XV secolo. Sembra, infatti, che la produzione artistica abbia visto coinvolti alcuni artisti fiamminghi tra cui Pierre du Billant, patrigno di Van Eyck (Villa G. C. F., 2006

a). Non è da escludersi che un Antonello adolescente possa essere venuto a contatto con la produzione artistica attiva nel cantiere.

Antonello da Messina rappresenta una figura di estrema importanza nella tradizione artistica italiana. Grazie a lui la tecnica della pittura ad olio giunse a Venezia ed inoltre è annoverato tra gli artisti che impostano il proprio stile sul colore rendendo la luce attraverso i volumi. L'attenzione primaria per la resa cromatica delle superfici si ripercuote nella sperimentazione di nuovi materiali più confacenti alla tecnica ad olio. Antonello non trascurò la prospettiva ed i particolari dei dipinti curati nei minimi dettagli.

Lo stile del messinese ebbe numerosi seguaci nella produzione artistica legata a Venezia ed al Veneto.

3.6.1. Il giallolino nel XVI e XVII secolo.

L'analisi dei manufatti identificati nella letteratura di riferimento alla presente ricerca ha consentito di appurare che, a partire dal XV secolo, i gialli di piombo e stagno tipo I e tipo II, sono stati adottati nelle tavolozze di molti artisti.

Addentrando nel secolo successivo (figura 66) si osserva che oltre agli stannati di piombo, vengono introdotte nelle opere d'arte le altre due tipologie di *giallolino* oggi conosciute. A partire dal 1500, infatti, si affacciano sul panorama storico-artistico composti gialli nella cui composizione, oltre al piombo ed allo stagno, si inserisce l'antimonio. I pigmenti che presumono la sua presenza nella struttura cristallina, lo vedono associato al piombo nella forma di antimoniato di piombo, e a stagno e piombo nella forma congiunta di stannato ed antimoniato di piombo.

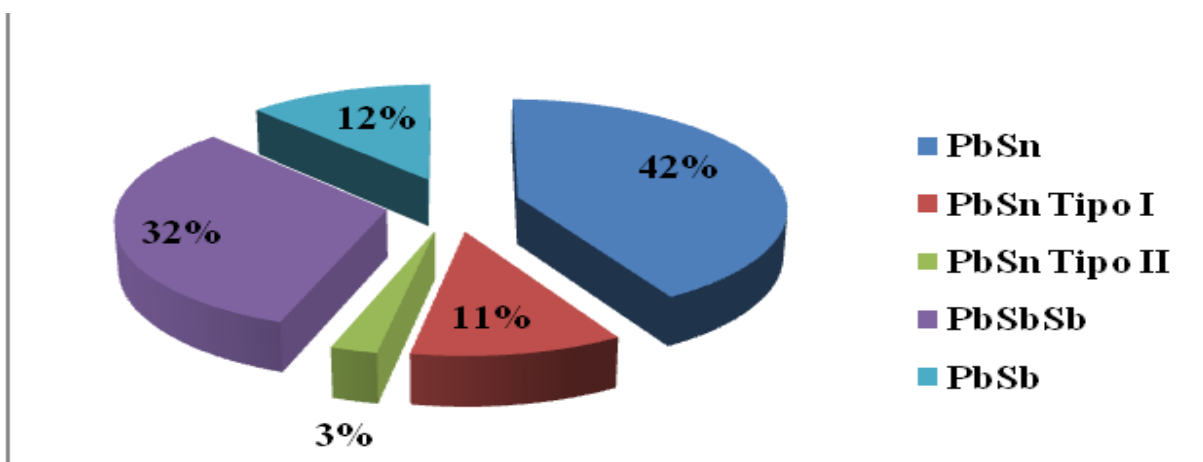


Figura 66: le diverse forme di giallolino nei manufatti di interesse storico artistico del XV e XVI secolo esaminati in questo studio.

L'analisi delle opere d'arte esaminate e realizzate tra XVI-XVII secolo evidenzia ancora una predominanza dei due pigmenti a base di piombo e stagno (figura 67) presenti nel 56% dei casi. Tra questi il 42% implica un generico composto giallo a base di piombo e stagno, l'11% il Pb_2SnO_4 , mentre il 3% la forma $PbSnO_3$. Analizzando nel dettaglio i periodi di realizzazione delle opere d'arte in cui si riconosce il loro utilizzo, è evidente che i pigmenti continuano ad essere impiegati sia nel XVI che nel XVII secolo. L'esecuzione di specifiche indagini diagnostiche, però, ha permesso la differenziazione tra le tipologie I e II solo nella letteratura riferita a manufatti risalenti al XVII secolo (figura 67).

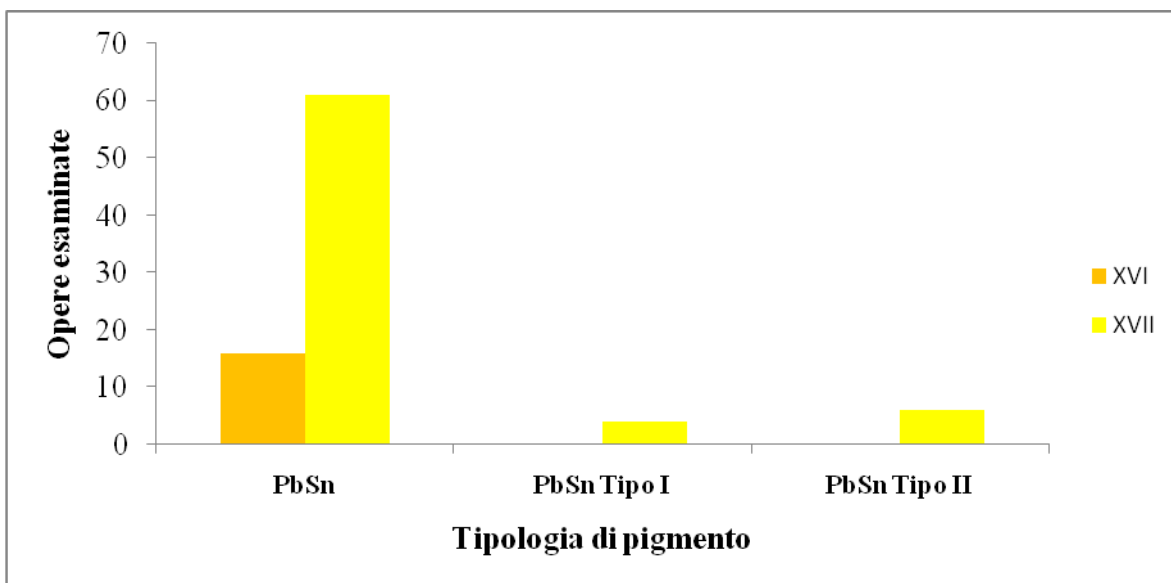


Figura 67: il giallo di piombo e stagno nelle opere del XVI e XVII secolo.

Il lasso temporale che si sta valutando manifesta la comparsa dell'antimoniato di piombo e del giallo di piombo, stagno e antimonio sulle tavolozze degli artisti. L'analisi di alcune opere d'arte realizzate nei secoli indicati, permette di individuare la presenza dei due pigmenti su circa il 44% dei casi esaminati. La fetta che comprende i manufatti contenenti antimoniato di piombo è pari al 12% del totale, un 32% è invece riservato ai manufatti contenenti giallo di piombo, stagno e antimonio.

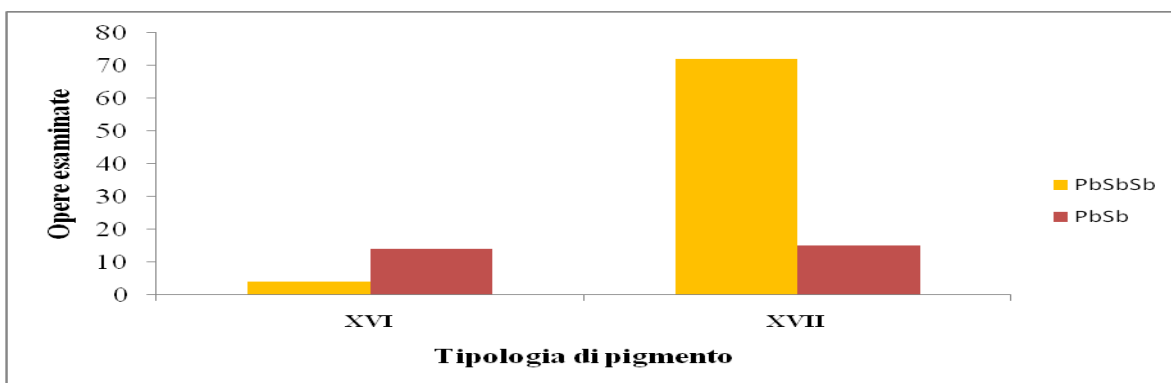


Figura 68: l'antimoniato di piombo ed il giallo di piombo, stagno e antimonio nelle opere del XVI e XVII secolo.

Procedendo ad analizzare la ricorrenza dell'antimoniato di piombo nelle opere policrome risalenti ai secoli XVI e XVII, si può dedurre che la sua presenza sia limitata a circa 10 casi per entrambi i secoli. Il pigmento in assoluto più ricorrente nelle opere elencate nelle tabelle in allegato 2, è il giallo di piombo, stagno e antimonio. Il pigmento impiegato nel XVI secolo solo in rari casi, si diffonderà maggiormente nel secolo successivo (figura 68)

Tra i casi studio riportati in letteratura sono inoltre presenti alcuni esempi in cui si rileva la contestuale presenza di entrambe le tipologie del giallo di piombo e stagno.

Il primo caso è rappresentato dal *Gonfalone della Giustizia* della Galleria Nazionale dell'Umbria di Perugia (figura 69), 1496-1501, eseguito da Pietro Perugino su tela, mediante tecnica mista (tempera ed olio) (Ricci, 2004; Borgia et al, 2007).



Figura 69: *Gonfalone della Giustizia*, Pietro Perugino, 1496-1501, Galleria Nazionale dell'Umbria, Perugia. Immagine tratta da Borgia I., et al., 2007

Una campagna di indagini diagnostiche¹⁵⁸ eseguite sul dipinto da Ilaria Borgia ed altri ricercatori (Borgia I., et al., 2007), ha permesso il riconoscimento di entrambe le tipologie di giallo di piombo e stagno sulla veste blu di uno dei membri della confraternita rappresentati sullo sfondo della scena principale con la *Madonna in gloria tra angeli, cherubini e serafini al di sopra dei santi Francesco d'Assisi e Bernardino da Siena*.

I composti chimici corrispondenti al giallo di piombo e stagno tipo I e tipo II sono stati identificati, in miscela con resinato di rame, nel primo strato di un campione proveniente dalla veste (figura 69). La tonalità blu apprezzabile dall'osservazione del dipinto, è stata ottenuta applicando uno secondo strato più sottile di lapislazzuli (Borgia I., et al., 2007).

Il composto chimico Pb_2SnO_4 è attestato in altri dipinti del Perugino ed è riconosciuto (si vedano dettagli nelle tabelle in allegato 2) nelle imprimiture ottenute miscelando il pigmento giallo a biacca e ad un vetro a base di manganese (Plazzotta C., et al., 1996) e per la realizzazione di campiture gialle, da solo o in miscela con altri pigmenti (Martin E. e Duval A. R., 1990).

La compresenza delle due tipologie di giallo di piombo e stagno è stata rilevata in alcuni dipinti di Paolo Veronese: le *Allegoria dell'Amore*, NG 1324-26 e 1318, (figura 70) eseguite intorno 1570 e la *Visione di S. Elena*, NG1041, 1570-80, entrambe conservate alla National Gallery of Art di Londra.

I pigmenti sono stati identificati in tutte e quattro le tele (Penny et al., 1996) commissionate da Rodolfo II prima di assumere la carica di imperatore che conquistò nel 1576. Dall'analisi dei particolari del dipinto in cui si riconoscono i nostri gialli, è evidente che il Veronese predilige il tipo II per la resa di particolari giallo brillanti talvolta aggiungendo del bianco di piombo (riquadri 2 e 3 del *Rispetto*, 1 e 2 dell'*Unione Felice*, 1-3 del *Infedeltà*, figura 70). Nella veste arancio del personaggio maschile dell'*Infedeltà* addiziona il giallo di piombo e stagno tipo II a vermiglione (*Infedeltà*, riquadri 2 e 4, figura 70). Nello stesso riquadro, l'artista impiega il tipo I puro per la realizzazione del drappeggio giallo limone dell'uomo a sinistra; per la realizzazione delle ombre sullo stesso particolare (*Infedeltà*, riquadri 2 e 4, figura 70) ricorre ad una miscela del pigmento giallo con terre e bianco di piombo (Penny et al., 1996).

La sola presenza del composto Pb_2SnO_4 è stata rilevata nel riquadro raffigurante il *Disinganno*. Il Veronese lo impiega in diverse forme per ottenere la cromia desiderata del pannello che cinge la vita dell'uomo sdraiato (*Disinganno*, riquadro 1-3, figura 70). Il colore cangiante è infatti ottenuto da: pennellate di pigmento puro, applicando tipo I e minio su uno

¹⁵⁸ Sono state eseguite indagini stratigrafiche, SEM-EDS e Micro-Raman

strato di Pb_2SnO_4 e realizzando particolari solo con la miscela di giallo e rosso descritta. Infine, in questo riquadro delle *Allegorie dell'Amore* il nostro pigmento è stato identificato in miscela a verderame per la realizzazione del fogliame adeso alla struttura architettonica (*Disinganno*, riquadro 4, figura 70) (Penny et al., 1996).

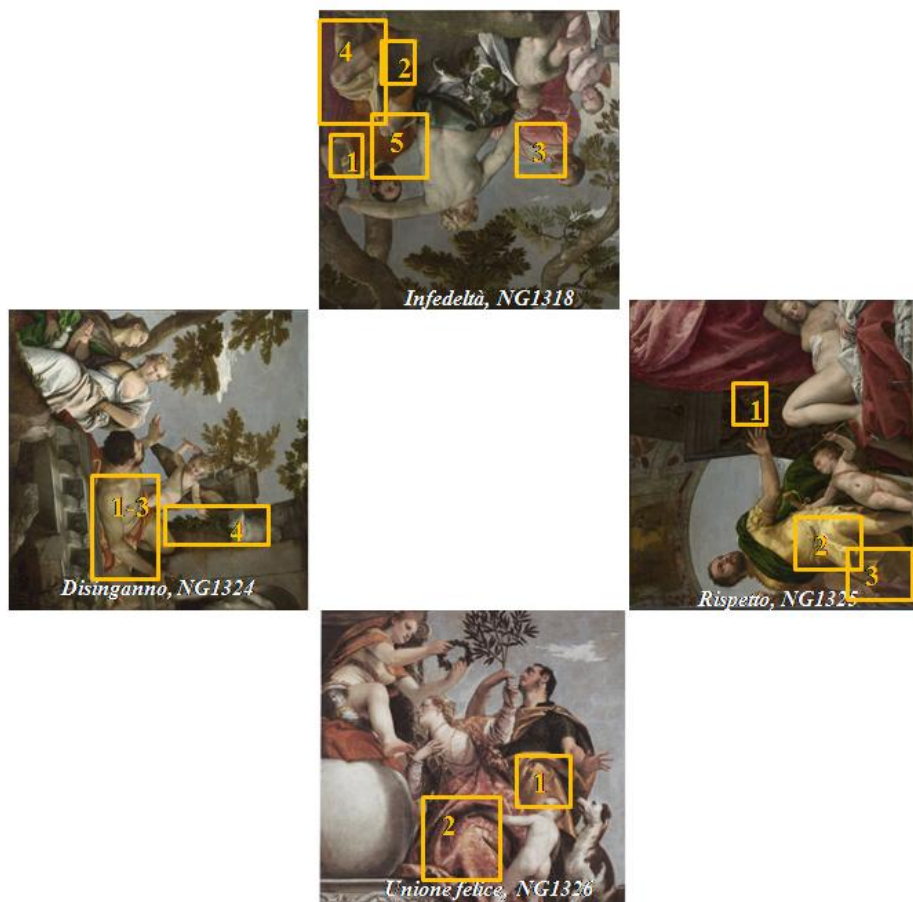


Figura 70: Allegorie dell'amore, Paolo Veronese, 1570, National Gallery of Art, Londra. Immagine tratta da Penny et al., 1996

Nella *Visione di Sant'Elena* il Veronese impiega il giallo di piombo e stagno tipo II per realizzare le lumeggiature, il tipo I per ottenere tonalità giallo caldo.

L'esecuzione dei dipinti descritti si configura nella maturità artistica di Paolo Veronese vissuta prevalentemente a Venezia. Tutti i manuali di storia dell'arte ci insegnano che la seconda metà del XVI secolo si caratterizza per la nascita del forte tonalismo coloristico di stampo veneziano caratterizzato da un amore spassionato per la resa cromatica d'insieme. Veronese non fu certo indifferente a tale pratica artistica anche se il suo stile risente dell'influsso degli artisti dell'area centrale dell'Italia che può aver osservato direttamente durante i suoi soggiorni a Roma, negli anni 50-60 del 1500, o a Mantova (Penny N., et al, 1996). La tecnica artistica di Veronese è improntata sull'assenza di disegni preparatori,

secondo lo stile veneziano del XV secolo. La definizione dell'impianto compositivo nello spazio del supporto sul quale realizzare il manufatto si attua mediante schizzi realizzati con pennellate intinte in una miscela di colori scuri e dalla consistenza fluida. Le campiture di colore sono rese mediante pennellate ampie e poco controllate, le lumeggiature, al contrario si concretizzano attraverso piccoli tocchi di impasti dalle tonalità brillanti. Inutile ribadire l'attenzione che l'artista riponeva nella scelta dei materiali utili alla messa a punto di pellicole pittoriche caratterizzate da tonalità ricche e vivaci in grado di poter essere apprezzate anche a distanza.

Questo *modus pingendi* è pienamente condiviso da Jacopo Tintoretto che inoltre, può essere associato al Veronese per la formazione veneziana con influenze provenienti da arte toscana, emiliana e romana (Plesters J., 1979; Plesters J., 1980; Plesters J., 1984). I due artisti sono accomunati anche dall'impiego di entrambe le tipologie di giallo di piombo e stagno su uno stesso gruppo di opere d'arte. Si tratta dei *Fasti Gonzaleschi*, ciclo pittorico costituito da otto tele commissionate per il Palazzo di Mantova, eseguite in due battute ovvero 1578-79 e 1579-80 e attualmente conservate presso la Baayerische Staasgemäldesammlungen di Monaco.

Due campagne di indagini diagnostiche (Kühn H., 1993; Burmster A., Krekel C., 2000) finalizzate allo studio dei materiali costitutivi ed alla definizione della tavolozza impiegata dall'artista, hanno permesso di riconoscere nelle pellicole pittoriche la presenza di entrambe le tipologie di gialli di piombo e stagno. In particolare solo il giallo di piombo e stagno tipo I è stato riconosciuto nel *Federico II Gonzaga entra vittorioso a Milano* (1579-80) mentre il tipo II nella raffigurazione di *Federico I Gonzaga libera Legnano dall'assedio degli svizzeri* (1578-79). In altri tre casi, *Giovanni Francesco Gonzaga nominato marchese di Mantova dall'Imperatore Sigismondo* (1578-79), *Federico II Gonzaga conquista Parma* (1579-80) e *Federico I Gonzaga alla Battaglia del Taro* (1578-79), è stato possibile identificare la compresenza delle due tipologie di giallo. Un particolare interessante è che in un campione in cui sembra essere predominante la presenza del tipo I è stata rilevata una quantità in eccesso di ossido di stagno (SnO_2)¹⁵⁹; in un altro in cui è il tipo II a prevalere sono state identificate tracce di argento e rame (Kühn H., 1993; Burmster A., Krekel C., 2000).

¹⁵⁹ *Federico II Gonzaga conquista Parma*



Figura 71: *Giove e Semele*, Jacopo Tintoretto, 1544-45 circa, National Gallery of Art, Londra, NG 1476. Immagine tratta da Plesters J., 1984

La presenza dei gialli di piombo e stagno sulla tavolozza di Jacopo Tintoretto sembra potersi accreditare fin dalla sua prima produzione artistica. Il giallo di piombo e stagno tipo I, infatti, è stato impiegato per ottenere il bagliore di luce intorno a Giove nel *Giove e Semele* (1544-45 circa; NG 1476) della National Gallery of Art di Londra (figura 71). Allo stesso scopo il giallo di piombo e stagno, senza altra specificazione, è impiegato in altri dipinti più tardi (*Lavanda dei piedi*, NG1130, post 1556, National Gallery of Art di Londra ed *Il miracolo del serpente di bronzo* 1576-77, Sala Superiore della Scuola di San Rocco; Plesters J., 1979; Plesters J., 1980). Infine, l'artista sembra il *giallolino* per la definizione di alcuni particolari dei tessuti delle vesti (*L'origine della via lattea*, NG1313, 1575, National Gallery, Londra).

L'impiego del *giallolino* nelle sue forme di stannato di piombo, sembra essere attestato sulle opere di Tintoretto nelle diverse fasi della sua carriera. Il filo conduttore della sua produzione pittorica si riconosce nell'attenzione per gli effetti di luce che, mentre nella giovinezza sono resi con toni audaci, con l'incalzare della maturità si attenuano per lasciare spazio a note cromatiche più chiare. Attraverso le lumeggiature l'artista riesce a far emergere dai fondi scuri le figure che campeggiano nelle sue rappresentazioni pittoriche siano esse di stampo sacro che profano. Sicuramente i nostri pigmenti gialli, impiegati da soli o in miscela con biacca, fornirono un valido aiuto all'artista per il conseguimento del suo obiettivo.

L'attenzione per i colori e la ricerca dei materiali che si riscontra nei manufatti di origine veneziana è indubbiamente legata a Tiziano. Nel XVI secolo fu il primo ad impiegare il colore come mezzo di espressione artistica a discapito degli schemi compositivi fondati su composizioni spaziali. La scelta dei pigmenti da impiegare nelle raffigurazioni pittoriche non ricadeva su materiali di uso comune alla sua epoca ma puntava alla ricerca di nuovi composti e all'identificazione delle specie più pure presenti sul mercato. Nella fase di realizzazione dei manufatti, mentre nella giovinezza realizzava le cromie per effetti di sovrapposizione, durante

la fase più matura preferisce esprimere sulle superfici, effetti di luce resi mediante applicazione di colori puri. Realizza miscele, al massimo addizionando un pigmento bianco, per rendere i colori più luminosi. I dipinti di Tiziano si caratterizzano per la presenza di colori molto vivaci che spesso rendeva applicando velature di colori brillanti.

I pigmenti gialli a base di piombo, stagno e antimonio ben si confanno all'espressione coloristica dei manufatti di Tiziano. Tra le opere sottoposte ad indagini diagnostiche i cui risultati sono espressi in lavori di letteratura è possibile verificare l'impiego del giallo di piombo e stagno ne *La vanità delle cose terrene*, N°483, 1515, e nel *Cristo incoronato di spine* N° 2272, terzo quarto del XVI secolo, entrambi alla Baayerische Staasgemäldeasammlungen di Monaco (Kühn H., 1993), e ne *Il giudizio di Paride*, NG194, 1530, (figura 72 a) conservato presso la National Gallery of Art di Londra (Oliver L. et al., 2005).

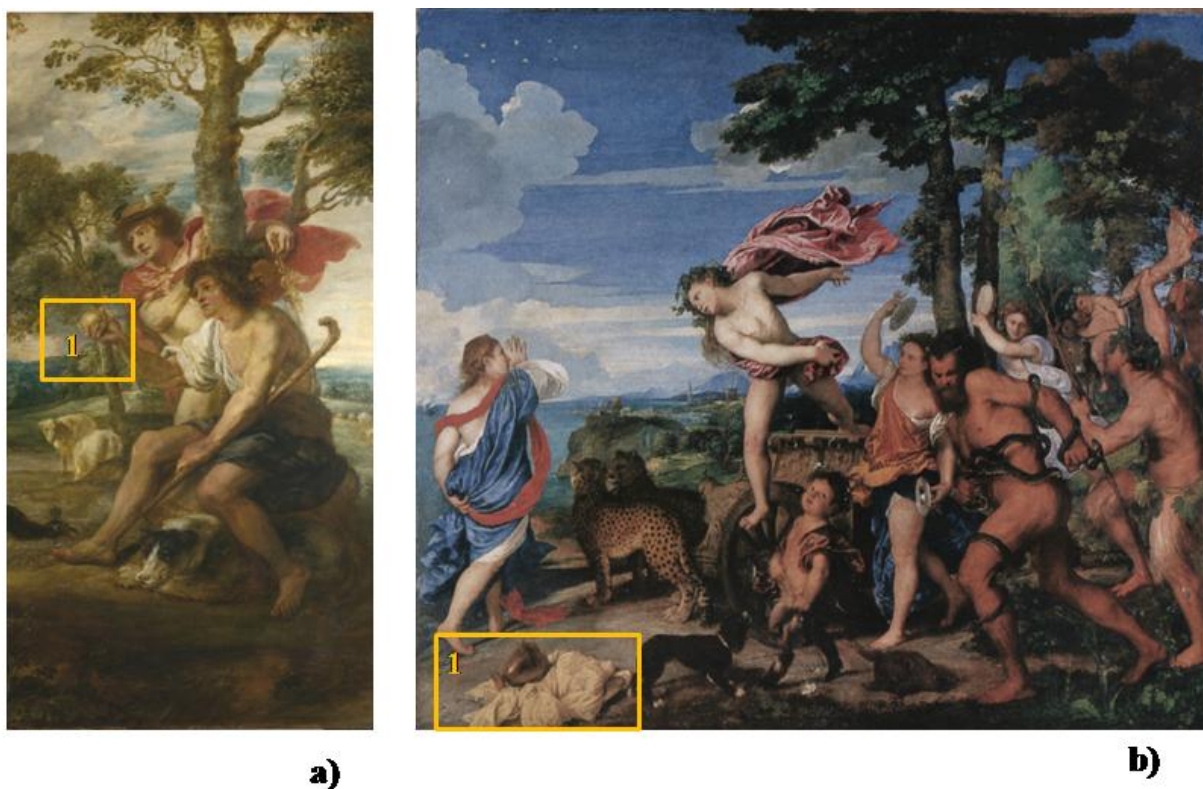


Figura 72: a) *Il giudizio di Paride*, Tiziano, 1530, National Gallery of Art, Londra, NG194; b) *Bacco e Arianna*, Tiziano, 1520-23 circa, National Gallery of Art, Londra, NG35. Immagini tratte dal web

Nel *Bacco e Arianna* della National Gallery of Art di Londra (figura 72, b) indagini in diffrazione a raggi X (Lucas A., Plesters J., 1978) hanno identificato il giallo di piombo e stagno tipo I in un campione proveniente dal drappeggio giallo brillante nell'angolo in basso a sinistra (riquadro 1, in figura 72 b). La stessa tipologia di pigmento è talvolta impiegata da

Tiziano per la realizzazione delle lumeggiature delle verdure come ben evidente nel cespuglio in primo piano nella *Morte di Atteone*, 1559-75 circa, NG6420 della National Gallery of Art di Londra (Clarck, R.J.H. et al., 1995).

Il giallo di piombo e stagno e l'antimoniato di piombo (Fischer C.O., et al. 1969) sono stati invece identificati nelle campiture gialle presenti nella tela raffigurante una *Ragazza con canestro di frutta*, 1555, della Gemäldegalerie di Berlino (figura 73).



Figura 73: *Ragazza con canestro di frutta*, Tiziano, 1555, Gemäldegalerie, Berlino inv. 166

Alla luce dell'evoluzione sugli studi relativi ai gialli di piombo, stagno e antimonio, una lettura critica dell'opera eseguita in tempi più recenti (Dik J., et al. 2005, pag., 205; Seccaroni C., 2006, pp. 161, 207), porterebbe i ricercatori a propendere per l'attribuzione al giallo di piombo stagno e antimonio. Di fatto solo indagini più specifiche potrebbero contribuire a definire i leciti dubbi sull'argomento.

La versatilità delle diverse forme di *giallolino* e le cromie che potevano rendere, sono molto caratteristiche molto gradite a Tiziano e a gran parte degli artisti legati alla produzione veneziana. La tradizione proviene loro dai precursori di questa corrente artistica ovvero Giorgione e Giovanni Bellini. Entrambi impiegano il giallo di piombo e stagno per ravvivare le tonalità delle foglie di alberi e cespugli ma anche per rendere la cromia dei prati sugli

sfondi e campiture giallo brillante¹⁶⁰ (Dunkerton J., 2010; Higgitt, C., et al., 2003; Poldi G., Villa G. C. F., 2009).

Nella Venezia dell'inizio del XVI secolo si compie la formazione di Sebastiano del Piombo. Si tratta di un artista che esprime pienamente l'attenzione per la resa cromatica, gli effetti di luce, l'attenzione per il disegno e la sperimentazione tecnica. Sono note le sue produzioni pittoriche su ardesia, pietre ma anche la messa in opera di dipinti murali realizzati mediante l'ormai consolidata tecnica a fresco, affiancata da stesure pittoriche applicate ad olio¹⁶¹. Il *modus pingendi* di Sebastiano del Piombo, nel corso degli anni, verrà continuamente messo in discussione dall'artista stesso a causa dell'inevitabile raffronto stilistico con l'amico Michelangelo ed i rivali Tiziano e Raffaello. Il contatto con i capisaldi della produzione artistica veneziana e romana della prima metà del XVI secolo perviene all'artista durante i suoi soggiorni a Venezia e Roma dove realizza la maggior parte delle sue opere.

Addentrando nello specifico della tecnica di Sebastiano e ponendo l'attenzione ai pigmenti gialli sulla sua tavolozza, possiamo affermare con certezza che egli fece ampio utilizzo del giallo di piombo e stagno durante tutta la sua carriera artistica. Come è possibile osservare dalle tabelle in allegato 2, il pigmento è presente sulle opere eseguite a Venezia durante i suoi esordi come pittore, ma anche nelle produzioni artistiche realizzate a Roma durante la piena maturità, in seguito all'avvenuto contatto con gli scomodi antagonisti che ivi lavoravano.

Durante i primi anni della sua produzione artistica Sebastiano del Piombo impiega il giallo di piombo e stagno, nel pieno rispetto della tendenza comune alla scuola veneziana, nei verdi dei fondi e delle verdure, ma anche per la realizzazione di manti o altri particolari decorativi. Nello specifico il *giallolino* è addizionato a verderame, resinato di rame e biacca in miscele degli stessi in proporzioni diverse, applicate sulla superficie in strati apposti uno sull'altro¹⁶² (Casoli A., et. al, 2010). È questa la tecnica del Verde veneziano (Dunkerton J., 2009, pag. 39) che, mediante la sovrapposizione di pellicole pittoriche di un verde opaco ed altre più lucenti, contribuisce alla resa della tonalità cromatica desiderata.

¹⁶⁰ Giorgione impiega il giallo di piombo e stagno nella *Pala di Castelfranco*, 1504-05 (Duomo, Castelfranco veneto) per il prato del fondo dietro al trono della Vergine e per il verde del fogliame ne *Il Tramonto*, 1505-06 (National Gallery of Art, Londra, NG6307; Dunkerton J., 2010; Kühn H., 1993). Giovanni Bellini impiega lo stesso pigmento anche per la realizzazione di campiture gialle come nel caso della veste giallo pallido del personaggio tra i due cavalli nell'*Adorazione dei Magi*, 1490, della National Gallery of Art, Londra, NG3098, (Higgitt, C., et al., 2003).

¹⁶¹ Il primo esempio di pittura murale ad olio, alternata all'affresco, è rappresentato dalle decorazioni della Cappella Borgherini in San Pietro in Montorio, Roma, eseguite tra 1516 e 1524. Per maggiori dettagli si vedano i contributi presentati al Convegno internazionale *Sebastiano del Piombo e la Cappella Bogherini nel contesto della pittura rinascimentale*, 13-14 maggio 2009, Real Accademia de España in Roma, i cui atti sono pubblicati in *Kermes quaderni*, 2010, a cura di Esteban S.A., Marocchini B., Seccaroni C.

¹⁶² In particolare tale pratica si riconosce nelle seguenti opere: *Sacra conversazione*, 1505-06, *San Ludovico da Tolosa*, 1509 e *San Sinibaldo*, 1509, tutte alle Gallerie dell'Accademia di Venezia e nella *Pala di San Giovanni Crisostomo*, 1510-11, dell'omonima chiesa di Venezia.

Come visibile nelle tabelle in allegato 2, il *giallolino* è altresì riconoscibile nelle opere di Sebastiano del Piombo, per le campiture gialle mediante applicazione del pigmento a base di piombo e stagno in miscela, o talvolta sovrapposto, ad ocre per la resa di particolari decorativi nei quali si desidera ottenere una tonalità giallo-arancio. Pellicole pittoriche di colore puro sono impiegate nei particolari decorativi e per le lumeggiature (Casoli A., et. al, 2010). In quest'ultimo caso, l'artista, talvolta ricorre all'applicazione del giallo di piombo e stagno su strati non completamente asciutti, in modalità *wet-in-wet*, allo scopo di modificare i mezzi toni (Dukerton J., 2010).

Dopo il trasferimento a Roma nel 1511, lo stile di Sebastiano incorre in un'evoluzione caratterizzata dall'accostamento degli schemi coloristici veneziani alla filosofia del disegno che gli perviene dal diretto contatto con Michelangelo e Raffaello. *La Resurrezione di Lazzaro* (figura 74) della National Gallery di Londra, 1517-18, esprime appieno l'evoluzione tecnica dell'artista contraddistinta dalla perfetta commistione tra disegno e colore, resa alla perfezione grazie all'arrivo di materiali di ottima qualità che fa pervenire direttamente da Venezia (Dunkerton J., 2009).

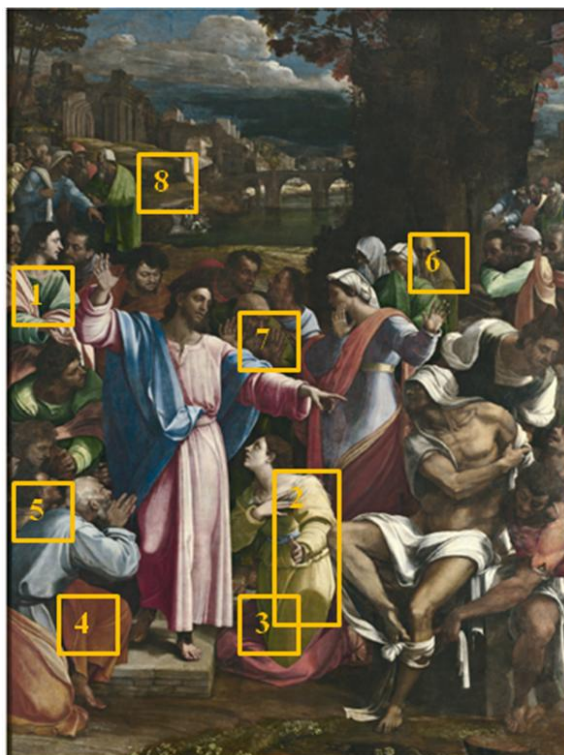


Figura 74: *La Resurrezione di Lazzaro*, Sebastiano del Piombo, 1517-19, olio su legno sintetico su cui è stato trasferito dall'originale, National Gallery of Art, Londra, NG1. Immagine tratta da Dunkerton J., 2009

Come ben visibile dai riquadri in figura 74, Sebastiano impiega il giallo di piombo e stagno per la realizzazione di molte delle campiture cromatiche presenti ne *La Resurrezione di*

Lazzaro (Dukerton J., 2009; Dukerton J., 2010). Le pellicole pittoriche sono applicate per strati sovrapposti ed in miscela con molti pigmenti (vermiglione, biacca, terre, piccoli quantitativi di nero carbone ma anche pigmenti più ricercati quali pararealgar ed orpimento come descritto nel dettaglio nelle tabelle in allegato 2) su imprimiture che assumono tonalità differenti in funzione dell'effetto cromatico finale. Talvolta per contribuire alla resa di effetti più traslucidi, Sebastiano del Piombo aggiunge piccoli quantitativi di vetro dimostrando di aver assimilato quella pratica diffusa tra artisti fiorenti ed umbri tra cui Perugino e Raffaello (Dukerton J., 2010).

L'arrivo a Roma di Sebastiano del Piombo si configura in un fervido clima culturale che a partire dalla fine del XV secolo, sotto la reggenza papale di Niccolò V (1447-1455) e Sisto IV (1471-1484), mira a fare della città la nuova capitale dell'Impero. Giulio II, durante gli anni del suo pontificato, che coincisero con il primo decennio del XVI secolo, chiama a Roma numerosi artisti che *in primis* furono coinvolti nei cantieri per le decorazioni della Cappella Sistina e delle Stanze Vaticane. Nel primo caso era necessario portare a termine la decorazione della Volta, nel secondo si trattava di ideare e mettere in opera l'intero impianto compositivo. Nel progetto furono coinvolti gli artisti più apprezzati all'epoca tra cui si possono menzionare Pietro Perugino, Bramantino, Lorenzo Lotto, Luca Signorelli e Raffaello. Quest'ultimo fu tra i preferiti di Giulio II che a partire 1508, anno del suo arrivo a Roma, gli affidò molte commissioni (Champan H. et al. 2004).

Il clima culturale romano e il confronto con gli artisti che soggiornavano nella capitale, costarono a Raffaello alcune modifiche del suo *modus pingendi*. Durante gli anni della sua formazione presso Pietro Perugino, il Sanzio assorbe dal maestro la predilezione per le raffigurazioni dei paesaggi, l'attenzione per la resa cromatica fornita per effetti di colori saturi, le modalità di resa degli incarnati e delle ombre concessi mediante applicazione di pennellate dense sulle quali applicare strati più brillanti. Il Perugino trasmette al giovane allievo la predilezione per la pittura fiamminga, che egli stesso aveva avuto modo di conoscere. I tratti distintivi della produzione artistica del maestro saranno ben evidenti nelle prime opere di Raffaello¹⁶³. All'inizio del XVI secolo le commissioni provenienti a Perugino da Firenze, Mantova e Milano coinvolgeranno il Sanzio nell'esecuzione dei lavori consentendogli di venire a contatto con la produzione artistica di pittori contemporanei, da cui coglierà alcuni tratti salienti rielaborati secondo il proprio estro e genio artistico. Da Luca Signorelli, di cui conosce ad Orvieto i dipinti della Capella Nuova, assimila la tecnica utile

¹⁶³ In particolare la dipendenza con la produzione a lo stile del Perugino è ben evidente nella *Crocifissione Mond* e nella predella per la Pala Colonna raffigurante la *Processione al Calvario* entrambe eseguite tra 1052-03 e conservate alla National Gallery di Londra (Champan H. et al. 2004).

alla resa di luce e spazi in maniera razionale¹⁶⁴; da Pinturicchio, con il quale si rapporta a Siena per le decorazioni della Libreria Piccolomini, apprende l'interesse per lo studio e la riproduzione delle grottesche; da Leonardo, che ha modo di vedere a Firenze, trae l'interesse per il virtuosismo reso nelle figure e nella natura, anche grazie all'introspezione psicologica, e ne apprezza la sperimentazione cromatica oltre che la tecnica nel rendere i panneggi. Sempre a Firenze, Raffaello ha modo di studiare le sculture di Michelangelo e tradurre nel suo stile quell'effetto di luci e ombre che tanto lo avevano meravigliato. Il perfezionamento dell'espressione dei colori nelle opere di Raffaello si porta a compimento durante il suo soggiorno a Roma a causa dell'inevitabile contatto con gli esponenti della scuola veneziana e la visione dei colori brillanti impiegati da Michelangelo nella Cappella Sistina (Champan H. et al. 2004; Roy A., et al. 2004).

Si arriva così alla configurazione della tecnica pittorica di Raffaello che, pur cogliendo il meglio dalle personalità artistiche con cui si confronta, riesce a mantenere ben saldi gli ideali di grazia e chiarezza compositiva che lo caratterizzano.

Analizzando i pigmenti gialli impiegati da Raffaello in alcune delle opere (tabelle in allegato 2) realizzate nel corso della sua produzione artistica attraverso la lettura di indagini scientifiche di letteratura (Miller B.A., 1983; Braham A., Wyld M., 1984; Roy A., et al. 2004; Laval E, Mottin B., 2005; Roy A., et al. 2005; Seccaroni C., 2006; Roy A. et al 2007; Spring M., 2007; Roy A. 2009), si deduce il suo interesse per più tipologie di *giallolino*.

Il giallo di piombo e stagno, in alcuni casi identificato mediante XRD nel tipo I, è stato riconosciuto per la realizzazione dei fondi e dei prati (figure 75, 76) principalmente applicato con pigmenti a base di rame (verderame o azzurrite), ma anche nelle vesti (figure 75, 76) da solo o in miscela con altri pigmenti (vermiglione, ocre, nero carbone) per raggiungere la tonalità cromatica desiderata (si vedano tabelle in allegato 2). Le modalità in cui il giallo di piombo e stagno è applicato nelle opere di Raffaello, lasciano intendere che la conoscenza del pigmento giallo gli sia pervenuta dal maestro Perugino ma anche dagli altri artisti e luoghi che ebbe modo di osservare soprattutto nella sua maturità¹⁶⁵.

Sulla tavolozza di Raffaello a partire dal 1509 al giallo di piombo e stagno si affiancano l'antimoniato di piombo ed il giallo di piombo, stagno ed antimonio (Roy A., et al. 2005; Seccaroni C., 2006; Roy A. et al 2007; Spring M., 2007; Roy A. 2009)

Un lavoro di Ashok Roy (Roy A., 2009) ci informa che nella *Madonna Machintosh*, 1509 e 11, della National Gallery of Londra (riquadro 1 in figura 76) in corrispondenza del drappo

¹⁶⁴ Esempio emblematico dello stile di Signorelli nella produzione di Raffaello è la *Madonna Ansidei*, 1505, National Gallery of Art, Londra.

¹⁶⁵

giallo brillante che avvolge la vita del Bambino è stato identificato dell'antimoniato di piombo. Poiché il dipinto è caratterizzato dalla presenza di numerosi interventi di restauro, l'autore ipotizza che il pigmento possa essere frutto di una contaminazione di operazioni non ascrivibili al XVI secolo. In altre zone dell'attuale tela, ed in particolare in corrispondenza del verde del prato di fondo, si identifica una miscela di giallo di piombo e stagno tipo I e azzurrine per fornire profondità alla scena raffigurata (Roy A. 2009).

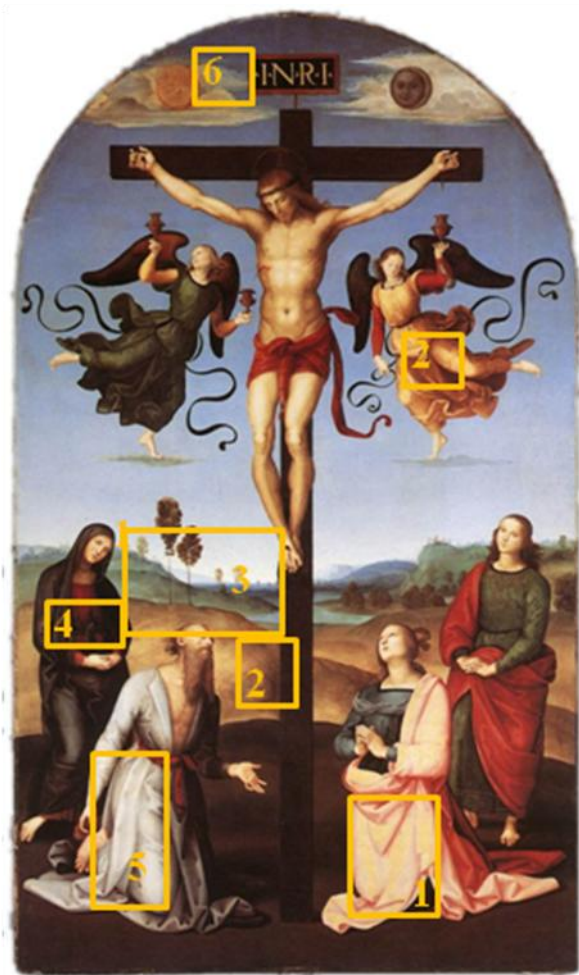


Figura 75: *Crocifissione Mond*, Raffaello, 1502-3, National Gallery of Art, Londra, NG3943. Immagine tratta da Roy A., et al. 2004



Figura 76: *Madonna Mackintosh*, Raffaello, 1509-11, olio su tela trasferito da tavola, National Gallery of art, Londra, NG2069. Immagine tratta da Roy A. 2009



Figura 77: *Processione al Calvario*, Raffaello, 1502-3, olio tavola, National Gallery of Art, Londra, NG2919. Immagine tratta da Roy A., et al. 2005

La componente gialla nella tavolozza di Raffaello subisce un totale stravolgimento al momento della decorazione della Loggia di Psiche alla Farnesina (figura 78). L'artista con l'aiuto dei suoi più fidi collaboratori, realizza tra 1517 e 1518, i dipinti murali della volta della loggia sviluppando il ciclo compositivo dedicato alla favola di *Amore e Psiche* secondo la narrazione di Apuleio. In occasione dell'ultimo restauro dei dipinti (2002) è stato possibile eseguire un'accurata campagna di indagini diagnostiche (prevalentemente XRF e SEM-EDS) mirate allo studio dei materiali. Relativamente alla presenza del *giallolino* sulle superfici dipinte da Raffaello e aiuti, Claudio Seccaroni (Seccaroni C., 2006, pp. 151-161) fornisce una dettagliata disamina dei risultati ottenuti (riassunti nelle tabelle in allegato 2). Dall'analisi degli elementi chimici che caratterizzano le superfici policrome è emersa la presenza di differenti composti a base di piombo e stagno. In trentanove casi si riconosce un antimoniato di piombo, in ventiquattro si identifica un giallo di piombo, stagno e antimonio, che Claudio Seccaroni divide in due differenti tipologie in base ad un diverso rapporto di rilevato tra stagno ed antimonio. Infine in solo cinque punti di analisi è segnalato un composto a base di stagno, talvolta associato all'antimoniato.



Figura 78: Loggia di Amore e Psiche, Raffaello e aiuti, 1517-18, Villa Farnesina, Roma. Immagine tratta dal web

Indubbiamente la casistica di gialli di piombo, stagno ed antimonio identificati nelle superfici della Loggia di Psiche, rappresenta un caso molto complesso e senza precedenti. Con tutta probabilità il *giallolino*, impiegato indistintamente per la decorazione di particolari vegetali, vesti e lumeggiature nella Loggia di Psiche, era stato acquistato a Venezia dove Raffaello aveva mandato un suo garzone per occuparsi della scelta delle migliori tipologie di materiali a disposizione (Golzio V., 1936, pag. 75-76; Seccaroni C., 2006, pp. 164).

La presenza di un giallo a base di stagno talvolta associato all'antimoniato e l'incoerente rapporto Sb/Sn nei campioni esaminati, potrebbe consentire di ipotizzare che il pigmento usato da Raffaello ed i suoi collaboratori, sia frutto di una fusione mal riuscita. Il processo necessario per ottenere il *zallolino*, infatti, potrebbe essere stato eseguito per tempi e temperature non corrette, il peso dei reagenti potrebbe non esser stato rispettato o, ancora, la miscela da inserire nella fornace potrebbe non essere stata accuratamente macinata. Di fatto il processo di fusione degli ingredienti potrebbe aver condotto alla formazione di più fasi ma di uno stesso pigmento. Questa ipotesi potrebbe avere un senso soprattutto perché, allo stato attuale, non si ha notizia di cantieri assimilabili alla Loggia di Psiche della Farnesina in cui all'interno delle campiture di uno stesso ciclo pittorico, sia stata identificata la congiunta presenza delle diverse forme di *giallolino*.

Alla luce di ciò i pigmenti gialli contenenti alternativamente piombo, stagno ed antimonio nell'*unicum* dei dipinti della Farnesina potrebbero essere ricondotti ad una o massimo due tipologie di pigmento frutto di una fusione mal riuscita, forse nel tentativo di mettere a punto un nuovo pigmento giallo per rispondere alle esigenze ed alle sperimentazioni dei pittori.

Nel corso del XVI secolo un giallo a base di piombo ed antimonio si riconosce sulle tavolozze di altri artisti. Stando alle informazioni fornite da Roy A. e Berrie B. H. nel loro contributo sullo studio dei pigmenti gialli di nostra pertinenza (Roy A. e Berrie B. H., 1998), Lorenzo Lotto è tra i pittori che per primi fecero utilizzo dell'antimoniato di piombo. Il composto giallo è stato individuato dai ricercatori nell'*Allegoria*, realizzata nel 1505 e facente parte della Collezione Samuel H. Kress della National Gallery of Art di Washington. Il dipinto è riconducibile alla fase giovanile dell'artista vissuta tra Venezia e Treviso sotto la sfera protettrice di Giovanni Bellini (Villa C.G.F., 2011).

La produzione artistica di Lorenzo Lotto è segnata da continui spostamenti che lo portarono a toccare diverse regioni d'Italia. Nel suo territorio d'origine tornò a più riprese: stette a Treviso nel 1542 e a Venezia nel 1526, 1540-1452 e 1545. Chiamato da Giulio II tra 1508-1059 lavorò a Roma. Nel 1513 la sua attività è attestata a Bergamo. Ma il pellegrinare di città in città porterà Lorenzo Lotto a passare gran parte della sua vita nelle Marche. Qui soggiornò a Recanati (1506), Jesi (1509), Ancona e Macerata (1333-1339, 1350) ma anche a Loreto dove passerà gli ultimi anni della sua esistenza (1554-1556) (Villa C.G.F., 2011; AAVV, 2011).

Lo stile di Lorenzo si fonda sugli schemi quattrocenteschi che gli pervengono da Giovanni Bellini e Antonello da Messina dai quali eredita l'attenzione per la resa espressiva della realtà che esprime mediante la tipica drammaticità del Dürer. La plasticità delle figure e della

composizione sono realizzate dal Lotto attraverso il colore (Dunkerton J., et. al., 1998; Villa C.G.F., 2011).

Nella tavolozza di Lorenzo Lotto si alternano il giallo di piombo e stagno e l'antimoniato di piombo. Il primo in linea con la prassi cinquecentesca è ampiamente utilizzato nelle campiture verdi dei fondi, della vegetazione e delle vesti in strati di colore puro oppure in



Figura 79: *Presentazione al tempio*, Lorenzo Lotto, 1554-55, collezione privata in deposito presso Museo-Antico Tesoro della Santa Casa di Loreto ©Musei Vaticani foto a cura dell'autore.

miscela con verderame, e più raramente, con azzurrite¹⁶⁶. Il pigmento giallo è altresì impiegato per le lumeggiature e le campiture di colore giallo brillante (Dunkerton J. et al, 1998; Kalinina K.B., Et al. 2011; Villa C.G.F., 2011; Amadori M. L. et al., 2012).

Dopo una singolare presenza nell'*Allegoria* di Washington (1505), l'antimoniato di piombo è reintrodotta nella tavolozza di Lorenzo a partire dagli anni 30 (Amadori M. L. et al., 2012), forse per una sua riscoperta nei mercati veneziani frequentati durante i suoi soggiorni nella città tra 1526 e 1540.

Analizzando le opere su cui l'antimoniato di piombo è stato individuato, si osserva che il suo impiego, come nel caso della *Presentazione al tempio*, 1554-55 (riquadri 1

e 2 in figura 79) e nelle lumeggiature¹⁶⁷ (si veda tabella in allegato 2), è legato alla realizzazione di campiture di colore giallo brillante.

La lettura dei risultati ottenuti dalle indagini scientifiche permette di concludere che Lorenzo Lotto impiega l'antimoniato di piombo per gli stessi particolari decorativi per i quali, prima del 1530, sceglie il giallo di piombo e stagno. Ciò dimostra che la scelta dell'una o dell'altra tipologia di *giallolino* gli perveniva dalla necessità di esprimere campiture cromatiche dai toni giallo brillante, caratteristica comune sia agli stannati che agli antimoniati di piombo.

¹⁶⁶ Come ben evidente nelle tabelle in allegato 2 il giallo di piombo e stagno e l'azzurrite sono presenti nel verde del leggio nel *Polittico di Ponteranica*, 1522, Chiesa parrocchiale dei Santi Vincenzo e Alessandro (Amadori M. L. et al., 2012); nella veste di Santa Giustina, *Riposo durante la fuga in Egitto con Santa Giustina*, 1529-30, Ermitage, San Pietroburgo (Kalinina K.B., Et al. 2011)

¹⁶⁷ L'antimoniato di piombo è stato riconosciuto mediante XRF nella lumeggiatura della veste verde nell'*Abbattimento della fortezza* realizzato nel 1550, collezione privata in deposito presso Museo-Antico Tesoro della Santa Casa di Loreto.

Al 1531-1535 risalgono i dipinti murali del “Magno Palazzo” di Trento, altrimenti noto come “Palazzo del Buonconsiglio”, eseguiti da Dosso e Battista Dossi¹⁶⁸, Girolamo Romanino¹⁶⁹ e Marcello Foligno¹⁷⁰. Alcune delle campiture gialle indistintamente eseguite dai quattro artisti che si susseguirono nel cantiere, risultano applicate mediante antimonio di piombo.

Claudio Seccaroni (Seccaroni C., 2006, pp. 162-164) collega la presenza del pigmento nel cantiere trevigiano alla figura di Dosso Dossi, militante nella bottega di Raffaello e nel quale riconosce quel garzone inviato dal Sanzio a Venezia per l'acquisto di alcuni pigmenti utili alla decorazione della Loggia di Psiche (Golzio V., 1936).

Altra ipotesi avanzata da Seccaroni risiede nella figura di un artista di origine tedesca che, seppur per un breve periodo, lavorò ai dipinti murali del Palazzo del Buonconsiglio. Secondo l'autore potrebbe essere stato proprio questo artista ad introdurre nel cantiere il pigmento a base di piombo e antimonio (Seccaroni C., 2006, pp. 162-164).

Ma se invece l'antimonio di piombo fosse frutto di sperimentazioni di nuovi prodotti per rispondere alle esigenze degli artisti? D'altronde il rinvenimento del pigmento è ascrivibile ai primi tre decenni del XVI secolo, periodo in cui si collocano le produzioni artistiche della Loggia di Psiche e del Palazzo del Buon Consiglio ma anche le opere di Lorenzo Lotto.

Entro il terzo decennio del XVI secolo si collocano, inoltre alcuni dipinti di paternità di Marco Palmezzano nel quale oltre al giallo di Napoli, si riconosce l'impiego alternato dei pigmenti a base di piombo e stagno, e giallo di piombo, stagno e antimonio.

Il contatto con le diverse forme di *giallolino* probabilmente giunge al Palmezzano dagli spostamenti che compì in diverse città italiane durante gli anni della sua fervente produzione artistica. A Forlì si concretizza il suo apprendistato presso Melozzo che lo coinvolge a Loreto per la realizzazione dei dipinti murali della Cappella del Tesoro della Santa Casa, e a Roma nel cantiere per i dipinti dell'abside di Santa Croce a Gerusalemme. Nel 1495 è a Venezia dove apre una sua bottega e vi soggiorna fino al 1507. Negli anni successivi fino alla sua morte avvenuta nel 1537, il Palmezzano sarà presente principalmente in Emilia Romagna e nelle Marche (Paolucci A. et.al., 2005).

Dall'analisi di alcuni dipinti del Palmezzano emerge l'utilizzo dello stannato di piombo per i gialli della veste di uno degli angeli della *Madonna in trono con Bambino e Santi Giovanni Battista, Pietro, Domenico, e Maria Maddalena* eseguita nel 1493, per le aree della stessa cromia presenti nell' *Incoronazione della Vergine con i Santi Benedetto e Francesco* del

¹⁶⁸ Si dedicarono alla decorazione di diciannove ambienti del Palazzo tra ottobre del 1531 e la primavera del 1532 (Seccaroni C., 2006, pag. 162).

¹⁶⁹ Lavora alle decorazioni del Palazzo di Trento nel periodo compreso tra l'estate del 1531 e ottobre 1532 (Seccaroni C., 2006, pag. 162).

¹⁷⁰ Esegue i dipinti del palazzo trevigiano tra 1531 e 1532 (Seccaroni C., 2006, pag. 162).

1496¹⁷¹ e nella *Sacra Famiglia con Sant' Elisabetta e San Giovannino* del 1515¹⁷² (Seccaroni C., 2006, pp. 194-195).



Figura 80: a) *Madonna in trono col Bambino fra i santi Severo e Valeriano*, Marco Palmezzano, 1510, della Pinacoteca Civica di Forlì; b) *Madonna degli Angeli*, Marco Palmezzano, 1520, conservata presso la Chiesa degli Osservanti di Brisighella. Immagini tratte da Cauzzi D., 2003

La presenza di un giallo di piombo, stagno e antimonio si riconosce invece in tre opere eseguite dal Palmezzano entro il 1537. In particolare il pigmento è stato identificato nel fiore della veste dell'angelo della *Madonna in trono col Bambino fra i santi Severo e Valeriano*, 1510, della Pinacoteca Civica di Forlì (riquadro 1 in figura 80a, Cauzzi D., 2003), nella veste gialla di uno degli angeli reggi cortina della contemporanea *Madonna degli Angeli* conservata presso la Chiesa degli Osservanti di Brisighella (riquadro 1 in figura 80b Cauzzi D., 2003) e nei panneggi dei manti del Battista e dell'angelo musicante, della più tarda *Madonna in trono col Bambino, Angelo musicante, Lorenzo, Francesco, Antonio Abate, Domenico e Pietro* (1537) della Pinacoteca Vaticana (Seccaroni C., 2006, pp. 194-195). In quest'ultimo dipinto, per la realizzazione delle lumeggiature sulle chiavi di San Pietro, il Palmezzano impiega lo stannato di piombo (Seccaroni C., 2006, pp. 194-195). L'identificazione delle due tipologie di *giallolino* sulla *Madonna in Trono col Bambino* della Pinacoteca Vaticana, mette in evidenza come i composti siano impiegati indistintamente per rendere una tonalità giallo brillante. Non emergendo alcun indizio che ci possa condurre a pensare ad una scelta dell'artista mirata a fini

¹⁷¹ Entrambe le opere sono conservate alla Pinacoteca di Brera di Milano.

¹⁷² Il dipinto è collocato nelle sale della Pinacoteca Vaticana.

coloristici, si potrebbe pensare che per la realizzazione delle campiture gialle delle vesti, il Palmezzano avesse a disposizione il giallo di piombo, stagno ed antimonio. L' introduzione dello stannato di piombo, poiché relegato ad una piccola porzione del dipinto, potrebbe essere riconducibile avanzi di bottega.

La tavolozza dell'artista, infine, vede comparire l'antimoniato di piombo nella veste gialla dell'angelo e nel risvolto del manto San Girolamo nel *Cristo Portacroce*, del Museo Correr di Venezia (Seccaroni C., 2006, pp. 194-195).

In sintesi dallo studio dei gialli delle opere del Palmezzano sopra elencate, emerge che l'artista sceglie lo stannato di piombo per la realizzazione delle campiture delle vesti e delle lumeggiature dalla tonalità paglierina sia in dipinti eseguiti durante gli anni della sua prima formazione, sia in opere più tarde. Il pittore per le stesse esigenze artistiche utilizza il composto a base di piombo, stagno ed antimonio, in opere che risentono della tradizione veneziana.

L' impiego dell'antimoniato di piombo, infine, è fatto risalire ad un dipinto eseguito nel 1525, periodo in cui il pigmento, come sopra descritto, è utilizzato anche da altri artisti.

La raccolta di dati di letteratura relativi all'identificazione del *giallolino* nelle opere d'arte, ha messo in risalto come nel corso del 1500, l'ormai consolidato impiego dei gialli di piombo e stagno, sia affiancato dalle altre tipologie oggi conosciute.

L'introduzione dell'antimoniato di piombo e del giallo di piombo stagno e antimonio nelle tavolozze a partire dal XVI secolo, suggerisce l'avvio di una sperimentazione nei luoghi preposti alla produzione dei pigmenti, finalizzata alla fabbricazione di prodotti che potessero essere più confacenti alle esigenze degli artisti. Le correnti artistiche del XVII secolo spaziano dalla ricerca dell'imitazione di una natura carica di virtuosismi espressivi forniti mediante colori, luci ed ombre che pervengono da Caravaggio, alla ricerca di un dinamismo perfetto che si compie nella definizione di nuovi schemi compositivi ricercati tra classicismo e dinamicità delle forme. In questo periodo si diffonde anche, in contrapposizione alla tradizionale rappresentazione di scene storiche e sacre, la pittura di genere. È in questo frangente che va riconosciuta l'evoluzione delle tecnologie legate alla manifattura del *giallolino*.

Il processo di sperimentazione legato alle tecniche di produzione dei pigmenti è ben dimostrato dall'applicazione di indagini scientifiche alle superfici di colore giallo presenti sulle opere d'arte. Talvolta i risultati delle analisi evidenziano differenti quantitativi di piombo, stagno ed antimonio sulle campiture realizzate in una medesima opera oppure nello

stesso ciclo pittorico. Inoltre, durante il XVII secolo molti pittori, nel corso della loro carriera artistica (si vedano tabelle in allegato 2), si servono di più tipologie di *giallolino*.

Domenichino è annoverato dalla letteratura (Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006) come uno tra i primi artisti ad inserire contestualmente sulla propria tavolozza diverse forme di *giallolino*. Formatosi a Bologna nella scuola dei Carracci, nei primi anni del XVII secolo si trasferisce a Roma, dove trascorrerà gran parte della sua vita dedicandosi alla realizzazione di cicli pittorici ad affresco ma anche dipinti da cavalletto. Si allontanerà da Roma nei primi decenni del 1600 per spostarsi a Fano e Bologna e, tra 1630 e 1642, per recarsi a Napoli ad affrescare il Duomo di San Gennaro (AAVV, 2000, pp. 321-325).

L'elenco delle opere di Domenichino raccolte in allegato 2, evidenzia come l'artista abbia impiegato per la realizzazione delle campiture gialle sia lo stannato di piombo che il giallo di piombo, stagno ed antimonio. Nei casi in cui quest'ultimo è stato riconosciuto, Claudio Seccaroni (Seccaroni C., 2006, pp-196-197) rileva valori numerici discordanti nei rapporti tra stagno ed antimonio. In particolare nella *Caccia di Diana* della Galleria Borghese (Roma) e negli *Evangelisti* di Sant'Andrea della Valle¹⁷³ (1624-25), il rapporto Sb:Sn si approssima all'unità; nei dipinti murali della Cappella Nolfi di Fano (1617) e nella *Sibilla Cumana*, 1620-25, della Pinacoteca Capitolina (Roma) i conteggi di antimonio e stagno, rilevati mediante XRF, sono piuttosto variabili. Nella Cappella Nolfi il giallo delle scene con la *Deposizione* e la *Fuga in Egitto* presenta un rapporto Sb:Sn pari a 1:10; rientra nell'ordine di 1:2 nei casi della *Madonna in Gloria* e nell'*Adorazione dei Magi*. Infine, le campiture gialle della *Visitazione* e della *Deposizione* sembrano essere state realizzate mediante giallo di piombo e stagno.

L'eterogeneità dei dati relativi alla Cappella di Fano testimonia chiaramente che i pigmenti impiegati dall'artista derivano da partite di pigmenti differenti e probabilmente, poiché impiegati in più di una scena, potrebbero essere pervenuti al cantiere in tempi diversi.

Il contestuale impiego di stannato di piombo e giallo di piombo, stagno ed antimonio sulle opere di Domenichino si riconosce anche nella *Pala di San Petronio* (figura 81), della Galleria Nazionale di Arte Antica di Roma (1626-29). I due pigmenti sono stati impiegati singolarmente per rendere la cromia di alcuni particolari della raffigurazione pittorica¹⁷⁴.

¹⁷³ Allo stesso modo di Domenichino, il contemporaneo Giovanni Lanfranco impiega la stessa tipologia di pigmento per le campiture gialle della decorazione della cupola (Seccaroni C., 2006, pag. 197). Nel corso della sua produzione artistica sviluppatasi tra Roma, Parma, Piacenza, Fermo e Napoli (AA.VV, 2000, pp. 355-361), si serve in maniera alternata e congiunta sia dello stannato di piombo che del giallo di piombo, stagno ed antimonio. Per i dettagli dei dipinti si vedano le tabelle in allegato 2.

¹⁷⁴ Il giallo di piombo e stagno si identifica nella veste del Bambino, nel fondo, nella mitria S. Petronio e nelle decorazioni dei cuscini (riquadri 1-4 in figura 81). Il giallo di piombo stagno ed antimonio, con un rapporto

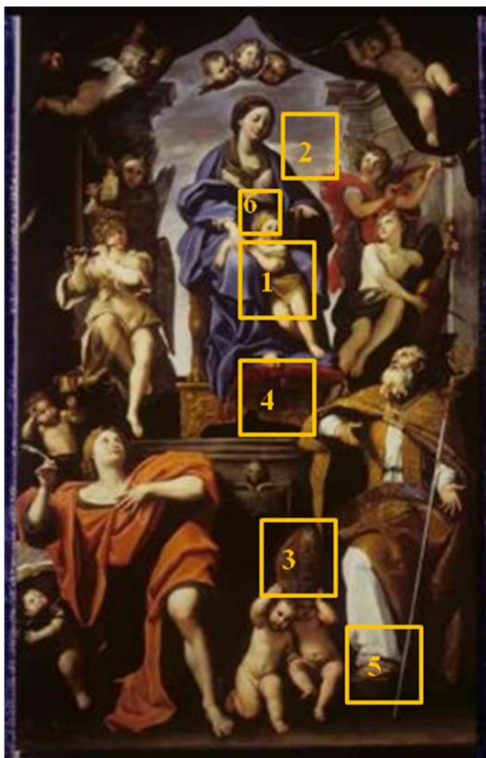


Figura 81: Pala di San Petronio, Domenichino, 1626-29, Galleria Nazionale di Arte Antica, Roma. Immagine tratta da Seccaroni C., 2006

Tuttavia i risultati delle analisi XRF derivanti dai puntamenti eseguiti nelle lumeggiature, nelle vesti, e nel trono lasciano ipotizzare per questi particolari la presenza di pellicole pittoriche dei due pigmenti applicate per sovrapposizione (Seccaroni C., 2006, pag. 245).

Altri interessanti casi di contestuale impiego delle tipologie di giallo di piombo, stagno ed antimonio, frutto di una raccolta sistematica (si vedano tabelle in allegato 2) operata da Claudio Seccaroni (Roy A., Berrie B.H., 1998, Sanchez-Lassa de los Santos A., 1999, Leonard M., et al. 2001, Seccaroni C., 2006, pp. 201-206), sono rappresentati dalle opere di Orazio ed Artemisia Gentileschi. Esponenti del naturalismo di stampo caravaggesco, i due artisti svilupparono il loro percorso artistico in diverse città italiane e straniere.

La prima fase produttiva di Orazio, concretizzatasi a Roma tra 1597 e 1615, vede il predominante impiego del giallo di piombo e stagno. Solo nella *Suonatrice di liuto* eseguita nella capitale nel 1615 si riconosce il giallo di piombo, stagno ed antimonio (Roy A., Berrie B.H., 1998; Seccaroni C., 2006).

Nei dipinti attribuibili al periodo marchigiano di Orazio, ascrivibile agli anni 1615-1621, si riscontra prevalentemente il giallo di piombo e stagno. Unica eccezione è rappresentata dalla *S. Cecilia e l'Angelo* nella versione della Galleria Nazionale dell'Umbria di Perugia, a cui l'artista lavora tra 1618-21. Nella tela perugina è stato riconosciuto solo il giallo di piombo, stagno ed antimonio (Roy A., Berrie B.H., 1998, Seccaroni C., 2006).

Le campiture gialle delle opere prodotte da Orazio a Genova tra 1621 e 1623, sono ottenute mediante applicazione di giallo di piombo, stagno ed antimonio. Infine, il giallo di piombo e stagno è stato riconosciuto nei dipinti che il Gentileschi esegue a Parigi (1624-1626) e Londra (1626-1639).

In sintesi dall'analisi dei dati sopra riportati, sembrerebbe che Orazio abbia avuto a disposizione il giallo di piombo e stagno nella maggior parte delle opere romane, marchigiane, londinesi e parigine. Il pigmento a base di piombo, stagno ed antimonio, invece,

SbSn=1, è stato invece riconosciuto nel calzare San Petronio e nei capelli del Bambino (riquadri 5-6 in figura 81) (Seccaroni C., 2006, pag. 245).

sperimentato durante l'ultimo soggiorno romano sarà di suo appannaggio esclusivo nelle produzioni genovesi.

La tavolozza di Artemisia Gentileschi prevede l'inserimento di tutte le tipologie di *giallolino* oggi conosciute. Dall'analisi sistematica eseguita da Claudio Seccaroni (Seccaroni C., 2006, pp. 203, 206) su alcune opere dell'artista, si rileva una certa coerenza e corrispondenza tra la tipologia di pigmento identificata ed i luoghi di realizzazione (si vedano tabelle in allegato 2). In sintesi: i dipinti risalenti ai periodi romani (1610-12; 1620) presentano il giallo di piombo, stagno ed antimonio, quelli realizzati a Firenze (1615-16) il giallo di piombo e stagno, infine, le opere del periodo napoletano (1630-37) contengono antimoniato di piombo¹⁷⁵.

Al primo quarto del XVII secolo sono riconducibili le due opere di Carlo Saraceni nelle quali è stato identificato il giallo di piombo e stagno e l'antimoniato di piombo (se vedano tabelle in allegato 2). La contemporanea presenza dei due pigmenti è stata identificata nel *Martirio di San'Erasmus*, 1612-14, conservato nella Cattedrale di Gaeta. In particolare l'artista rende, mediante applicazione del tipo I, il giallo brillante di una piuma decorativa sul cappello di uno dei personaggi astanti la scena. Il pigmento ternario, di cui si riconosce un rapporto Sb:Sn pari all'unità, invece, è applicato sul copricapo di un'altra figura tra la folla (Pelosi C. et al. 2007). La sperimentazione del prodotto potrebbe essere pervenuta al Saraceni da Roma dove è attestata la sua produzione artistica nei primi decenni del 1600 (Martinelli V., 1959).

L'impiego contestuale di giallo di piombo e stagno, piombo, stagno ed antimonio è stato identificato anche in Pietro da Cortona ed in particolare nell'*Incontro di Venere ed Enea*, (1630-35) conservato presso il Museo del Louvre di Parigi. In corrispondenza del giallo del drappeggio avvolge Venere, il composto ternario è impiegati in un primo strato più corposo; il giallo di piombo e stagno, invece, in uno strato sottile più superficiale (AAVV 1997; Rioux J. P., 1998).

Dall'analisi delle informazioni raccolte in letteratura e riassunte nelle tabelle in allegato 2, si deduce che a partire dal 1620 il giallo di piombo, stagno ed antimonio era una presenza costante sulla sua tavolozza. Lo stesso vale per Nicolas Poussin.

Durante il corso del XVII secolo numerosi artisti provenienti da Fiandre, Francia, Olanda e Spagna giunsero in Italia chiamati da ricchi mecenati per la realizzazione di opere d'arte. Il contatto con il dinamico clima culturale e artistico delle città italiane nelle quali soggiornarono, comportò un'inevitabile contaminazione stilistica che si ripercosse anche nell'adozione di materiali a loro sconosciuti. Relativamente al *giallolino* (si vedano tabelle in

¹⁷⁵ Altri dipinti realizzati a Napoli nel XVII secolo testimoniano che il pigmento era conosciuto nella città fin dai primi anni del 1600. In particolare l'antimoniato di piombo si riconosce nel *Ritrovamento della vera croce*, Landolfo Pompeo, 1610, S. Croce a Baiano (Avellino).

allegato 2) Rubens, Van Dyck, Velasquez, Veermer, Van Kassel e Rembrandt impiegano nei manufatti policromi eseguiti fuori dall'Italia solo il *giallo di piombo e stagno* (Kühn H., 1993; Roy A., 1999; Seccaroni C., 2006). Il contatto con la produzione artistica italiana li porta ad adottare giallo di piombo, stagno ed antimonio ma anche il giallo di Napoli.

In particolare il composto ternario è stato identificato nel *Ritratto di Giovanni Vincenzo Imperiale*, eseguito a Genova da Van Dyck nel 1625, nei ritratti di *Sir Robert Shirley* e *Lady Theresa Shirley*, realizzati dallo stesso artista durante il soggiorno del lord inglese e sua moglie a Roma (Seccaroni C., 2006, pag. 192).

Velasquez adotta il pigmento a base di piombo, stagno e antimonio per le campiture gialle di tre dipinti realizzati a Roma¹⁷⁶ (Garrido Perez C., 1992; Newman R, 1993) città nella quale soggiorna in diversi momenti a partire dal 1629-30 (Keith L., Carr D.W, 2009).

Dall'analisi di alcune opere di Rubens il giallo di Napoli è stato utilizzato per il *San Gregorio, Mauro, Pampiniano e Domitilla*, eseguito nel 1606 ed attualmente in deposito presso Gemäldegalerie di Berlino. Il pigmento a base di piombo, stagno ed antimonio, invece, è stato rinvenuto nell'*Adorazione dei Magi* del Prado. Il dipinto è stato iniziato da Rubens ad Anversa nel 1609 ma successivamente, tra 1628-29, ha subito modifiche ed ampliamenti da parte dello stesso autore che ci lavorerà a Madrid (Garrido C., García Màiquez J., 2004; Seccaroni C., 2006, pp. 210-11).

La raccolta dei dati di letteratura nelle tabelle in allegato mostra che a partire dalla seconda metà del XVII secolo il giallo di Napoli, di cui nella prima parte del 1600 si registra un impiego sporadico e spesso associato al composto ternario, comincia ad essere parte integrante delle opere policrome. Ciò dimostra che in questo periodo il mercato poteva proporre tre tipologie di *giallolino* consentendo agli artisti di esprimere al meglio la propria creatività anche mediante sfumature di colore differente.

3.6.3. Il giallolino nel XVIII secolo

L'avvicinarsi delle diverse forme di *giallolino* sulle tavolozze degli artisti a partire dal XV secolo è chiaramente dimostrata dall'esecuzione di indagini scientifiche sulle opere d'arte. Mentre nel XIV e XV secolo sono i due gialli di piombo e stagno a campeggiare sui manufatti policromi, nel corso dei secoli XVI e XVII ad essi si affiancano il giallo di piombo, stagno ed antimonio ed il giallo di Napoli.

Dall'esame di alcuni dipinti risalenti al XVIII secolo i cui dati sono raccolti nelle tabelle in allegato 2, si coglie una situazione diversa rispetto a quanto rilevato nei periodi precedenti.

¹⁷⁶ *La tunica di Giuseppe* (1630), del Monastero di San Lorenzo, El Escorial, *La fucina di Vulcano* del 1630 e *I giardini di villa Medici a Roma* (1650-51) entrambi al Museo del Prado di Madrid

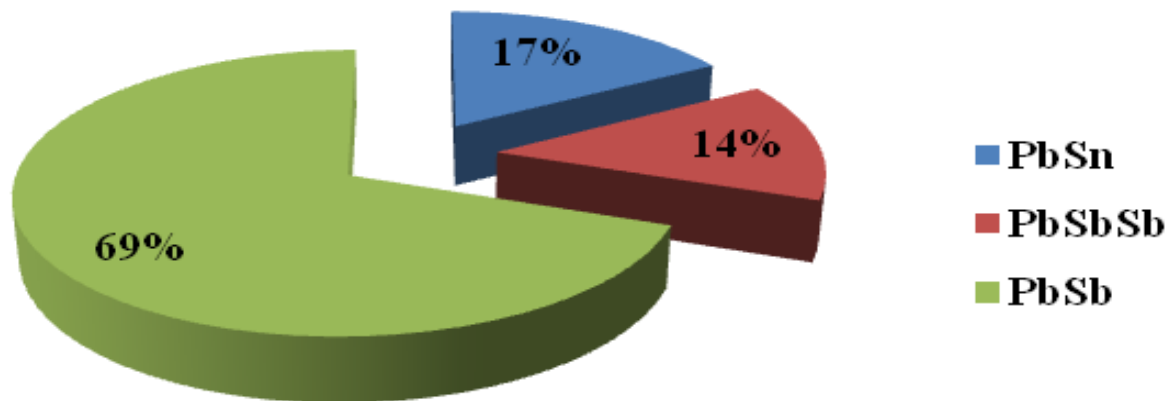


Figura 82: le diverse forme di giallino nei manufatti di interesse storico-artistico del XVIII secolo esaminati in questo studio.

Nonostante il numero di dipinti presi in considerazione sia in numero prettamente inferiore rispetto a quelli valutati per i secoli precedenti, i dati mostrati in figura 82 sono piuttosto rappresentativi.

Nel corso del XVIII secolo le campiture gialle sulle opere d'arte vengono realizzate sia con i composti a base di piombo e stagno che con giallo di piombo, stagno ed antimonio. I dati presentati nel grafico in figura 82 mostrano come un loro impiego sia legato complessivamente al 30% dei casi presi in considerazione per questo approfondimento.

Una maggiore ricorrenza sui manufatti indagati è legata al giallo di Napoli identificato nel 69% dei casi esaminati.

Nel corso del XVIII secolo si assiste ad un'apertura al contesto europeo grazie alle numerose commissioni che pervengono ai nostri artisti da committenti e regnanti dei territori fuori dall'Italia. Le opere richieste, sempre meno legate alla sacralità e all'esaltazione del potere, sono per lo più destinate a decorazioni di sale e palazzi della ricca e media borghesia. Molte delle opere che si realizzano in questo secolo sono rappresentate da dipinti di piccole dimensioni i cui generi prediletti sono paesaggi, ritratti e nature morte.

Gli artisti italiani e stranieri si districano dalla fitta rete intessuta di contatti e scambi culturali esprimendo totalmente la propria creatività artistica. Il rapporto tra le personalità artistiche di diversa provenienza geografica si ripercuote inevitabilmente sulle tecniche e la divulgazione di materiali.

Relativamente al *giallino*, in Italia seppur in maniera minore rispetto ai secoli precedenti, è ancora vivo l'impiego del giallo di piombo e stagno. Tuttavia si denota una generale tendenza verso l'adozione del giallo di Napoli. Il suo utilizzo, oltre che per le campiture ed i particolari ai quali si desidera fornire una tonalità giallo paglierino, è attestato anche per le zone di colore

verde. In questi casi l'antimoniato di piombo si trova in miscela con terre verdi che nel corso del XVIII secolo rimpiazzano i composti a base di rame, ampiamente utilizzati durante i secoli precedenti (Bomford D, Roy A., 1993).

Canaletto è uno degli artisti che impiega il giallo di piombo e stagno ma indubbiamente predilige il giallo di Napoli per le sue produzioni artistiche (si vedano tabelle in allegato 2). Lo impiega nei tocchi di colore giallo-bruno delle vesti, nelle lumeggiature e dei dettagli delle superfici ma anche in forma di pennellate di colore puro per i tocchi di luce. Coerentemente con la prassi che va affermandosi nel XVIII secolo, il Canaletto nelle sue produzioni artistiche realizza frequentemente sfumature di colore verde attraverso un impasto costituito da terre verdi e antimoniato di piombo al quale, per modificarne la tonalità, in base alle esigenze, poteva aggiungere ocre gialle e pigmenti bianchi o neri (Bomford D, Roy A., 1993).

Un esempio del *modus pingendi* di Canaletto è mostrato in figura 83. Nel dipinto raffigurante *Venezia: Campo San Vidal e Santa Maria della carità, il cortile dello scalpellino*, 1726-30, con pennellate di solo giallo di Napoli sono rese le lumeggiature della veste gialla indicata dal riquadro 2, lo stesso pigmento in miscela con terra verde ed ocre gialle si trova applicato sul prato indicato con il numero 1 in figura 83 (Bomford D, Roy A., 1993).



Figura 83: Venezia: Campo San Vidal e Santa Maria della carità, il cortile dello scalpellino , Canaletto, 1726-30, National Gallery of Art, Londra, NG127 Immagine tratta da Bomford D, Roy A., 1993

A dimostrazione della contaminazione tecnica degli artisti europei del XVIII secolo, William Hogart, artista inglese, utilizza il giallo di Napoli per rendere piccoli particolari delle vesti, dei tessuti e delle lumeggiature. Il pigmento è impiegato anche in miscela per contribuire a rendere particolari sfumature di colore nei grigi, nei bruni e nei verdi. Talvolta Hogart usa il giallo di Napoli e pigmenti blu per la realizzazione di sfumature di verde non raggiungibili servendosi esclusivamente dei pigmenti aventi queste caratteristiche cromatiche (Bomford D, Roy A., 1982, b).

Il giallo di Napoli è tra i pigmenti della tavolozza dell'artista olandese Jan von Huysum. Tuttavia in alcuni particolari gialli delle superfici policrome dei suoi dipinti sono stati identificati piccoli quantitativi di stagno probabilmente derivanti dalla tecnica di produzione del pigmento ma non influenti sulla struttura chimica del composto finale (Dick J. et al 2005; Seccaroni C., 2006). Altri casi simili sono stati riscontrati in dipinti eseguiti da artisti italiani del XVIII secolo (Seccaroni C., 2002, pag. 208).

Oltre al giallo di piombo e stagno e all'antimoniato di piombo, durante il XVIII secolo compaiono rari casi di utilizzo del giallo di piombo, stagno e antimonio. Uno degli esempi più rappresentativi risiede in due dipinti eseguiti dal pittore inglese Joshua Reynolds nella seconda metà del 1700.



Figura 84: *Lord Hearshfield of Gibraltar*, Joshua Reynolds, 1787, National Gallery of Art, Londra, NG111. Immagine tratta da Morrison R., 2010

L'artista utilizza il pigmento sia per rendere particolari decorativi mediante pennellate di colore singolo oppure, come in tutti gli altri casi citati, in miscela con altri pigmenti per ottenere sfumature di colore. Ma l'aggiunta del pigmento giallo a piccoli quantitativi di vermiglione e un pigmento nero, è talvolta messa in pratica da Reynolds come impasto da utilizzare come strato di finitura. È questo il caso del panciotto di *Lord Hearshfield of Gibraltar* evidenziato dal riquadro 2 in figura 84, in cui la miscela contribuisce a fornire una *nuance* crema utile a fornire il giusto contrasto cromatico con il bruno dei pantaloni (Morrison R., 2010)

Conclusione

Allo stato attuale delle ricerche l'impiego di prodotti a base di piombo, stagno e antimonio è documentato in pittura a partire dal periodo medievale.

Fatta eccezione per sporadici riconoscimenti dei pigmenti gialli di piombo e stagno in manufatti policromi del XII-XIII secolo, il tipo I ed il tipo II sembrano essere più frequenti nelle opere d'arte a partire dal XIV secolo. I primi esempi di manufatti policromi sui quali i gialli di piombo e stagno sono stati applicati derivano dalla tradizione toscana ed in particolare dalla pratica artistica di Giotto. Gli stannati di piombo, sebbene interessati da una lenta e graduale sostituzione di Pb_2SnO_4 a $PbSnO_3$, sono i soli a comparire sulla tavolozza degli artisti italiani e stranieri fino al XVIII secolo.

I pigmenti gialli caratterizzati dalla presenza di piombo, stagno ed antimonio nella formulazione chimica che li caratterizza, si affacciano sul panorama della pittura europea nei primi decenni XVI secolo. Tuttavia una loro presenza sulle opere d'arte è più frequente dal XVII secolo.

Mentre il pigmento a base di piombo, stagno ed antimonio è limitato alla prima metà del 1600, l'antimoniato di piombo, o giallo di Napoli, si colloca sulla tavolozza degli artisti a partire dal XVIII secolo, quando ormai le altre tipologie di *giallolino* erano quasi completamente cadute in disuso.

Il colore che contraddistingue questi pigmenti gialli e che ha influito sull'appellativo di *giallolino* con il quale sono passati alla storia, li ha resi particolarmente adatti ad essere applicati singolarmente o in miscela per esprimere in pittura le cromie percepibili nella realtà.

Il più frequente richiamo al *giallolino* sulle opere d'arte è quello che lo vede coinvolto insieme a pigmenti verdi, a base di rame fino al XVII secolo e terre nei secoli successivi, per rendere verdure, alberi e prati.

Una miscela di *giallolino*, azzurrite, indaco e oltremare è identificata soprattutto nelle opere d'arte risalenti al XIV-XV per rendere l'effetto cangiante di panneggi di vesti verdi, ma anche di altri particolari decorativi delle scene rappresentate e caratterizzati dalla medesima cromia.

I pigmenti gialli a base di piombo, stagno ed antimonio, si ritrovano addizionati alla biacca per fornire l'effetto di materiali lapidei o per ottenere una tonalità color crema; con ocre, terre, cinabro e vermiglione, tutti i pigmenti gialli sono coinvolti per contribuire alla definizione di sfumature di rosso.

Il *giallolino*, infine è utilizzato per rendere l'effetto di lustrature su particolari decorativi in pellicole pittoriche ottenute dal pigmento puro o addizionato ad altri.

La disamina di caso studio del periodo compreso tra XIV e XVIII secolo ha permesso di rilevare la presenza di più tipologie di pigmenti gialli in dipinti o cicli pittorici realizzati da un singolo artista o team di bottega. L'analisi dei particolari su cui i pigmenti gialli sono stati identificati non ha permesso di riconoscere differenziazioni funzionali a particolari decorativi. Le diverse forme di *giallolino* risultano indistintamente impiegate per la realizzazione di campiture gialle, verdi, azzurre ma anche come accessori per ottenere gli effetti di luce. In alcuni casi la presenza dell'una o dell'altra tipologia di giallo è legata a più fasi decorative e quindi riconducibile a lotti di pigmenti pervenuti al cantiere in tempi diversi. In altri casi si riconosce una tipologia di giallolino per campiture di superfici maggiori ed un'altra per più piccoli dettagli.

Da questo dato emerge che gli artisti, sebbene consapevoli delle caratteristiche chimico-fisiche dei pigmenti gialli a base di piombo, stagno ed antimonio, improntavano la scelta della tipologia da utilizzare nelle opere d'arte sulla base del colore o della disponibilità nei mercati presso i quali andavano a rifornirsi.

Il primo richiamo ad un *zallolin per dipingere* (Merrifield M. P., 1849, 1967) nella pratica vetraria è fatto risalire al Manoscritto Bolognese datato al XV secolo. Le indicazioni sono contenute nella ricetta 273 che prevede la fusione di minio, sabbia silicea, una calcina di piombo e stagno ed un *vetro giallo per pater nostre* (Merrifield M. P., 1849, 1967) che, come indicato dalla ricetta 272, è ottenuto da piombo e stagno calcinati. Le due ricette rappresentano un punto di riferimento nella letteratura relativa ai gialli di piombo e stagno poiché, dalle indicazioni in esse contenute, nel XIX secolo si è resa possibile la distinzione tra i due stannati di piombo gialli, noti come tipo I e tipo II.

Allo scopo di verificare i prodotti chimici ottenuti seguendo le indicazioni del Manoscritto bolognese sono stati prodotti campioni sperimentali partendo dalla fusione di metalli e dalla combinazione di ossidi di piombo e stagno tra 800 e 900°C per tempi compresi tra tre e cinque ore. La definizione di tempi e temperature, non indicati nelle ricette, è stata definita sperimentalmente mediante la produzione di campioni i cui pesi iniziali sono stati dedotti dalla stechiometria dei composti chimici Pb_2SnO_4 e Pb_2SnO_3 con i quali si definiscono, rispettivamente, il giallo di piombo e stagno tipo I e tipo II.

Dalla ricetta 272 si ottengono polveri di colore giallo pallido caratterizzate da una miscela di Pb_2SnO_4 e SnO_2 . Sottoponendo gli stessi reagenti a cotture per tempi e temperature differenti non si rilevano variazioni nella composizione chimica e nei colori dei prodotti finali.

I migliori prodotti si ottengono dalla fusione dei metalli poiché, l'inserimento degli ossidi nella miscela iniziale oltre a produrre biossido di stagno, sembra condurre ad una distorsione

del reticolo cristallino di Pb_2SnO_4 . Una seconda cottura dei campioni sperimentali non comporta nessuna variazione dei risultati.

Il *zallolin per dipingere* della ricetta 273 del Manoscritto Bolognese è stato prodotto da minio, silice, il prodotto ottenuto dalla ricetta 272 partendo dalla fusione dei metalli puri (PSMSBA1) e due tipologie di calcine di piombo e stagno. Poiché tra le ricette del manoscritto bolognese non sono contenute specifiche indicazioni per la calcinazione del piombo e dello stagno, il reagente è stato prodotto sperimentalmente cogliendo le indicazioni necessarie dai dettami presenti in altri ricettari.

Riproducendo la ricetta 273 del Manoscritto Bolognese si arriva alla formazione di composti omogenei e caratterizzati da una tonalità giallo intenso.

Il risultato migliore si ottiene dalla fusione di una miscela di minio, silice, il prodotto della ricetta 272 (PSMSBA1) e la calcina di piombo e stagno (CPbSnD, da Piccolpasso Pb:Sn=1:2) nella cui composizione chimica le analisi hanno riconosciuto il prodotto Pb_2SnO_4 .

Inserendo nella miscela di partenza una calcina in cui si riconoscono maggiori quantitativi di stagno (CPbSnC, da Darduin XCVII Pb:Sn=9:33), la polvere risultante dalla fusione è costituita da Pb_2SnO_4 ed SnO_2 .

Dall'analisi delle calcine di piombo e stagno indicate in alcune fonti dei secoli XVI-XIX, emerge che una loro produzione prevedeva rapporti variabili tra piombo e stagno. Tuttavia una maggiore percentuale di ricette sembra indicare maggiori quantitativi di piombo nella miscela di partenza.

I campioni sperimentali ottenuti dalle calcine di piombo e stagno sono caratterizzati da una colorazione giallo pallido. La caratterizzazione chimica dei prodotti ha rilevato la formazione di miscele costituite da Pb_2SnO_4 , SnO_2 e PbO . Un eccesso di biossido di stagno, come ipotizzabile dal rapporto dei reagenti di partenza, si rileva nei campioni CPbSnA, ottenuto dalla ricetta 13/c 3v. del Manoscritto di Danzica (Moretti C., 2004, pag. 92) e CPbSnC prodotto della ricetta XCVII del ricettario Darduin (Seccaroni C., 2006, pag. 148). Un'eccedenza di litargirio, invece, è dimostrata nel campione CPbSnB prodotto seguendo una delle ricette contenute nei ricettari del XVIII-XIX secolo studiati da Cesare Moretti e Sandro Hreglich (Moretti C., Hreglic S., 1984, pag. 18).

Dalla calcina di piombo e stagno ottenuta seguendo uno dei suggerimenti delle ricette indicata da Cipriano Piccolpasso e condiviso da Passeri, si arriva alla formazione di fase omogenea di Pb_2SnO_4 (CPbSnD), ovvero il composto chimico che riconosce il giallo di piombo e stagno I.

Dai risultati si potrebbe avanzare l'ipotesi che il giallo di piombo e stagno tipo I sia il prodotto di una calcina di piombo e stagno in cui i quantitativi dei metalli impiegati per la reazione siano tra loro in rapporto molare 2 a 1.

La comparsa dell'antimonio come reagente per la preparazione di un prodotto giallo è indicata a partire dal XVII secolo. La sua presenza è associata al piombo, congiuntamente a piombo e stagno e talvolta a zinco per la per la preparazione di composti gialli utili alla decorazione di vetri, smalti e maioliche.

Al di là delle fonti comuni che possono associare i contenuti delle ricette e i numerosi errori dovuti alla trascrizione di pratiche lungamente tramandate in forma orale, tra XVI e XX secolo sono numerose le ricette che si riferiscono alla preparazione di prodotti gialli a base di piombo, stagno ed antimonio. Nelle stesse fonti spesso viene dichiarato che una loro produzione può subire variazioni rispetto ai quantitativi indicati in base all'esperienza di chi produce i materiali. Lo scopo ultimo era quello di ottenere composti macroscopicamente omogenei anche ricorrendo a più cotture dello stesso materiale.

Dalla riproduzione di quattro delle sei ricette presenti nel trattato di Piccolpasso, si ottengono polveri dalla tonalità giallo caldo. Il risultato è conseguito a prescindere dai rapporti tra i reagenti che in tutti i casi sono identificati in 1:2 a favore di piombo o antimonio in base alle ricette. La caratterizzazione chimica dei prodotti sperimentali ottenuti, rileva la formazione di una miscela in cui le più importanti si riconoscono in $Pb_2Sb_2O_7$, formula chimica con la quale si identifica il giallo di Napoli e $PbSb_2O_6$, antimoniato di piombo noto come rosiaite. Nei campioni in cui tra i reagenti di partenza sono previsti maggiori quantitativi di NaCl (PSASZ e APB) oltre a più fasi di antimoniato di piombo, possono essere presenti composti clorurati.

Inoltre per la preparazione degli antimoniati di piombo è molto importante il mezzo in cui far avvenire la sintesi. Impiegando la porcellana (APA1) si crea una sorta di invetriatura gialla difficilmente asportabile dalla superficie del crogiolo. Migliori risultati si ottengono impiegando un supporto piano di terracotta. Inoltre, la temperatura di fusione, oltre a garantire un prodotto omogeneo, determina la formazioni di fasi differenti dell'antimoniato di piombo.

La riproduzione di una parte della ricetta indicata da Valerio Mariani da Pesaro per la manifattura di un antimoniato di piombo porta alla prevalente formazione di rosiaite oltre ad altre forme cristalline di antimoniato di piombo che, data la stretta somiglianza con quelle riconosciute non ne permettono un preciso riconoscimento.

Il giallo di piombo, stagno ed antimonio rappresenta il caso più complesso poiché connesso alle anime. Si tratta di materiali impiegati nella tecnologia vetraria e soggette a tecniche di manifattura piuttosto complesse distribuite in più fasi di lavorazione.

La riproduzione del giallo contenente tutti e tre gli elementi chimici porta alla formazione di polveri dal colore giallo caldo. Il miglior prodotto è stato ottenuto facendo reagire minio (Pb_3O_4), ossido di stagno (SnO_2) e ossido di antimonio (Sb_2O_3) in proporzione $\text{Pb}:\text{Sn}:\text{Sb}=2:1:1$ (moli) per 3 ore a 925°C .

Un campione difficilmente staccabile dal crogiolo, ma chimicamente associabile alla formula chimica con la quale si definisce il giallo di piombo stagno e antimonio è stato prodotto riproducendo la ricetta 123 (c.30r) del Manoscritto di Danzica (Moretti C., Hreglich S., 2004, pag. 121).

Rispecchiando l'evoluzione cronologica dell'impiego dei gialli di piombo e stagno sulle opere d'arte, i precetti indicati nelle ricette suggeriscono che fino al XVI secolo il *zallolino* venisse riferito solo alla preparazione di stannati di piombo. A partire dal XVI ad essi si affiancano formulati che prevedono l'aggiunta di antimonio.

In conclusione la riproduzione delle ricette ha evidenziato una differenza di colore tra i gialli a base di piombo stagno ed antimonio. Gli stannati di piombo si caratterizzano per una colorazione giallo brillante, gli antimoniati di piombo ed i gialli caratterizzati dalla presenza di piombo, stagno ed antimonio sono invece contraddistinti da una colorazione giallo caldo.

In un processo che di pari passo procede con la disponibilità dei pigmenti sul mercato, gli artisti si sono rivolti alla scelta delle diverse tipologie di pigmenti gialli da impiegare sulle opere d'arte in base alle caratteristiche cromatiche più congeniali alle loro esigenze di cantiere.

Bibliografia

AAVV, 2000, *L'Idea del Bello. Viaggio per Roma nel Seicento con Giovan Pietro Bellori*, catalogo della mostra, 29/03/00-26/06/200, Palazzo delle Esposizioni ed ex Teatro dei Dioscuri, Roma, De Luca Editore, Roma.

AAVV, 2008, *Giovan Battista Moroni, "La Trinità che incorona la Vergine"*, Fondazione Credito Bergamasco ed., Milano.

AAVV, 2009, *Sassetta: The Borgo San Sepolcro Altarpiece*, Machtelt Israels, Villa I Tatti eds, The Harvard University Center for Italian Renaissance Studies, Florence, Primavera Press, Leiden, 2 volumi.

AAVV, 2011, *Lorenzo Lotto. Un lustro per tre capolavori*, Pazzoli A., Villa G.F. eds., Bergamo.

Acidini C., Paolucci A. (a cura di), 2002, *Antonello agli Uffizi, Un acquisto dello stato per il riscatto dell'eredità Bardini*, Giunti Editore, Firenze.

Acidini Luchinat C., Scudieri M., (a cura di), 2008, *L'Angelico ritrovato: studi e ricerche per la pala di San Marco*, Sillabe Editore, Livorno.

Agresti G., 2012, *I gialli di piombo, stagno e antimonio tra tecniche di produzione ed esigenze artistiche: risultati preliminari*, in Bordino C., Di Noia R. (a cura di), *La Ricerca Giovane in cammino per l'arte*, a cura di, Gangemi Editore, 2012, pp. 149-161

Agricola G., 1548, *Georgii Agricola de ortu & causis subterraneorum lib. V. De natura eorum quae efflunt ex terra lib. IIII. De natura fossilium lib. X. De veteribus & novis metallic lib. III. Bermannus; sive, de re metallica dialogus. Interpretatio Germanica vocum rei metallicaee*, Basilea.

Amadori M.L., Baraldi P., Barcelli S., Poldi G., 2012, *New studies on Lorenzo Lotto's pigments: non-invasive and micro-invasive analyses*, in Vezzalini G., Zannini P. (a cura di), *Atti del VII Congresso Nazionale di Archeometria*, 22-24/02/12, Modena, pp. 896-905.

André J., 1949, *Etude sur les termes de couleur dans la langue latine*, Parigi,

Baldinucci F., 1681, *Vocabolario toscano dell'arte del disegno nel quale si esplicano i propri termini e voci*, Firenze.

Ball P., 2001, *Colore. Una biografia*, R.C.S. Libri S.p.a., Milano.

Bandera S., Nicola A.R., Parodi V., Frezzato F., Monni E., 2005, *Gli affreschi trecenteschi dell'abbazia di Chiaravalle Milanese: il primo maestro a confronto con il cantiere giottesco, restauro in corso*, in atti del convegno *Scienza e Beni Culturali XXI, Sulle pitture murali. Riflessioni, conoscenze, interventi*, Bressanone 12-15 luglio 2005, pp. 793-811

Beal M., 1984, *A Study of Richard Symonds. His Italian Note-books and their Relevance to Seventeenth-century Painting Techniques*, New York-London, pp. 235, 252.

Beare J.I., 1906, *Greek theories of elementary cognition from Allcmaeon to Aristotle*, Londra.

Bell I.M., Clarck R.J.H., Gibbs P. J., 1997, *Raman spectroscopy library of natural and synthetic pigments (pre - ~1850)*, in «Spectrochimica Acta Part A», 53, pp. 2159-2179.

Bellori G.P., 1664, *Nota delli musei, librerie, Galerie, et ornamenti di statue e pitture ne palazzi, nelle case, e ne' giardini di Roma*.

Bellosi L., 2000, *Come un prato fiorito: studi sull'arte tardo gotica*, Milano.

Bellucci R., Castelli C., Ciani Passeri M., Ciatti M., Giovannini C., Parri M., Petrone P., Rossi Scarzella C., Santacesaria A., 1990, *Tecniche pittoriche del tredicesimo secolo: Il dossale di Meliore di Jacopo in San Leolino a Panzano*, in «OPD Restauro», 2, pp. 186-211

Bellucci R., Frosinini C., Brunetti G. C., Pezzati L., Poggi G., 2005, *La Vergine delle Rocce di Leonardo, la sorpresa dell'underdrawing della versione di Londra*, in «Kermes», 60, pp. 39-53.

Benazzi G., 2010, *Gentile da Fabriano e compagni nel Palazzo dei Trinci a Foligno*, in Fabjan B., Cardinali M., De Ruggieri M. B. (a cura di), *Atti del Convegno Materiali e tecniche nella pittura murale del Quattrocento. Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca*, Sapienza Università di Roma, 20-22/02/2002, Vol. I, pp. 213-226.

Bensi P., 1980, *Gli arnesi dell'arte. I Gesuati di San Giusto alle Mura e la pittura del rinascimento a Firenze*, in «Studi di storia delle arti», 3, pp. 33-47.

Bensi P., 1990, *La pellicola pittorica nella pittura murale in Italia: materiali e tecniche esecutive dall'alto medioevo al XIX secolo*, in Danti C., M. Matteini, Moles A. (a cura di) *Le pitture murali. Tecniche, problemi, conservazione*, Firenze, pp. 73-102.

Bensi P., Montiani Bensi M.R., 1999, *Osservazioni tecniche e iconografiche sui colori gialli nella pittura del XVI e XVII sec.*, in «Scritti ed immagini in onore di Corrado Maltese», Roma, pp. 167-175.

Bersani D., Lottici P.P., Casoli A., Cauzzi D., 2008, *Pigments and binders in 'Madonna col Bambino e S. Giovannino' by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS*, in «Journal of Cultural Heritage», 9, pp. 97-102.

Bertelli C., Brigante G., Giuliano A., 1991, *Storia dell'arte Italiana*, vol 3, Electa/Bruno Mondadori, Milano.

Berti G., Gelichi S., Mannoni T., 1997, *Trasformazioni tecnologiche nelle prime produzioni italiane con rivestimenti vetrificati (secc.XII-XIII)*, in Actes du VI^e Congrès de l'AIECM2 *La céramique médiévale en Méditerranée*, Aix en Provence, novembre 1995, 1997, pp. 383-403.

Bertorello C., 2010, *Struttura e funzionamento di un cantiere pittorico. Beato Angelico e Luca Signorelli nel Duomo di Orvieto*, in Fabjan B., Cardinali M., De Ruggieri M. B. (a cura di), *Atti del Convegno Materiali e tecniche nella pittura murale del Quattrocento. Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca*, Sapienza Università di Roma, 20-22 febbraio 2002, Vol. I, pp. 93-105.

Bianchin S., Favaro M., Vigato P. A., Botticelli G., Germani G., Botticelli S., 2009, *The scientific approach to the restoration and monitoring of mural paintings at S. Girolamo Chapel – SS. Annunziata Church in Florence*, in «Journal of Cultural Heritage», 10, pp. 379–387.

Bielier A., 1963, *L'homme et la femme dans la morale calviniste*, Ginevra.

Billinge R., 2009, *Some panels from Sassetta Sepolcro alterpiece, revisited*, in «National Gallery Technical Bulletin», 30, pp. 8–25

Billinge R., Campbell L., Dunkerton J., Foister S., Kirby J., Pilc J., Roy A., Spring M., White R., 1997, *Methods and materials of northern European painting in the National Gallery, 1400-1550*, in «National Gallery Technical Bulletin», 18, pp. 6-55.

Billinge R., Gordon D., 2008, *The use of the gilded tin in Giotto's Pentecost*, in «National Gallery Technical Bulletin», 28, pp. 76-80

Billinge R., Syson L., Spring M., 2011, *Altered Angel's: two panels for the Immaculate Conception Altarpiece once in San Francesco Grande, Milan*, in «National Gallery Technical Bulletin», 32, pp. 57-77.

Bimson M. e Freestone I. C., 1983, *An analytical study of the relationship between the Portland Vase and other Roman Cameo Glasses*, «Journal of Glass Studies», vol.25, pp. 55-64.

Biringuccio V., 1540, *De la Piroctehnia libri X*, Venezia.

Birren F., 1965, *History of color in painting*, New York.

Birren F., 1987, *Colore*, Milano.

Blockx J., 1926, *A compendium of painting*, Aversa.

Bomford D, Roy A., 1982 (a), *Canaletto's 'Venice: Feastday of S. Roach'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 6, pp. 40-43.

Bomford D, Roy A., 1982 (b), *Hogart's 'Marriage à la mode'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 6, pp. 40-43.

Bomford D, Roy A., 1993, *Canaletto's 'Stonemason's Yard' and 'San Simeone Piccolo'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 14, pp. 34-41.

Borghini R., 1584, *Il Riposo*, (anast. Hildesheim 1969).

Borgia I., Brunetti B. G., Miliani C., Ricci C, Seccaroni C., Sgamellotti A., 2007, *The combined use of lead-tin yellow type I and II on a canvas painting by Pietro Perugino*, J in «Journal of Cultural Heritage», 8, pp. 65-68.

Borrelli E., Seccaroni C., Moioli P., 2004, *Misure colorimetriche e analisi di fluorescenza X sulla Pietà e sulla Flagellazione di Sebastiano del Piombo nel Museo Civico di Viterbo*, in Barbieri C. (a cura di), catalogo della mostra *Notturmo sublime. Sebastiano e Michelangelo nella Pietà di Viterbo*, 20 maggio-25 luglio 2004, Viterbo, pp. 107-116

Boyle R., 1664, *Experiments & Consideration Touching Colours*, London.

Braham A., Wyld M., 1984, *Raphael's 'S. John the Baptist Preaching'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 8, pp. 15-23.

Brandi C., 2006, Maria Andaloro (a cura di), *Tra Medioevo e Rinascimento. Scritti sull'arte*, Milano

Brannt W. T. e Wahl W. H., 1186, *The techno-chemical receipt book edited chiefly from the German of Drs. Winkler, Elsner, Heintze, Mierzinski, Jacobsen, Kollerm and Heinzerling*, with addition by William Brannt e William H. Wahl, Philadelphia.

Brunello F., 1968, *L'arte della tintura nella storia dell'umanità*, Vicenza.

Brunner K., 1837, *Ueber das Neapelgelb*, in «Polytechnischest Journal», 77, Stuttgart, pp.379-383.

Burgio L., Clark R. J.H., Theodoraki K., 2003, *Raman microscopy of Greek icons: identification of unusual pigments*, in «Spectrochimica Acta Part A», 59, pp. 2371-2389

Burmster A., Krekel C., 2000, „Azuri oltremarini, lache et altri colori fini“: *auf der Suche nach der velorenen Farbe*, in Syre C. (a cura di) catalogo dell'esposizione *Tintoretto, Die Gonzaga-Zyklus* (Monaco, Neue Pinakotek, 17-05-2000/28-08-2000), Monaco.

Buzzegoli E., Cardaropoli R., Kunzelman D., Moioli P., Montalbano L., Piccolo M., Seccaroni C., 2000, *Valerio Mariani da Pesaro, il trattato "della miniatura": primi raffronti con le analisi e le opere*, in «OPD Restauro», Rivista dell'Opificio delle Pietre Dure e Laboratori di Restauro di Firenze, 12, pp. 248-256.

Caffaro A. (a cura di), 2000, *Teofilo Monaco. Le varie arti. De diversis artibus. Manuale di tecnica artistica medievale*, Palladio Editore, Salerno.

Camerota F. (a cura di), 2001, Catalogo della mostra *Nel segno di Masaccio, l'invenzione della prospettiva*, Galleria degli Uffizi, Firenze, 16/10/2001-20/01/2002, Giunti, Firenze.

Capra F., 2012, *L'anima di Leonardo: Un genio alla ricerca del segreto della vita*, RCS Libri S. p. a., Milano.

Cascales C., Alonso J.A., Rasines I., 1986, *The new pyrochlores $Pb_2(MSb)O_{6,5}$ ($M=Ti, Zr, Sn, Hf$)*, in «J. Mater. Sci. Lett.», 5, pp. 675-677.

Casoli A., Fiorin E., Lazzarini L., Volpin S., 2010, *Sebastiano del Piombo a Venezia. Materiali e tecnica pittorica di alcune sue opere*, in Esteban S.A., Marocchini B., Seccaroni C. (a cura di), *Atti del Convegno internazionale Sebastiano del Piombo e la Cappella Bogherini nel contesto della pittura rinascimentale*, 13-14 maggio 2009, Real Accademia de España en Roma, in «Kermesquaderni», Nardini Editore, Firenze, pp. 117-122.

Cauzzi D., 2003, *Marco Palmezzano, due Madonne in trono e un giallo.... risolto*, in «Kermes», 49, pp. 59-63.

Cauzzi D., Seccaroni C., 2009, *Il polittico di Giotto nella Pinacoteca nazionale di Bologna: nuove letture*, Centro Di Editore, Firenze.

Cecchi A., 2008, *Botticelli*, Federico Motta Editore

Cennini C., 1982, *Il libro dell'arte. Commentato e annotato da Franco Brunello con una introduzione di Licisco Magagnato*, Neri Pozza Editore, Vicenza.

Champan H., Henry D., Plazzotta E., 2004, catalogo della mostra *Raphael from Urbino at Rome*, National Gallery of London, 20 ottobre 2004- 16 gennaio 2005, National Gallery Company Limited, Londra.

Christiansen K., 2009, *Sassetta a century later*, in *Sassetta: The Borgo San Sepolcro Altarpiece*, edited by Machtelt Israels, Villa I Tatti eds., The Harvard University Center for Italian Renaissance Studies, Florence, Primavera Press, Leiden, 1, pp. 27-36.

Churc A. H., 1901, *The chemistry of pains and paintings*, Londra.

Ciatti M., 2012, *Il restauro delle pitture su tavola del XII secolo e il loro contributo alla storia dell'arte*, in Frosinini C., Monciatti A., Wolf G. (a cura di), *La pittura su tavola del*

secolo XII, *Riconsiderazioni e nuove acquisizioni a seguito del restauro della Croce di Rosano*, 2012, pp. 43- 49.

Clark R.J.H., Cridland L., Kariuki B.M., Harris K.D.M., Withnall R., 1995, *Syntesis, Structural Characterisation and Raman Spectroscopy of the Inorganic Pigments Lead Tin Yellow Types I and II and Lead Antimonate Yellow: Their Identification on Medieval Paintings and Manuscripts*, in «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», **16**, pp. 2577-2582.

Conti G. (a cura di), **Piccolpasso C.**, 1976, *I tre libri dell'arte del vasaio*, Firenze.

Coremans P., Gettens R. J. and Thyssen J., 1952, *La technique des Primitifs Flamands*, in «Studies in Conservation», 1, p. 16.

Coremans, P., and Thissen, J., 1961, *Het Calvarie-drieluik toegeschreven aan Justus van Gent en de bijhorende predella*, in «Bull. Inst. Royal du Patrimoine Artistique», 4, p. 30.

Cuomo di Caprio N., 1988, *La ceramica in archeologia. Antiche tecniche di lavorazione e moderni metodi d'indagine*, «L'Erma» di Bretschneider, Roma.

D'Adda R., 2004, *Lotto*, Skira, Milano.

Daniilia S., Minopoulou E., Andrikopoulos K. S., I. Karapanagiotis K. S., Kourouklis G. A., 2008, *Evaluating a Cumaen Sibyl. Domenichino or later? A multi analytical approach*, in «Anal. Chim. Acta», **611**, pp. 239-249.

Danti C. e Felici C., 2005, *Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di restauro e innovazioni metodologiche*, parte I, *Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: aspetti storico-artistici e vicende conservative*, in atti del convegno *Scienza e Beni Culturali XXI, Sulle pitture murali. Riflessioni, conoscenze, interventi*, Bressanone 12-15/07/2005, pp. 30-38

De Wild A. M., 1929, *The Scientific examination of pictures*, Londra

Denninger E., 1955, *Lichtbeständigkeitsprüfungen an Bleistannat*, in «Maltechnik», 61,

Dik J., Hermens E., Peschar R., Schenk H., 2005, *Early production recipes for lead antimonite yellow in Italian Art*, in «Archaeometry», **47**, 3, pp. 593-607.

Doerner M., 1962, *The materials of the artists and their use in painting with notes on techniques of the old masters*, New York.

Dossie R., 1765, *The handmaid to the arts*, vol 1, Londra

Douglas M., 1992, *Purity and ranger*, Londra.

Dunkerton J., 1983, *'The death of the Virgin': a technical approach to an art-historical problem*, in «National Gallery Technical Bulletin», 7, pp. 20-29.

Dunkerton J., 1993, *The technique and restoration of Bramantino's Adoration of the Kings*, in «National Gallery Technical Bulletin», 14, pp. 43-61.

Dunkerton J., 2010, *Giorgione and not Giorgione: The conservation history and the technical examination of Il Tramonto*, in «National Gallery Technical Bulletin», 31, pp. 42-63.

Dunkerton J., 2011, *Leonardo in Verrocchio's workshop: re-examining the technical evidence*, in «National Gallery Technical Bulletin», 32, pp. 4-31.

Dunkerton J., Howard H., 2009, *Sebastiano del Piombo's Raising of Lazarus: A History of change*, in «National Gallery Technical Bulletin», 30th anniversary volume, pp. 26-51.

Dunkerton J., Howard H., 2010, *Il colore nella Resurrezione di Lazzaro*, in Esteban S.A., Marocchini B., Seccaroni C. (a cura di), *Atti del Convegno internazionale Sebastiano del Piombo e la Cappella Bogherini nel contesto della pittura rinascimentale*, 13-14/05/2009, Real Accademia de España en Roma, in «Kermesquaderni», Nardini Editore, Firenze, pp. 71-74.

Dunkerton J., Penny N., Roy A., 1998, *Two painting of Lorenzo Lotto in the National Gallery*, in «National Gallery Technical Bulletin», 19, pp. 52-63.

Dunkerton J., Plazzotta C., 2001, *Vincenzo Foppa's The Adoration Kings*, in «National Gallery Technical Bulletin», 22, pp. 18-28.

Dunkerton J., Roy A., 1996, *The materials of a group late fifteenth century Florentine panel paintings*, in «National Gallery Technical Bulletin», 17, pp. 21-31.

Dunkerton J., Syson L., 2010, *In search to Verrocchio painter: the cleaning and examination of The Virgin and Child with two Angels*, in «National Gallery Technical Bulletin», 31, pp. 4-41.

Eastaugh N., 1988, *Lead Tin Yellow: Its history, manufacture, colour and structure*, thesis for the degree of Ph.D., Courtauld Institute of Art, University of London.

Ernout A. e Meillet A., 1954, *Dictionnaire étymologique de la langue latine*, 4^a edizione, Parigi.

Fabjan B., Dalla Nave P., Moioli P., Seccaroni C., Cardinali M., De Ruggieri M.B., Falcucci C., 2010, *La volta del coro di Santa Maria del Popolo a Roma*, in Fabjan B., Cardinali M., De Ruggieri M. B. (a cura di), *Atti del Convegno Materiali e tecniche nella pittura murale del Quattrocento. Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca*, Sapienza Università di Roma, 20-22/02/2002, Vol. I, pp.439-452.

Fattorini G., 2010, *Gentile da Fabriano, Jacopo della Quercia and Siena: the 'Madonna dei banchetti'*, in «The Burlington Magazine», CLII, pp. 152-161

Favaro M., Vigato P. A., Andreotti A., Colombini M. P., 2005, *La Medusa by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation*, in «Journal of Cultural Heritage», 6, pp. 295-305.

Felicetti P. Bruni B., 2010, *Il restauro dei dipinti della Loggia della Sala delle Rose, della Sala degli Imperatori e del Corridoio*, Cardinali M., De Ruggieri M. B. (a cura di), *Atti del Convegno «Materiali e tecniche nella pittura murale del Quattrocento. Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca»*, Sapienza Università di Roma, 20-22/02/2002, Vol. I, pp. 227-233.

Felici A. C., Fronterotta G., Piacentini M., Nicolais C., Sciuti S., Venditelli M., Vazio C., 2004, *The wall paintings in the former Refectory of the Trinità dei Monti convent in Rome: relating observations from restoration and archaeometric analyses to Andrea Pozzo's own treatise on the art of mural painting*, in «Journal of Cultural Heritage», 5, pp. 17-25.

Fiorin E., Vigato P. A., 2007, *Teodelinda's tales at Monza Cathedral: A physico-chemical diagnosis of the pictorial cycle*, in «Journal of Cultural Heritage», 8, pp. 13-25.

Fitzhung W. E., 1997 , *Orpiment and realgar*, in Fitzhung W. E., Ed., *Artists's Pigments, A Handbook of their history and characteristics*, vol. 3, National Gallery of Art, Washington, pp. 47-79

Fougeraux de Bonderoy A. D., 1766, *Mémoire sur le giallolino ou jaune de Naples*, in «Histoire de l'Académie Royale des Sciences», Paris, pp. 303-14.

Frost R., Martens W. , Williams P., 2003, *Raman spectroscopy of the minerals boléite, cumengéite, diaboléite and phosgenite –implications for the analysis of cosmetics of antiquity*. in « Mineralogical Magazine», 61(1), pp. 103-111.

Frost R.L. and Bahfenn, S., 2010, *Raman spectroscopic study of the mineral finnemanite $Pb_5(As_3+O_3)_3Cl$* , in «Journal of Raman Spectroscopy», 41(3), pp. 329-333.

Friederich G., Marx R., 1972, *Untersuchungen an synthetischem bintheimit- $Pb_2Sb_2O_7$* , in «Erzmetall», 15, pp. 72-75.

G. Poldi, G.C.F. Villa, 2011, *A new examination of Giovanni Bellini's 'Pesaro Altarpiece': recent findings and comparisons with other works by Bellini*, in Postprints of the Conference, M. Spring ed., *Studying Old Master Paintings: Technology and Practice. The National Gallery Technical Bulletin 30th Anniversary Conference*, London, 16-18/09/2009, London 2011, pp. 28-36.

Gage J., 1993, *Colour and culture*, London.

Garrido C., García Màiquez J., 2004, *Rubens' Adoration of the Magi. Materials and pictorial technique*, in Vergara A. (a cura di), *Rubens the Adoration of the Magi*, Madrid, pp. 141-154.

Garrido Perez C., 1992, *Velasqu ez. Técnica y evolución*, Madrid

Gavelier G. (a cura di), 1765, *Didier-Francois d' Arclais de Montamy*,

, Parigi

Gerschel L., 1966, *Couleurs et teintures chez divers peuples indo-europ ens*, in «Annales, Economies, Soci t s, Civilisations», tomo XXI, pp. 603-624.

Gettens R. J. e Stout G. L., 1966, *Painting materials, A short encyclopedia*, New York

Gettens R. J., 1947, *The Materials in a Painting by Spinello Aretino*, in «Bulletin of the Fogg Museum of Art», 10, pp. 188-193.

Gettens R. J., Kühn H., Chase W.T., 1986, *Lead White*, in Roy A. ed., *Artist' Pigment A handbook of their history and characteristics*, vol 2, pp. 67-81

Giantomassi C., Zari D., 2010, *La Cappella Bella nella Collegiata di Santa Maria Maggiore a Spello*, in Fabjan B., Cardinali M., De Ruggieri M. B. (a cura di), *Atti del Convegno Materiali e tecniche nella pittura murale del Quattrocento. Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca*, Sapienza Università di Roma, 20-22/02/ 2002, Vol. I, pp.425-429.

Gigante G. E., Maltese C., Rinaldi S., Sciuti S., 1991, *In situ ND analyses of XVI and XVII centuries Italian paintings*, in «Archeometry '90», Atti del 27 International Symposium on Archaeometry, Heidelberg 2-6/04/1990, 255-264.

Golzio V., 1936, *Raffaello nei documenti, nelle testimonianze dei contemporanei e nella letteratura del suo secolo*, Pontificia Insigne Accademia Artistica dei Virtuosi al Pantheon, Città del Vaticano.

Gordon D., Bomford D., Plesters J., Roy A., 1985, *Nardo Di Cione's 'Altarpiece: Three Saints'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 9, pp. 21-37.

Gordon D., Wyld M., Roy A., 2002, *Fra Angelico's predella for high altarpiece of San Domenico, Fiesole*, in «National Gallery Technical Bulletin», 23, pp. 4-19.

Grimaldi G. e Sordi K. (a cura di), 2003, *L. Lotto: Libro di spese diverse*, Loreto.

Guzzi R., 2011, *La strana storia della luce e del Colore*, collana *I blu pagine di scienza*, Springer-Verlag, Italia.

Haudicquer de Blancourt F., 1697,

le cristal, &

... & curiositez, inconue, Parigi.

Haydocke R. E., 1598, *Tracte Containing the Artes of Curious Paintings, Carvinge & Buildinge*, Oxford.

Higgitt C., Spring M., Reeve A., Syson L., 2006, *Working with Perugino: the technique of an Annunciation attributed of Giannicola di Paolo*, in «National Gallery Technical Bulletin», 27, pp. 96-110.

Higgitt, C., Spring, M. and Saunders, D., 2003, *Pigment-medium Interactions in Oil Paint Films containing Red Lead or Lead-tin Yellow*, in «National Gallery Technical Bulletin», 24, pp. 75–95.

Howard H., Nethersole S., 2010, *Two copie of Perugino's Baptism of Christ*, «National Gallery Technical Bulletin», 31, pp. 78-95.

Hradil D., Grygar T., J. Hradilová T., Bezdička P., Grúnwaldová V., Fogaš I., Miliani C., 2007, *Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellows*, in «Journal of Cultural heritage», 8, pp. 377-386.

Hunt A., 1966, *Governance of the Consuming Passions. A history of Sumptuary Law*, Londra.

Jacobi R., 1941, *Über den in der Malerei verwendeten gelben Farbstoff der alten Meister*, in «Angewandte Chemie» 54, n 1/2, pp. 27-30.

Kalinina K.B., Bonaduce I., Colombini M. P., Artemieva I. S., 2012, *An Analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto*, in «Journal of cultural heritage», 13, pp. 259-274.

Keith L., Carr D.W., 2009, *Vélasquez's Christ after the flagellation: technique in contest*, in «National Gallery Technical Bulletin», 30th anniversary volume, pp. 52-70.

Keith L., Roy A., Morrison R., Schade P., 2011, *Leonardo da Vinci's Virgin of the rocks: treatment, techniques and display*, in «National Gallery Technical Bulletin», 32, pp. 32-56.

Khün H., 1968, *Lead-Tin yellow*, «Studies in Conservation», 13, pp. 7-33.

Kırmızı B., Colomban Ph., Quette B., 2010, *On-site analysis of Chinese Cloisonné enamels from fifteenth to nineteenth centuries*, in «Journal of Raman Spectroscopy», 41, pp. 780-790.

Kock L.D., De Waal D., 2008, *Raman analysis of ancient pigments on a tile from the Citadel of Algiers*, in «Spectrochim. Acta A», **71**, pp. 1348-1354.

Koning R., 1956, *Anorganische pigmente und röntgenstrahlen*, Stuttgart.

Kühn H., 1968, *Lead-Tin yellow*, in «Studies in conservation», 13, pp. 7-33.

Kühn H., 1973, *Terminal dates for paintings derived from pigment analysis*, in *Application of science in the examination of work of art*, ed. W. J. Young, Boston, pp. 199-205..

Kühn H., 1993, *Lead-Tin yellow*, in A. Roy, Ed., *Artists's Pigments, A Handbook of their history and characteristics*, vol. 2, National Gallery of Art, Washington, pp. 83-112.

Kunckel con Löwesten J., 1679, *Ars Vetraria Experimentalis, oder vollkommene Glasmacher-Kunst lehrende als in einem / aus unbertrüglicher Erfahrung herfliessndem Commentario, über die dergleichen Arbeit beshriebene sieben Bücher P. Antonii Neri, von Florenz und denen darüber gethanen gelehrten Anmerckungen Cristophori Meretti, M. D. & Societ. Reg. Britann. Socii*, Francoforte-Lipsia.

Laclotte M. e Moench E., 2005, *Peinture italienne musée du Petit Palais Avignon*, Parigi.

Lanterna G., Lalli C., Rizzi M., Tosini I., 2005, *Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di restauro e innovazioni metodologiche*, parte IV, *Aspetti diagnostici e innovazioni metodologiche, nel restauro del ciclo giottesco nella cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello*, in atti del convegno *Scienza e Beni Culturali XXI, Sulle pitture murali. Riflessioni, conoscenze, interventi*, Bressanone 12-15/07/ 2005, pp. 75-80.

Lappucci R., 1995, *Contributi alla conoscenza della storia dei pigmenti seicenteschi*, in «Kermes», n. 24, pp. 32-40.

Laurenze-Landsberg C., Schmidt C., Slusallek K., 1969, *Neues zur Neutronen-Aktivierungs-Autoradiographie. Tizians „Mädchen mit Fruchtchale“ und die Verwendung von Neapelgelp*, in «Restauro», 105, pp.426-431.

Laval E., Mottin B., 2005, *Compte – Rendu D'etude Du C 2 R M F, N° 7399, RAPHAEL, La Madone de Lorette, Huile sur bois, Chantilly, Musée Condé, Paris, 28/05.*

Leonard M., Khandekar N., Carr D. W., 2001, 'Amber varnish' and Orazio Gentileschi's *Lot and his daughters*', in «The Burlington Magazine», CXLIII, pp. 4-10.

Linderberg D.C., 1976, *Theories of Vision from Al-Kindi to Kepler*, Chicago.

Lomazzo G. P., 1584, *Trattato dell'arte della Pittura, Scultura, et Architettura* (anast. Hildesheim 1968).

Lucas A., Plesters J., 1978, *Titian's 'Baccus and Ariadne'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 2, pp. 25-47.

Lucco M. (a cura di), 2006, Catalogo della mostra *Antonello Da Messina L'opera Completa*, Roma, 18 /03-25/05 2006), Silvana Editrice

Maggetti M., Neururer CH., Rosen J., 2009, *Antimonate opaque glaze colours from the faience manufacture of le nois d'épense (19th century, northaestern France)*, in «Archaeometry», n. 51 (5), pp. 791-807.

Magnani L., 1981, *Opere, cantiere e bottega nelle filze notarili dell'Archivio di Stato di Genova: spunti per una ricerca*, in atti del Convegno nazionale *Lessici tecnici del Sei e Settecento*, Pisa 1980, vol. II, pp. 477-84.

Mancosu C., 2011, *La Cappella Sistina, Il giudizio Universale*, eBook per l'arte.

Marcucci L., 1816, *Saggio analitico-chimico sopra i colori minerali e mezzi di procurarsi gli artefatti gli smalti e le vernici. Ed osservazioni sopra la pratica del dipingere ad olio tenuta ne' loro migliori tempi dalle scuole fiorentina veneziana e fiamminga, colle note del sig. P. Palmaroli*, Seconda edizione corretta e aumentata, Stamperia di Lino Contedini, Roma.

Mariotti P. I., 2005, *Il ciclo giottesco nella Cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello di Firenze: aspetti storico-artistici, tecniche di esecuzione, stato di conservazione, intervento di restauro e innovazioni metodologiche, parte II, Le tecniche d'esecuzione e lo stato di conservazione del ciclo giottesco della cappella della Maddalena al Museo Nazionale del Bargello*, in atti del convegno *Scienza e Beni Culturali XXI, Sulle pitture murali. Riflessioni, conoscenze, interventi*, Bressanone 12-15/07/2005, pp. 39-53

Martin E., Duval A.R., 1990, *Les deux variétés de jaune de plomb et d' étain: étude crhonologique*, in «Studies in Conservation», vol 35, p.p.117-25.

Martin E., Duval A.R., 1998, *Le jaune de plomb et ses deux varietes. Utilisation en Italie aux XIV et XV sec*, in «II Conferenza sulle prove non distruttive», Perugia, II/12

Martin E., Jarry A., Jeanne M., Mancuso C., Volle N., 2003, *Les Muses Baglione: restauration et contexte technique*, in «Techné», 17, pp. 28-36

Martinelli V., 1959, *Le date di nascita e dell'arrivo a Roma del pittore Carlo Saraceni*, in «Studi Romani», pp. 679-684

Mattioli P.A., 1548, *I discorsi di M. Pietro Andrea Matthioli sanese medico cesareo, et del suo serenissimo principe Ferdinando Archiduca d'Austria & c. nelli sei libri di Pedacio Discloride Anazarbeo della materia medicinale*, Venezia.

Mazzocchin G. A., Rudello D., Bragato C., Agnoli F., 2004, *A short note of Egyptian blue*, in «Journal of cultural heritage», N 5, pp. 129-133.

McCrone W. C. e Delly J. G., 1973, *The particle atlas*, 4 volumi, 2 edizione.

Mérimée M. J. F. L., 1839, *The art of painting in oil, and in fresco: being a history of the various processes and materials employed, from its discovery by Hubert and John Van Eyck, to present time*, Londra, pp. 99-103.

Merret C., 1662, *The art of glass wherein are shown the ways to make and colour glass, pastes, enamels, lakes, and other curiosities. Written in Italian by Antonio Neri, and translated into English, with some observations on the author. Whereunto is added an account of the glass, made by the Royal Society, meeting at Gresham College*, Londra

Merrifield M .P., 1849, *Original treatises, dating from the XIIth to XVIIIth centuries on the arts of painting, in oil, miniature, mosaic and on glass; of gilding, dyeing, and the preparation of colours and artificial gems*, 2 vol, Londra.

Milano A., 1992, *Storia degli ebrei in Italia*, Torino.

Miller B. A.,1983, *Technical Report, 28/04/1983, National Gallery of Washington, Widenen Collection, 1942.9.57, Dossier.*

Mirti P., Appolonia L., Casoli A., Ferrari R. P., Laurenti E., Amisano Canesi A., Chiari G., 1995, *Spectrochemical and structural studies on Roman sample of Egyptian blue*, in «Spectrochimica Acta », Vol. 51A, N 3, pp. 437-446.

Moenke H. e Moenke-Blankenburg L., 1968, *Einführung in die Lasermikroemission, spektralanalyse*, 2a ediz., Akad. Verlagsges., Leipzig.

Moiili P., Seccaroni C., 2002, *Addiction to lead-tin-antimony yellow-recent research and results*, in Atti del VII convegno Internazionale *Non destructive Testing and Microanalysis for the Diagnostic and Conservation of the Cultural and Henvironmental Heritage*, Anversa, 2-6/07/02

Moioli P., Pierdominici F., Santamaria U., Seccaroni C., 2000, *I pigmenti gialli*, in Varoli-Piazza R. (a cura di), *Raffaello. La loggia di Amore e Psiche alla Farnesina*, Silvana Editoriale, Cinisello Balsamo, Milano.

Mora P., Mora L., Philippot P., 1977, *La conservation des peintures murales*, Bologna, pp. 443-49.

Moretti C., 1982, *Ricette vetrarie muranesi. Quaderno anonimo del 1847*, in «Journal of glass studies», vol. 24, pp. 65-81.

Moretti C., Hreglic S., 1984 a, *Opacizzazione e colorazione del vetro mediante le anime. 1° parte: indagini su ricettari del '700 ed '800*, in «Rivista della Stazione Sperimentale del vetro», Vol. I, pp. 17-22

Moretti C., Hreglic S., 1984 b, *Opacizzazione e colorazione del vetro mediante le anime. 2° parte: verifiche sperimentali*, in «Rivista della Stazione Sperimentale del vetro», Vol. II, pp. 83-87.

Moretti C., Salerno C.S., Tommasi Ferroni S. (a cura di), 2004, *Ricette vetrarie muranesi. Gaspare Brunuoro e il manoscritto di Danzica*, Nardini Editore, Firenze.

Moretti C., Toninato R., 2001, *Ricette vetrarie nel Rinascimento. Trascrizione da un manoscritto anonimo veneziano*, Venezia.

Morrison R., 2010, *Mastic and megilp in Reynold's Lord Heathfield of Gibraltar: a challenge of conservation*, «National Gallery Technical Bulletin», 31, pp. 112-128.

Mottana A., 1998, *Mineralogia*, in «Enciclopedia del Novecento», vol. XI, suppl. II, pp. 265-279.

Nardini B., 2000, *Michelangelo. Biografia di un genio*, Giunti Editore S.p.a, Firenze-Milano.

Nardini B., 2004, *La vita di Leonardo*, Giunti Editore S.p.a, Firenze-Milano.

Neri A., 1612, *L'Arte vetraria distinta in libri sette del r. p. Antonio Neri fiorentino: ne quali si scoprono, effetti marauigliosi, & insegnano segreti bellissimi, del vetro nel fuoco & altre cose curiose*, Firenze.

Neri A., 1663, *L'arte vetraria distinta in libri sette del R.P. Antonio Neri fiorentino ne' quali si scoprono marauigliosi effetti, e s'insegnano segreti bellissimi del vetro nel fuoco, & altre cose curiose. Dedicata all'illustrissimi signori Giacomo, e Giouanni Polli nobili veneti. - In Venetia : appresso Giacomo Batti .*

Newman R., 1993, *Observaciones acerca vde los materiales pictóricos de Vélasquez*, in McKim-Smith G. e Newman R (a cura di), *Ciencia e Historia del Arte, Vélasquez en el Prado, Madrid*, pp. 113-147.

O'Shea M.L., 1981, *A historical and chemical analysis of the Artist's pigment Naples Yellow*, tesi di dottorato, Reed College.

Oleari C., (a cura di), 1998, *Misurare il colore*, Hoepli editore Milano

Oliver L., Healy F., Roy A., Billinge R., 2005, *The evolution of Rubens's: Judgement of Paris (NG194)*, «National Gallery Technical Bulletin», 26, pp. 4-22.

Paolucci A., Prati L., Tumidei S. (a cura di), 2005, catalogo della mostra *Marco Palmezzano: Il Rinascimento nelle Romagne*, Forlì dicembre-aprile 2006, Silvana Editoriale, Cinisello Balsamo.

Passeri G. B., 1748, *Istoria delle pitture in maiolica fatte in Pesaro e ne' luoghi circonvicini*, Pesaro, 1848.

Passeri G. B., 1748, *Vite de' pittori, scultori e architetti*, pp. 40, 47, 364-368

Pastoureau M., 1985, *Vizi e virtù dei colori nella sensibilità medievale* in «Rassegna», n°23, VII, p.5-13.

- Pastoureau M.**, 1989, *Couleur, images symboles. Etude d'histoire et d'antropologie*, Parigi.
- Pastoureau M.**, 1989, *L'église et la couleur des origines à la Reforme*, in *Bibliothèque de l'Ecole des chartes*, vol 147, pp. 203-230.
- Pastoureau M.**, 1991, *L'etoffe du diable. Une histoire des rayures et des tissus rayés*, Parigi.
- Pastoureau M.**, 1992, *Morales de la couleur: la chromoclasme de la riforme*, in Atti del convegno internazionale, «La couleur», 27-25 luglio 1992, Università di Losanna, pp. 37-49.
- Pastoureau M.**, 1996, *Le promotion de la bleue au XIIIe siècle: le témoignage de l'héraldique et de l'emblématique*, in Atti delle giornate di studi *Il colore nel medioevo. Arte, simbolo tecnica*, Lucca 5-6/05/1995, Lucca, 1, pp. 7-16.
- Pastoureau M.**, 1996 a, *Pour une histoire des teinturies médiévaux*, in Atti delle giornate di studi *Il colore nel medioevo. Arte, simbolo tecnica*, , Lucca 5-6/05/1995, Lucca, 2, pp. 7-39.
- Pastoureau M.**, 2000, *Bleu, histoire d'une couleur*, Parigi.
- Pedretti. C.** (a cura di), 1995, *Leonardo da Vinci: Libro di pittura. Codice Urbinate lat. 1270 nella Biblioteca Apostolica Vaticana*, trascrizione critica di Vecce C., Firenze.
- Pelosi C., Agresti G., Santamaria U., Cibin F., De Filippo B., Morresi F.**, 2008, *Colore e materia: i gialli di piombo, stagno, antimonio*, in M. Bacci Ed., *Atti del Congresso Colore e arte: storia e tecnologia del colore nei secoli*, Firenze 28/02-2/03 2007, Pàtron Editore, Bologna, pp. 187-195.
- Pelosi C., Santamaria U., Agresti G., Mattei E., De Santis A.**, 2008, *Production and characterisation of lead-tin-antimony based yellow pigments*, in J. H. Townsend, L. Toniolo, F. Cappitelli, Eds, *Conservation Science 2007*, Papers from the Conference held in Milan, Italy 10-11/05/ 2007, Archetype Publications, London, pp. 185-186.
- Pelosi C., Santamaria U., Morresi F., Agresti G., De Santis A., Mattei E.**, 2007, *I gialli di piombo, stagno, antimonio: le opere di Poussin e Saraceni*, in C. D'Amico Ed., *Atti del IV Congresso Nazionale di Archeometria*, Pisa 2-3 febbraio 2006, Pàtron Editore, Bologna, pp. 81-94.
- Penny N., Roy A., Spring B.**, 1996, *Veronese's paintings in the National Gallery. Technique and materials: Part II*, in «National Gallery Technical Bulletin», 17, pp. 33-55

Perardi A., Appolonia L., Mirti P., 2003, *Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall paintings by Raman microscopy*, in «Analytica chimica acta», 480, pp. 417-425.

Piccolpasso C., 1974, *I tre libri dell'arte del vasaio*, riveduti da G. Vanzolini con aggiunte di G. Lazzarini, Bologna.

Pietropoli F., 2010, *Il Monumento funerario di Cortesia Serego in Sant'Anastasia a Verona. Alcune indagini conoscitive*, in Fabjan B., Cardinali M., De Ruggieri M. B. (a cura di), *Atti del Convegno «Materiali e tecniche nella pittura murale del Quattrocento. Storia dell'arte, indagini diagnostiche e restauro verso una nuova prospettiva di ricerca»*, Sapienza Università di Roma, 20-22/02/2002, Vol. I, pp.275- .

Platnauer M., 1951, *Greek Colour-Perception*, in *Classical Quaterly*, tomo XV, p. 155-202.

Plazzotta C., O'Malley M., Roy A., White R., Wyld M., 1996, *The Madonna di Loreto: An Alterpiece of Perugino for Santa Maria dei Servi Perugia*, in «National Gallery Technical Bulletin», 17, pp. 72-95.

Plesters J., 1979, *Tintoretto's paintings in the National Gallery. Part I*, in «National Gallery Technical Bulletin», 3, pp. 3-24.

Plesters J., 1980, *Tintoretto's paintings in the National Gallery, Part II*, in «National Gallery Technical Bulletin», 4, pp. 32-48.

Plesters J., 1984, *Tintoretto's paintings in the National Gallery, Part III*, in «National Gallery Technical Bulletin», 8, pp. 24-35.

Poldi G., 2011, *Di lapis, di vetro, di lacche e di gialli. Sulla tecnica pittorica di Lorenzo Lotto*. in catalogo della mostra *Lorenzo Lotto*, ed. Villa G.C.F., Silvana Editoriale, Cinisello, Balsamo, pp. 280-291

Poldi G., Villa G. C. F. (a cura di), 2006, a, *Antonello da Messina. Analisi scientifiche, restauri e prevenzione sulle opere di Antonello da Messina in occasione della mostra alle Scuderie del Quirinale*, Silvana Editore, Cinisello Balsamo.

Poldi G., Villa G. C. F., 2006, "*Cuius pictura est intuenda admirationi*". *Contributo alla comprensione della tecnica di Antonello*, in Lucco M. (a cura di) catalogo della mostra

Antonello da Messina, l'opera completa, Roma Scuderie del Quirinale, 18/03-25/05 2006, Silvana Editore, Milano, pp. 91-113.

Poldi G., Villa G. C. F., 2009, *Indagando Bellini*, Skira editore, Roma.

Porter A. L., 1830, *The Chemistry of the Arts*, Vol II, Philadelphia

Pozzo A., 1693-1698, *Perspectiva pictorum et architectorum*, Roma.

Quillfeld W., 1978, *Combined atomic absorption and emission performed with the Jena made Laser Microspectral Analyzer*, in «Jena Review», 5, pp. 226- 229.

Raehlmann, 1914, *Über die Farbstoffe der Malerei*, 24, Leipzig.

Ricci C., Borgia I., Brunetti B. G., Miliani C., Sgamellotti A., Seccaroni C., Passalacqua P., 2004, *The Perugino's palette: integration of an extended in situ XRF study by Raman Spectroscopy*, in «Journal of Raman Spectroscopy», 35, pp. 616-621.

Riederer J., 1997, *Egyptian Blue*, in Elisabeth West FitzHugh Editor, *Artist' Pigment A handbook of their history and characteristics*, vol 3, pp. 23-45.

Rietveld, H. M., 1967, *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*, in «Acta crystallographica», XXII, pp. 151-152.

Rioux J. P., 1998, *Changement de composition et utilisation d'un pigment jaune peu connu*, in «Techné», 7, pp. 99-102.

Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H., 1971, *Quadratic elongation, a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra*, in «Science», 172, pp. 567-570.

Roccasecca P., 2001, *Paolo Uccello*, in F. Camerota (a cura di) catalogo della mostra *Nel segno di Masaccio, l'invenzione della prospettiva*, Galleria degli Uffizi, Firenze, 16/10/2001-20/01/2002, Giunti

Rooksby, H.P., 1964, *Yellow cubic lead-tin oxide opacifier in ancient glasses*, in «Physics and Chemistry of Glasses» (Section B of Journal Society Glass Technologies), Vol.5 , pp. 20-25.

Rose F., 1916, *Die mineralfarben und die durch mineralstoffe erzeugten farben*, in «Leipzig», pp. 306-310.

Rosi F., Manuali V., Miliani C., Brunetti B. G., Sgamellotti A., Grygar T., Hradil D., 2009, *Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of $Pb_2Sb_2O_7$ doped with tin and zinc*, in «Journal of Raman Spectroscopy», **40**, pp.107-111.

Rossi R., Muranesi, 1976, *Causes of decay and conservation treatments of the tuff of Castel d'Ovo*, in atti del II Convegno Internazionale sulle pietre da costruzione, Atene, pp. 233-248.

Roy A., 1979, *The laser microspectral analysis of paint*, in «National Gallery Technical Bulletin», Volume 3, pp.43-50.

Roy A., 1999, *Rubens's 'Pax and War'*, in «National Gallery Technical Bulletin», 20, pp. 89-95.

Roy A., 2009, *The Madonna and Child (The Mackintosh Madonna; The Madonna of the Tower)*, in *The Mellon Digital Documentation Project*.

Roy A., Berrie B.H., 1998, *A new lead-based yellow in the seventeenth century*, Preprints 17th International Congress of the IIC on Painting Techniques, History, Materials and Studio Practice, Dublino, 7-11 settembre, pp. 160-165.

Roy A., Gordon D., 2001, *Paolo Uccello's Battle of San Romano*, in «National Gallery Technical Bulletin», 22, pp. 4-17.

Roy A., Mancini G., 2011, *The Virgin and Child with an Angel: a history of horror*, in «National Gallery Technical Bulletin», 31, pp. 64-77.

Roy A., Spring M., Plazzota C., 2004, *Raphael's Early in the National Gallery: painting before Rome*, in «National Gallery Technical Bulletin», 25, pp. 4-35

Ruiz-Moreno S., Pérez-Pueyo R., Gabaldón A., Soneira M., Sandalinas C., *Raman laser fibre optic strategy for non-destructive pigment analysis. Identification of a new yellow pigment (Pb, Sn, Sb) from the Italian XVII century painting*, Journal of Cultural Heritage, **4**, pp. 309-313.

Sakellariou K., Miliani C., Morresi A., Ombrelli M., 2004 *Spectroscopic investigation of yellow majolica glazes*, in «Journal of Raman Spectroscopy», **35**, pp. 61-67.

Salerno C.S., 2002, *Lo smaltino ed i gialli di fornace: la loro produzione e I metodi di applicazione*, in Atti del convegno *Fotonica y Arte*, Barcellona, maggio 2001, Barcellona.

Salerno C.S., Tommasi Ferroni S., 2000, *Pigments à base de verre dans la peinture de la Renaissance et du Baroque d'après des traités de Murano édités et inédits*, in Atti del Congresso *Art et chimie la couleur*, 16-18/09/1998, CNRS Editions, pp. 46-49.

Sanchez-Lassa de los Santos A., 1999, *Tecniche and materials in the painting of Orazio Gentileschi*, in Finaldi G., a cura di) catalogo della mostra *Orazio Gentileschi and the Court of Charles I*, Londra National Gallery, 03/03/99-25/05/99; Bilbao Museo de Bellas Artes, 07/06/99-05/09/99; Madrid, Museo del Prado 25/09/99-20/11/99, pp. 79-97

Sandalinas C., Ruiz-Moreno S., 2004, *Lead-tin-antimony yellow. Historical manufacture molecular characterization and identification in seventeenth-century Italian paintings*, in «Studies in Conservation», 2004, **40**, pp. 41-53.

Sandalinas C., Ruiz-Moreno S., Lòpez-Gil A., Miralles J., 2006, *Experimental confirmation by Raman spectroscopy of a Pb–Sn–Sb triple oxide yellow pigment in sixteenth-century Italian pottery*, in «Journal of Raman Spectroscopy», **37**, pp. 1146-1153.

Sandalinas C., Ruiz-Moreno S., Pérez-Pueyo A., Gabaldón, Soneira M. J., 2001, Raman laser fibre optics strategy for non-destructive pigment analysis. Identification of a new yellow pigment (Pb, Sn, Sb) from Italian XVII century painting, in atti del convegno *Fotonica y Arte XXI*, Barcellona 23-25/05/01, pp. 23-29.

Santamaria U., Moioli P., Seccaroni C., 2000, *Some Remarks on Lead-Tin Yellow and Naples Yellow*, in Atti del Convegno *ART & Chimie, la couleur*, Parigi, 16-18/09/98, CNRS Editions, pp. 34-38

Santamaria U., Agresti G., Pelosi C., 2012, *Memory and matter of cultural heritage: lead, tin and antimony based yellow pigments*, in *Fatto d'archimia. Los pigmentos artificiales en las técnicas pictóricas*, M. del Egido; S. Kroustallis (eds). Secretaría General Técnica; Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Madrid, pp. 147-158.

Schlosser Magnino Julius, 2000, *La letteratura artistica. Manuale di storia delle fonti di storia delle arti moderne*, La Nuova Italia Editrice, Scandicci, Firenze.

Schueremans H., 1985, *Verre liégeois 'Fason de Venise' suivi d'un appendice sur la population italienne des verrières liégeoises au VII siècle*, in «Bulletin de l'Institut archéologique Liégeois», XVIII.

Scribner R. W., 1980, *Reformation, Carnival and the World Turned Upside-Down*, Stuttgart.

Seccaroni C., 2006, *Giallorino. Storia dei pigmenti gialli di natura sintetica*, De Luca Editore, Roma.

Sella D., 1961, *Commercio e industrie a Venezia nel secolo XVII*, Istituto per la Collaborazione Culturale, Venezia-Roma.

Simonnet D., 2004, *Il giallo –tutti gli attributi del disonore*, in «L'Espresso», 2 agosto.

Sneyers, R., and Thissen, J., 1958, *La Justice d'Othon de Thierry Bouts*, in «Bull. Inst. Royal du Patrimoine Artistique», Brussels, 1, pp. 54 and 146.

Sperar R., 1975, *Studies in conservation and connoisseurship: problematic paintings by Manfredi, Saraceni and Guercino*, in in «The Dayton Art Institute Bulletin», XXXIV/1, pp. 5-10, 20-21.

Spring M., Mazzota A., Roy A., Billinge R., Peggie D., 2011, *Painting practice in Milan of 1490: the influence of Leonardo*, in «National Gallery Technical Bulletin», 32, pp. 78-112.

Tammaro A., 2009, *Studio storico-artistico e diagnostico del dipinto su tela raffigurante l'Incoronazione della vergine con SS. Trinità, San Giovanni Battista e San Carlo Borromeo*, Tesi di laurea, Università della Toscana.

Tartuferi A., 2001, *Michelangelo*, ATS Italia Editrice

Thompson D. V., 1935, *Trial index to some unpublished sources for the history of medieval craftsmanship*, in «Speculum», X, pp. 411-431

Trivellato F., 2000, *Fondamenta dei vetrai. Lavoro, tecnologia e mercato a Venezia tra Sei e Settecento*, Donzelli Editore, Roma.

Turnbull R. G., 1978, *The role of the special sensible in the perception theories of Plato and Aristotele*. *Studies in Perception*, Ohio State University Press.

Turner W.E.S., Rooksby H.P., 1959, *A study of the opalising agents in ancient opal glasses throughout 3400 years*, in «*Glastechnische Berichte*», vol. 8, No.8, pp.17-28.

Turner W.E.S., Rooksby H.P., 1963, *A study of the opalising agents in ancient opal glasses throughout 3400 years: Part II*, in «*Advances in glass technology. Proceedings. Part 2*», S.I.: S.N., pp. 306-307.

Van de Castele D., 1884, *Ancienne fabrication de Verres de Venise a Namur*, in «*Annales de la societè archeologique de Namur*», XVI, 1, pp. 202-208.

Vasari G., 1550, *Le vite de' più eccellenti architetti, pittori, et scultori italiani*, Firenze.

Vasari G., 1568, *Le vite de' più eccellenti pittori, scultori et architetti*, Firenze.

Veliz Z., 1986, *Artist's Techniques in Golden Age Spain. Six Treatises*, Cambridge.

Villa G.C.F., 2011, a cura di, catalogo della mostra, *Lorenzo Lotto*, Scuderie del Quirinale, 2/03-02/05 2011, Roma, Silvana Editoriale

Wainwright I. M., Taylor J. M., Harley R. D., 1986, *Lead Antimonate Yellow*, in R. L. Feller, Ed., *Artists's Pigments*, vol. 1, National Gallery of Art, Washington, pp. 219-254.

Whirt J., 1921, *Le dogme en image: Luther et l'iconographie*, in «*Revue de l'art*», tomo 52, pp. 9-21.

White J., 1957, *The birth and rebirth of pictorial space*, Londra.

White R., Kirby J., 1994, *Rembrandt and seventeenth century is circle: dutch paint media re-examined*, in «*National Gallery Technical Bulletin*», 14, pp. 64-78.

Wright F. A., 1919, *A note on Plato's definition colour*, in *Classical Review*, tomo XXXIII/4, pp. 121-134.

Wyld M., Plesters J., 1977, *Some panel from Sassetta's San Sepolcro altarpiece*, in «*National Gallery Technical Bulletin*», 1, pp. 3-17.

Zambonini F., 1910, *Mineralogia vesuviana*, in «Atti della Reale Accademia delle Scienze fisiche e matematiche, Società Reale di Napoli» II serie, vol XIV, Napoli.

Zampetti P. (ed.), *Lorenzo Lotto: il libro de spese diverse*, Istituto per la collaborazione culturale, Venezia-Roma, 1963

Zecchin L., 1986, *Il ricettario Darduin. Un codice vetrario del seicento trascritto e commentato*, Venezia.

Zecchin L., 1987, *Le ricette vetrarie di Montpellier*, in *Vetro e vetrai di Murano. Studi di storia del vetro*, vol I, Venezia, pp. 253-276.

Zecchin L., 1990, *Vetro e Vetrai in Murano. Studi di storia del Vetro*, Venezia, vol. III

SITOGRAFIA

<http://www.doernerinstitut.de/>

<http://www.pinakothek.de>.

APPENDICE 1

Descrizione delle tecniche di indagine impiegate e specifiche strumentali

Spettrocolorimetria di riflettanza

Le misure di colore sono state realizzate tramite uno spettrofotometro di riflettanza X-Rite provvisto di spot di 4 mm e step di campionamento di 10 nm nell'intervallo di misura compreso tra 400 e 700 nm. Le misure sono state realizzate mediante sistema CIE 1976 ed illuminante standard D65/10°.

Lo spettrocolorimetro misura l'intensità della luce alle diverse lunghezze d'onda trasformando le misure spettrali nei corrispondenti valori tristimolo o in altre coordinate (Campanella L. et al, 2007)

Analisi termica differenziale

L'analisi DTA è stata eseguita con un modulo Q600 (TA Instruments) per Analisi Termica Simultanea TGA/DSC/DTA con fornace orizzontale a movimento automatico; l'intervallo di temperatura va da quella ambiente a 1500°C (rampa di temperatura in salita da 0.1 a 100°C/min).

Le tecniche di analisi termica (TG: termo gravimetria, DTA: analisi termica differenziale, DSC: calorimetria differenziale a scansione) studiano proprietà fisiche di una sostanza o di un suo prodotto di reazione in funzione della temperatura mentre la stessa sostanza viene sottoposta ad un trattamento a temperatura programmata (Campanella L. et al, 2007).

Microscopia elettronica a scansione e microanalisi mediante spettrometria per dispersione di energia (SEM-EDS)

L'analisi SEM-EDS è stata condotta tramite un sistema *JSM 5400* con microsonda EDS-IRS. Lo strumento fornisce un fascio di elettroni (primario) sulla superficie del campione che viene esplorata per mezzo di una bobine deflettrice, muovendosi su uno schermo televisivo. Gli elettroni secondari generati sulla superficie vengono raccolti da un elettrodo collettore che, producendo un segnale elettrico, modula il fascio elettronico sullo schermo percorso in sincronia con il fascio primario. L'interazione tra il fascio primario ed il campione consente di generare elettroni retro diffusi (backscattered) e raggi-X.

L'analisi SEM-EDS restituisce i risultati in forma di spettri. L'asse delle ascisse rappresenta i valori relativi alle energie richieste per ottenere la fluorescenza dei singoli elementi; l'asse delle ordinate, invece, è caratterizzato da valori proporzionali al numero di fotoni emessi dal campione e quindi all'intensità della radiazione uscente (Campanella L. et al, 2007).

Per acquisire dati statisticamente validi, applicando la tecnica ai campioni di giallo di piombo e stagno ottenuti da sperimentazione di laboratorio, è stato necessario disperdere il pigmento

in acetone e filtrarlo sotto vuoto su filtro in PTFE con diametro dei pori max. 0.45 μm . In tal modo è stata evitata l'interferenza di cristalli di differente composizione stechiometrica adesi e ravvicinati tra loro.

Diffrazione a raggi X (XRD)

Per l'analisi XRD è stato impiegato un diffrattometro Philips PW 1830 con tubo a Cu, utilizzando la riga Cu-K α a 1.5418 keV; le condizioni sperimentali sono state: 40 kV e 30 mA.

L'analisi sfrutta il fenomeno della diffrazione (legge di Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$) per fornire informazioni sull'esatta struttura cristallina di un composto. I risultati, restituiti in forma grafica, forniscono informazioni sulla'intensità in funzione dell'angolo di incidenza radiazione/campione o direttamente delle distanze tra i piani della struttura cristallina del campione che definiscono in modo univoco il composto e la sua struttura, essendo dipendenti sia dal tipo di reticolo sia dalla dimensione di ioni, atomi o gruppi di atomi, che occupano i nodi reticolari (Campanella L. et al, 2007).

Fluorescenza X

L'analisi XRF è stata condotta con un sistema portatile Ital Structures con generatore XTF 5011; tensione 30 kV; corrente 300 μA ; detector X-Ray AMP-TEK XR-100T, tipo Si-PIN.

Il sistema di funzionamento è analogo a quello descritto per l'EDS (come anche la restituzione dei dati) dal quale differisce per la natura dell'energia incidente che è rappresentata da fotoni e dalla possibilità di avere strumentazioni di tipo portatile (Campanella L. et al, 2007).

Micro Raman

La strumentazione impiegata per la spettroscopia micro-Raman è costituita da un sistema Labram (Dilor) equipaggiato di laser He-Ne di lunghezza d'onda pari a 632,8 nm. La luce incidente sul campione è focalizzata da un microscopio 100x su un'area dalle dimensioni di qualche micrometro. La luce retro diffusa dal campione viene analizzata in retrodiffusione (back-scattering) e la componente elastica Rayleigh è abbattuta da un filtro interferenziale (Notch). Gli spettri misurati sono acquisiti oltre 100 cm^{-1} dalla riga eccitatrice del laser e successivamente elaborati per eliminare la fluorescenza di fondo e consentire il confronto con gli spettri Raman di banche dati.

La spettroscopia Raman misura la luce diffusa dai gruppi funzionali dopo irraggiamento con una radiazione generata da un laser (verde, blu o rosso) e focalizzata da un microscopio direttamente su uno spot superficiale molto piccolo (0,8-2 μm). tale diametro dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione eccitatrice e dall'apertura numerica dell'obiettivo (Campanella L. et al, 2007).

Analisi per immagini: infrarosso in falso colore

Le riprese fotografiche IR in falso colore sono state eseguite mediante una fotocamera digitale NIKON D 90. La registrazione delle immagini è avvenuta collocando davanti all'obiettivo di volta in volta i filtri in gelatina *Wratten Kodak N° 61* (verde scuro di selezione), *N° 24* (rosso di selezione, elimina il blu nella fotografia all'infrarosso) *N° 87* e *N° 87C* (serie di filtri di aspetto opaco, usati nella fotografia all'infrarosso per assorbire la luce visibile non necessaria). La superficie pittorica è stata irraggiata tramite lampade al quarzo da 800W.

Il principio della tecnica infrarosso in falso colore consiste nell'ottenere un'immagine del dipinto escludendo la componente di luce blu e aggiungendo la componente infrarossa. Il colore è detto falso poiché si forma con il contributo della riflessione dalla superficie della radiazione infrarossa non percepibile all'occhio umano. La riflessione all'infrarosso è diversa per superfici che noi percepiamo dello stesso colore, ecco che allora con questo metodo le zone dipinte con uno stesso colore ma di composizione chimica differente appaiono di colore diverso (Cardinali M. et al., 2002).

APPENDICE 2

Il ritrovamento del giallolino in alcune opere d'arte: tabelle riassuntive

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
1	Meliore di Jacopo	Madonna con Bambino tra i Santi Pietro e Paolo e quattro storie della loro vita, San Leonino, Panzano in Chianti (Fi)	metà XIII sec.	1275	giallo di piombo e stagno impiegato esclusivamente in miscela con cinabro		PbSn	tempera su tavola		Bellucci R et al, 1990; Seccaroni C., 2006
2	Giotto	L'ultima cena BSTG, INV N° 643	1306 c	1306			PbSn	tempera su tavola		Kühn H., 1993
3	Giotto (attr)	Pentecoste, National Gallery of Art, Londra, NG 5360	1310-18	1310	verde-giallo del fondo	XRD	PbSn II	tempera su tavola		Gordon D., et al, 1985
4	Giotto (attr)	Adorazione dei magi, Metropolitan Museum, New York	1313-20	1310	veste gialla		PbSn II	tempera su tavola		Gordon D., et al, 1985
5	Giotto e aiuti	Polittico di Bologna, Pinacoteca Nazionale di Bologna	1330-34	1330	1) campiture giallo brillanti; 2) verde dell'iscrizione basale, pannello dell'arcangelo Gabriele; 3) bruno del drago; 4) veste celeste di San Paolo; 5) veste celeste di S. Giovanni Battista, predella	XRF; FORS	PbSn	tempera su tavola	1) PbSn; 2) oltremare e PbSn; 3-5) PbSn e biacca	Cauzzi D., Seccaroni C., 2009
6	Giotto	Sant'Etienne, Chaalis, no. 11	ante 1337	1330	1) giallo dell'ala di un angelo; 2) verde del libro	SEM-EDS	PbSn II	tempera su tavola	1) PbSn II; 2) PbSn II e azzurrite	Martin E. e Duval A.R., 1990
7	Giotto (attr)	La Cricifissione, Strasburgo, inv. 167	ante 1337	1330	giallo della veste	SEM-EDS	PbSn II	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990
8	Giotto e aiuti	Cappella della Maddalena, Museo Nazionale del Bargello	1332-1337	1337	1) Paradiso, veste verde-chiaro del committente inginocchiato; 2) foglie degli sfondi;		PbSn	dipinto murale	1) azzurrite, giallo di piombo e stagno, e radi grani di nero carbone; 2) giallo di piombo e stagno e un colorante, probabilmente indaco	Mariotti P.I., 2005; Lanterna G. et al., 2005
9	Daddi Bernardo	Santo vescovo in trono, Ajaccio, MFA852.1.725	1320-1328		verde dell'architettura	SEM-EDS	PbSn II	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990
10	Maso di Banco	Storie dei Santi Silvestro e Costantino, Cappella Bardi di Vernio, Santa Croce, Firenze.	1329-1350 circa	1329		XRF	PbSn	dipinto murale		Mioili P. et al, 1999; Seccaroni C., 2006

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
11	Maestro di Chiaravalle e aiuti, Pietro Fiorentino e aiuti	Abbazia Chiaravalle Milanese	XIV sec.	1340	1) stesure gialle; 2) verdi	ESEM	PbSn II	dipinto murale	2) in miscela con malachite o terra verde	Bandera S., et al., 2005; Seccaroni C., 2006
12	Nardo di Cione	Cinque Santi, BSTG, INV N° waf 1027	1350 c	1350			PbSn			Kühn H., 1993
13	Nardo di Cione	Tre Santi, National Gallery of Art, Londra, NG 581	1363-65	1363	veste del Santo a sx	XRD	PbSn II	tempera su tavola	giallo di piombo e stagno tipo II in miscela con blu oltremare e biacca	Gordon D., et al, 1985
14	Andrea di Cione (Orcagna)	Noli me tangere, National Gallery of Art, Londra, NG 3894	1368-70	1368	veste di Cristo	XRD	PbSn II	tempera su tavola		Gordon D., et al, 1985
15	Gaddi Taddeo	San Francesco si offre al sultano per la prova del fuoco, BSTG, INV N° 10677	seconda metà del XIV sec.	1350			PbSn			Kühn H., 1993
16	Procaccini Giulio Cesare	La Vergine, il Bambino, e il giovane Giovanni Battista, BSTG, INV N°450	seconda metà del XVI sec.	1350			PbSn			Kühn H., 1993
17	Giovanni di Paolo	Due scene dalla Legenda di San Giovanni, BSTG, INV N°L884, L885	secondo quarto XV sec.	1375			PbSn			Kühn H., 1993
18	Francesco Fiorentino	Incoronazione della Vergine con sei santi, Avignone, MI 362	1390-1400		1) giallo della veste dell'Angelo a sinistra; 2) verde della veste del vescovo a destra	SEM-EDS	PbSn II		1) PbSn II e ocra; PbSnII e azzurrite	Martin E. e Duval A.R., 1990
19	Maestro del ciclo della passione Hohenfurther	Ciclo della passione, Národní Gallery, Praga	fine XIV sec.	1390			PbSn			Kühn H., 1993
20	bottega del maestro dell'Altare Wittingauer	Martiro di S. Barbara, Národní Gallery, Praga	fine XIV sec.	1390		XRD	PbSn II			Kühn H., 1993

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
21	Maestro dell'Altare Wittingauer	Altare Wittingauer, Národní Gallery, Praga	fine XIV sec.	1390		XRD	PbSn II			Kühn H., 1993
22	Bohemian	L'annunciazione, Institut für Denkmalpflege (Institute for the Care of Monuments, Dresda)	fine XIV sec.	1390		XRD	PbSn I			Kühn H., 1993
23	Gentile da Fabriano	Ciclo pittorico presso Palazzo dei Trinci, Foligno	1410-11	1410	1) vegetazione; 2) finiture dei pilastrini; 3) armatura di Marte, damascatura degli spalloni	SEM-EDS	PbSn	dipinto murale	1) in miscela con malachite e biacca; 2) giallino ad imitazione dell'oro;	Benazzi G., 2010
24	Masolino da Panicale	Madonna dell'Umiltà, BSTG, INV waf 264	1420 circa	1420			PbSn	tempera su tavola		Kühn H., 1993
25	Pisanello	Annunciazione, Monumento Brenzoni, San Fermo Maggiore, Verona	1424-1426	1420			PbSn	dipinto murale		Bensi P., 1990
26	Beato Angelico	Predelle per pala d'altare di San Domenico a Fiesole, NG 663 1-5	1420	1420	1) lumeggiature dei capelli biondi; 2) verdi opachi dei drappaggi; 3) giallo-arancio dei drappaggi	SEM-EDS, XRD	PbSn II	tempera su tavola	1) puro; 2) PbSn II e azzurrite; 3) ocre gialla applicata su PbSn II	Gordon D., Wyld M., Roy A., 2002
27	Beato Angelico	Madonna della Stella, Museo Nazionale di San Marco, Firenze, n inv., 274	1431-34		verde del fondo	XRF	PbSn	tempera su tavola	PbSn e pigmento di rame	Acidini Luchinat C., Scudieri M., 2008
28	Beato Angelico	Annunciazione ed Adorazione dei Magi, Museo Nazionale di San Marco, Firenze, n inv., 274	1431-34		verde del fondo	XRF	PbSn	tempera su tavola	PbSn e pigmento di rame	Acidini Luchinat C., Scudieri M., 2008
29	Beato Angelico	I Santi davanti al Giudice, BSTG, INV waf 37	1440 circa	1440			PbSn	tempera su tavola		Kühn H., 1993
30	Beato Angelico	Il martirio dei Santi Cosma e Damiano, BSTG, INV waf 38	1440 circa	1440			PbSn	tempera su tavola		Kühn H., 1993

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
40	German	L'adorazione dei magi, Collezione privata Monaco	1450 circa	1450			PbSn			Kühn H., 1993
41	Neri di Bicci	Madonna con Bambino, Avignone, MI484	1450-60	1450	giallo dell'interno del manto		PbSnI	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990
42	Neri di Bicci	L'incoronazione della Vergine, Avignone, inv. 20252	1463		1) verde del manto del vescovo; 2) giallo della veste di un angelo; 3) capelli di un angelo		PbSnI	tempera su tavola	1) PbSnI e verde di Cu (malachite); 2) PbSnI e ocra; 3) PbSnI e biacca	Martin E. e Duval A.R., 1990
43	Piero della Francesca	Rotratto di Sigismondo Malatesta, Louvre, Parigi, inv. 1978.1	1450		giallo della veste		PbSnI	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990
44	Filippo Lippi	Storie dei Santi Stefano e Giovanni, Coro della Cattedrale, Prato	1452-1466	1450			PbSn	dipinto murale		Bensi P., 1990
45	Filippo Lippi	Madonna con Bambino, BSTG, INV N° 647	1465 circa	1465			PbSn			Kühn H., 1993
46	Zoppo Marco	Madonna con Bambino e otto Angeli, Louvre, Parigi, inv. N 1980.1.	1453-1478	1460	giallo della ghirlanda		PbSn I	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990
47	Van der Weyden Rogier	Pala d'altare S. Columba BSTG, INV waf 1189	1460 circa	1460	manicotto del re		PbSn			Kühn H., 1993
48	Verrocchio Andrea	Madonna con Bambino e due Santi, National Gallery, Londra (NG2508)	1467-69	1467	/	/	PbSn	tempera su tavola	PbSn per rendere il color oro	Dunkerton J., 2011
49	Verrocchio Andrea	Vergine con Bambino e due Santi, National Gallery, Londra (NG296)	1476-79	1467	effetti di luce sulle dorature del tessuto di richiamo nordico della veste della Vergine		PbSn	tempera su tavola	PbSn per rendere il color oro	Dunkerton J., Syson L., 2010
50	Niccolò di Liberatore da Foligno	Sant Etienne, Avignone, inv. 20204 bis	1480 circa	1480	giallo della veste del santo	SEM-EDS	PbSn I	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
51	Niccolò di Liberatore da Foligno	Sant'Antonio, Avignone, inv. 20436	1480 circa	1481	verde del sole	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	PbSn I verde di Cu	Martin E. e Duval A.R., 1990
52	Niccolò di Liberatore da Foligno	San Vittorio, Avignone, inv. 20437	1480 circa	1481	verde della veste	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	PbSn I verde di Cu	Martin E. e Duval A.R., 1990
53	Niccolò di Liberatore da Foligno	San Paolo, Avignone, inv. 20645	1480 circa	1481	verde della manica della veste	SEM-EDS	PbSn I	tempera su tavola	PbSn I verde di Cu	Martin E. e Duval A.R., 1990
54	Niccolò di Liberatore da Foligno	Ascensione, Avignone, inv. 20563	1480 circa	1482	giallo della veste		PbSn I	tempera su tavola	PbSn I verde di Cu	Martin E. e Duval A.R., 1991
55	Antonello da Messina	Vegine leggente, Collezione Mino Forti, Venezia	1460-62	1470	corona	XRF	PbSn	tempera e olio su tavola		Poldi G., Villa G. C. F., 2006
56	Antonello da Messina	S. Giovanni evangelista, Galleria degli Uffizi, Firenze	1470-75	1470	verde del risvolto della manica	XRF, SEM-EDS, OM	PbSn	olio su tavola	PbSn e azzurrite	Acidini C., Paolucci A., 2002
57	Antonello da Messina	Madonna con Bambino, Galleria degli Uffizi, Firenze	1470-75	1470	1) giallo della veste degli angeli reggicortina, 2) risvolto della manica;	XRF, SEM-EDS, OM	PbSn	olio su tavola	1) PbSn; 2) PbSn azzurrite	Acidini C., Paolucci A., 2002; Poldi G., Villa G. C. F., 2006
58	Antonello da Messina	Annunciazione, Galleria Regionale di Palazzo Bellomo, Siracusa	1470-75	1470	1) verde del paesaggio; 2) imposte brune chiare delle finestre	XRF	PbSn	olio su tavola	1) PbSn verde di Cu; 2) PbSn ocre e terra d'ombra	Poldi G., Villa G. C. F., 2006
59	Antonello da Messina	Pala di San Cassiano, Kunsthistorisches Museum, Vienna, inv. N 89	1475-76	1470	1) lumeggiature del panno di sfondo; 2) verde chiaro del manto di Santa Lucia; 3) trono; 4) palla di San Nicola; 5) ombra della palla giallo-bruna di San Nicola; 6) capelli di Santa Lucia; 7) pastorale di San Nicola;	XRF	PbSn	olio su tavola	1-2) PbSn verde di Cu; 3-4) PbSn terre ed ocre; 5-7) PbSn composto di Cu e ocre;	Poldi G., Villa G. C. F., 2006; Poldi G., Villa G. C. F., 2006 a
60	Filippino Lippi	Madonna con Bambino e San Girolamo, National Gallery of Art, Londra, NG1412	tardo 1470	1470	alberi nel prato	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	PbSn In miscela con malachite	Dunkerton J., Roy A., 1998

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
61	Filippino Lippi, imitatore di	Madonna con Bambino e San Girolamo, National Gallery of Art, Londra, NG589	tardo 1470	1470	1) piccolo scorcio di prato a destra della cintola dell'Angelo; 2) decorazioni del manto della Vergine	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	1-2) PbSn In miscela con malachite	Dunkerton J., Roy A., 1998
62	Maestro del Priorato	Cappella del palazzo del priorato di S.Orso , Aosta	1468-1472 circa	1470	1) scena di S. Giorgio e il drago, abito giallo della Pincipessa; 2) scena di S. Giorgio e il drago, foglie del prato; 3) scena di S. Giorgio e il re, verde acqua della veste della Regina; 4) scena di S. Giorgio e il re, verde della veste della Regina; 5) scena di S. Giorgio e il re, verde oliva della veste della Regina; 6) scena della Vergine con il Bambino e Giorgio di Challant, verde chiaro del manto della Vergine; 7) scena della Vergine con il Bambino e Giorgio di Challant, verde scuro del manto della Vergine;	Micro-Raman portatile	PbSn I	dipinto murale	1) PbSn I in miscela con cinabro, biacca, massicot, minio; 2-3) PbSn I e biacca; 4) 7) PbSn I; 5-6) PbSn I, ematite, biacca	Perardi A. et al, 2003
63	Dieric Bouts the Elder	La resurrezione di Cristo, BSTG, INV neu 1449	1470 circa	1470		XRD	PbSn I			Kühn H., 1993
64	Hinrik van dem Kroghe	Pala d'altare, Cattedrale di Ratzeburg	1471-1487	1471		XRD	PbSn I			Kühn H., 1993
65	Anonimo	Funeral crown of the Czech king Charles IV., Prague Castle	1471	1471		SEM/EDS, micro-pXRD	PbSn	tempera su tavola		Hradil et al, 2007
66	Lucas Cranach	Franciscan Monastery at Kadan	1472-1553	1472		SEM/EDS, micro-pXRD	PbSn	dipinto murale a tempera		Hradil et al, 2007
67	Domenico Ghirlandaio	Vergine e Bambino, National Gallery of Art, Londra, NG3937	1480 circa	1480	piccolo scorcio di prato a destra	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	PbSn In miscela con malachite	Dunkerton J., Roy A., 1998
68	Domenico Ghirlandaio	La Visitazione, Louvre, Parigi, inv. 297	1491	1480	giallo della veste di Sant'Elisabetta		PbSn I	tempera su tavola	PbSn I e biacca	Martin E. e Duval A.R., 1990
69	David Ghirlandaio	Vergine e Bambino, National Gallery of Art, Londra, NG2502	1481 circa	1481	1) verde-bruno dell'erba; 2) Croce di San Giovanni	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	1) giallo di piombo e stagno, malachite, ocre gialla; 2) giallo di piombo e stagno, ocre gialla, tracce di nero vegetale	Dunkerton J., Roy A., 1998
70	Mantegna Andrea	San Sebastiano, Louvre, Parigi, MF1766	1482 circa		giallo della veste	SEM-EDS	PbSn I	tempera su tavola		Martin E. e Duval A.R., 1990

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
71	Botticelli Sandro (scuola)	Madonna de Magnificat, Parigi Louvre, inv. 285	1450-1500	1500	verde del paesaggio	SEM-EDS	PbSn I		PbSn I, verde di rame (probabilmente malachite)	Martin E. e Duval A.R., 1990
72	Botticelli Sandro	Madonna con Bambino e San Giovannino, Musei Civici di Palazzo Farnese, Piacenza	1480-1485 circa	1500	1) verde del prato su cui poggiano le gionocchia della Vergine; 2) verde delle foglie	Raman	PbSn I	tempera su tavola	1-2) PbSn I, lapislazzuli, malachite	Bersani D., et al., 2008
73	Botticelli Sandro	Battesimo ed elezione a Vescovo di San Zenobi, National Gallery of Art, Londra, NG3918	1500 circa	1500	verde e giallo cangiante della veste del Papa	SEM-EDS	PbSn I	tempera su tavola	PbSn I e malachite	Dunkerton J., Roy A., 1996
74	Botticelli Sandro	Tre miracoli di S. Zenobio, National Gallery of Art, Londra, NG3919	1500 circa	1500	1) verde scuro della manica del povero a destra; 2) ombre	SEM-EDS	PbSn I	tempera su tavola	1)PbSn I e malachite; 2) PbSn I, vermiglione e biacca	Dunkerton J., Roy A., 1996
75	Pacher Michel	L'atare dei padri della chiesa, BSTG, INV N°2597-2600	1483	1483			PbSn			Kühn H., 1993
76	Anonimo	Soffitto della cattedrale di San Marien di Freiberg, Sassonia	1484-1490	1484			PbSn	Dipinto murale		Kühn H., 1993
77	Foppa Vincenzo	Adorazione dei Magi, National Gallery, Londra (NG729)	circa 1480-1490	1480	1) corona tenuta sul cuscino dal servo; 2) verde chiaro dei cespugli	SEM-EDS	PbSn	tempera su tavola	1) PbSn a voler creare l'effetto dorato; 2) in miscela con verderame a creare un verde chiaro	Dunkerton J., Plazzotta C., 2001
78	Piero di Cosimo	Scene dalla storia di Prometeo, BSTG, INV N°8973	fine XV sec.	1490			PbSn			Kühn H., 1993
79	Bartolomeo Suardi, detto Bramantino	Adorazione dei Magi, National Gallery, Londra (NG3073)	tardo 1490	1490	pieghe scure della veste del re a destra	SEM-EDS	PbSn	dipinto su tavola	pellicola pittorica eseguita mediante strati sovrapposti realizzati con verderame, PbSn e biacca	Dunkerton J., 1993
80	Leonardo da Vinci	Ultima cena, Refettorio di Santa Maria delle Grazie, Milano	1494-1495	1490			PbSn	dipinto murale		Bensi P., 1990

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
81	Leonardo da Vinci	Vergine delle Rocce, National Gallery, Londra (NG1093)	circa 1499-1508	1500	1) pannello giallo della Vergine, 2) Capelli del Bambino a sinistra, 3) vegetazione tra le rocce; 4) vegetazione in primo piano	SEM-EDS	PbSn; PbSn I		1) giallo di piombo e stagno applicato a corpo su uno strato di ocre brune, gialle e nere; 2-3) giallo di piombo e stagno con tracce di bianco e ocre direttamente su strato grigio; 4). Il pigmento giallo è identificato anche nella seconda imprimitura	Martin E., Duval A.R., 1990; Keith L., et al., 2011
82	Bottega di Leonardo da Vinci (Francesco Napoletano?)	Angelo con veste verde e violino, National Gallery, Londra (NG1661)	circa 1490-1491	1490	1) ombreggiature nere; 2) veste verde; 3) ombra sotto il piede; 4) fondo grigio		PbSn	olio su pioppo	1) PbSn e nero; 2) verderame, Tr di PbSn, biacca; 3) terre nere e gialle, biacca, PbSn; 4) verderame, PbSn, terre gialle e nere, tr di oltremare	Billinge R., et al., 2011
83	De Predis Ambrogio	Angelo con veste rossa e liuto, National Gallery, Londra (NG1662)	1490-1495 circa	1495	pellicola pittorica color corallo che si intravede sotto il piede dell'angelo	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	PbSn, nero, vermiglione, terra rossa, bianco di piombo	Billinge R., et al., 2011
84	Beltraffio Giovanni Antonio	Madonna con Bambino, National Gallery of Art, Londra, NG 728	1493-99 circa	1493	1) veste del Bambino; 2) campiture verdi;	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	1-2) PbSn miscelato a verderme, nero carbone, ocre gialla	Spring M., et al, 2011
85	Beltraffio Giovanni Antonio	Ritratto di un uomo di profilo, National Gallery of Art, Londra, NG 3916	1500 circa	1493	allacciatura della veste	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	PbSn miscelato a verderme, nero carbone, ocre gialla	Spring M., et al, 2011
86	Beltraffio Giovanni Antonio (seguace di)	Narciso, National Gallery of Art, Londra, NG 1673	1500 circa	1493	1) foglie del fondo; 2) corona; 3) prato	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	1-3) PbSn, verderame e ocre	Spring M., et al, 2011
87	Beltraffio Giovanni Antonio (seguace di)	Madona con Bambino, National Gallery of Art, Londra, NG 2496	1500 circa	1493	1) piccoli alberi del paesaggio; 2) alberi grandi del paesaggio	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	1) PbSn, verderame e biacca; 2) PbSn, verderame, biacca, terre e nero	Spring M., et al, 2011
88	Marco D'Oggigiorno	L'Archinto ritratto, National Gallery of Art, Londra, NG 1665	1494 circa	1494	capelli	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	PbSn miscelato a ocre gialle e tracce di nero, nei fili biondi della treccia applicato puro	Spring M., et al, 2011
89	Maestro della Pala Sforzesca	Madonna con Bambino, quattro Santi e dodici devoti, National Gallery of Art, Londra, NG 4444	1490-95 circa	1495	1) manica del diacono accanto alla Vergine; 2) colletto del diacono accanto alla Vergine; 3) cappa del Santo diacono; 4) corsetto del soprabito della diacona a destra; 5) manica della devota in seconda fila con cappello dorato; 6) abito del Santo all'estrema destra	SEM-EDS	PbSn	tempera su tavola	1-6) PbSn miscelato ad un minerale di rame e biacca	Spring M., et al, 2011
90	Maestro della Pala Sforzesca	San Paolo, National Gallery of Art, Londra, NG 38399	1490-95 circa	1495	toni scuri della veste del Santo	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	PbSn miscelato a ocre gialle	Spring M., et al, 2011

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	Tecnica esecutiva	Osservazioni	Riferimento bibliografico
91	De Predis Ambrogio	Ritratto di Donna di profilo, National Gallery of Art, Londra, NG 1665	1495-99 circa	1495	veste	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	PbSn miscelato a verderme, biacca, ocre gialla	Spring M., et al, 2011
92	Michelangelo	Madonna Manchester, National Gallery of Art, Londra, NG809	1497 circa	1497	1) verde del paesaggio; 2) tunica dell'Angelo	SEM-EDS	PbSn I	tempera mista su tavola	1) malachite e PbSn I; 2) PbSn I	Dunkerton J., Roy A., 1998
93	Michelangelo	Giudizio Universale, Cappella Sistina, Vaticano	1537-1541	1540			PbSn	dipinto murale		Mancosu C., 2011.
94	Michiel Coxie	Pala d'altare, National Gallery - Prague	1498-1590	1498		SEM/EDS, micro-pXRD		olio su tavola		Hradil et al, 2007
95	Crivelli Vittore	La Vergine adorante il Bambino e quattro angeli musicanti, Avignone, MI493	1480-90 circa	1480	verde sull'oro	SEM-EDS	PbSn I		PbSn I e biacca	Martin E. e Duval A. R., 1990
96	Bellini Giovanni	Pala Pesaro, Musei civici, Pesaro	1471-83		verde del manto	XRF	PbSn			G. Poldi, G.C.F. Villa, 2011
97	Bellini Giovanni (attribuito)	Adorazione dei Magi, National Gallery of Art, Londra, NG3098	1490		giallo pallido della veste della figura tra i due cavalli	SEM-EDS	PbSn			Higgitt, C., et al., 2003
98	Michel Pacher	L'atare di S. Lorenzo, BSTG, INV N°2592-5304-5306	fine XV sec.	1490		XRD	PbSn I			Kühn H., 1993
99	Anonimo	Assumpta from White Mountain; National Gallery e Prague	XV secolo	1480		SEM/EDS, micro-pXRD	PbSn I	tempera su tela		Hradil D. et al, 2007
100	Jacopo da Verona	Chiesa di S. Salvatore, Donaustauf, Germania	XV sec.	1480			PbSn	dipinto murale		Bensi P., 1990

Tabella 1: Il giallino nel XIV e XV secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
1	Perugino	Gonfalone della Giustizia, Galleria Nazionale dell'Umbria, Perugia	1496-1501	1) verde del paesaggio, 2) veste blu personaggio astante	XRF-SEM/EDS, Micro Raman	PbSn I, PbSn II	tempera e olio su tela	2) giallo I e II resinato di rame e lapislazzuli	Ricci, 2004; Borgia et al, 2007
2	Perugino	San Paolo, Louvre, Parigi, inv. 721	1502	giallo del mantello verde	SEM-EDS	PbSn I		PbSn I e verde di Cu	Martin E. e Duval A. R., 1990
3	Perugino	San Giacomo il minatore e Sant'Ercolano, Lyon, inv. A67	1505	giallo del mantello verde	SEM-EDS	PbSn I		PbSn I e biacca	Martin E. e Duval A. R., 1990
4	Perugino	Madonna di Loreto, Galleria Nazionale dell'Umbria, Perugia	1507	imprimatura	SEM-EDS	PbSn I	olio tu tavola	PbSn I, biacca e vetro a base di Mn	Plazzotta C., et al., 1996
5	Perugino Dopo	Battesimo di Cristo, Canterbury City Museum, CNACM 4030	tardo XVI o XVII secolo	1) verde del paesaggio in primo piano; 2) drappaggio della seconda figura	SEM-EDS, Raman	PbSn	olio su tela	1-2) PbSn e un verde di tipo artificiale	Howard H., Nethersole S., 2010
6	Estense Baldassare(?)	Gruppo di Famiglia, BSTG, INV N°8709	1500 circa			PbSn			Kühn H., 1993
7	Cima da Conegliano	La Madonna con Bambino e i Santi Maria Maddalena e Girolamo BSTG, INV N°992	1500 circa			PbSn			Kühn H., 1993
8	Pinturicchio	Cappella Bella, Colleggiata di Santa Maria Maggiore, Spello	1500-1501	Annunciazione	/	PbSn	dipinto murale	/	Giantomassi C., Zari D., 2010
9	Pinturicchio	Volta del coro di Santa Maria del Popolo, Roma	1509	1) corpetto verde di San Luca, 2) panneggio e lumeggiature nel tondo con San Marco, 3) Manto di San Marco, 4) veste di San Luca	XRF	PbSn	dipinto murale	1) PbSn in micela terra verde; 3) PbSn in micela con ocre; 4) PbSn, ocre e un pigmento a base di piombo (litargirio o biacca?)	Fabjan B. et al, 2010
10	Giorgione	Pala di Castelfranco, Duomo, Castelfranco veneto	1504-05	verde del paesaggio del fondo		PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
11	Giorgione	Il Tramonto, National Gallery of Art, Londra, NG6307	1505-10	verde del fogliame	SEM-EDS	PbSn	olio su tela	PbSn, verde a base di rame,biacca	Dukerton J. et al., 2010
12	Raffello	Crocifissione Mond, National Gallery of Art, Londra, NG3943	1502-03	1) drappaggio della veste dela Maddalena; 2) veste dell'angelo a destra; 3) paesaggio del fondo; 4) fuscaccia verde della Vergine; 5) veste San Giovanni; 6) nuvole sulla croce	SEM-EDS; XRD	PbSn I	olio su tavola	1-4) PbSn; 2) PbSn nei toni scuri mescolato con ocre gialle; 3) PbSn azzurrite e verderame; 5) multistrato, PbSn, biacca, verderame; 6) PbSn e orpimento	Roy A., et al. 2004
13	Raffello	Processione al Calvario, National Gallery of Art, Londra, NG2919	1502-3	1) giallo-verde della tunica; 2) veste gialla cavaliere a cavallo; 3) verde del prato; 4) bruno del paesaggio di fondo; 5) giallo del fondo	SEM-EDS; XRD	PbSn I	olio su tavola	1-5) PbSn, biacca; 2) PbSn e ocre; 3) PbSn azzurrite oca gialla e biacca; 4) PbSn con azzurrite, biacca e tr di nero;	Roy A., et al. 2005; Spring M., 2007
14	Raffello	Piccola Madonna Cowper, National Gallery of Art, Londra, NG1942.9.57	1505	1) lumeggiatura sulle maniche rosse della Madonna; 2) verde del pannello; 3) verde del paesaggio; 4) verde azzurro del fondo; 5) capelli Maddalena; 6) tessuto sullo scollo della veste	XRF	PbSnI	olio su tavola	1) PbSn biacca, azzurrite o altri pigmenti a base di rame, lacche rosse; 2-4) PbSn, biacca, azzurrite o altri pigmenti a base di rame; 5) PbSn biacca, ocre; 6) PbSn , biacca, vermiglione, ocre	Miller B.A., 1983
15	Raffello	Madonna Ansidei, National Gallery of Art, Londra, NG1171	1505	1) legno sul trono; 2) cappa di San Nicola	SEM-EDS; XRD	PbSn I	olio su tavola	1) PbSn I e terre; 2) PbSn I verderame e tr di nero	Roy A. et al 2007
16	Raffello	Predica del Battista, National Gallery of Art, Londra, NG6480	1505	1) verde del paesaggio ; 2) alberi	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	1) PbSn, biacca, azzurrite e verderame in strati sovrapposti diversamente combinati; 2) PbSn con terre e verderame	Braham A., Wyld M., 1984; Roy A. et al 2007
17	Raffello	Madonna dei Garofani, National Gallery of Art, Londra, NG6596	1506-7	1) lumeggiatura delle maniche; 2) drappo alla vita della Maddalena; 3) paesaggio di fondo; 4) sedile	SEM-EDS	PbSn I	olio su tavola	1, 2, 4) PbSn I; 3) PbSn I con malachite e vederderame	Roy A. et al 2007
18	Raffello	Santa Caterina d' Alessandria, National Gallery of Art, Londra, NG168	1507	1) paesaggio del fondo; 2) legno della ruota	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	1) PbSn in miscela con azzurrite, oca gialla, tracce di un pigmento nero; 2) PbSn in miscela con biacca, terre, vermiglione, nero e tr di azzurrite	Roy A. et al 2004; Roy A. et al 2007;

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
19	Raffaello	Sogno di un cavaliere, Londra, National Gallery, NG 3943	1504 circa	1) zone luminose e verdi; 2) verde-blu del fogliame; 3) rosa e giallo pallido della maniche; 4) giallo scuro delle maniche; 5) fucsia verde, 6) mantello verde	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola	1, 5, 7) PbSn e verderame; 2) PbSn azzurrite e verderame; 3) PbSn come fondo per uno strato rosa sovrastante; 4)PbSn e orpimento	Roy A. et al 2004; Roy A. et al 2007;
20	Raffaello	Madonna Mackintosh, Raffello, National Gallery of Londra, NG 2069	1509-11	1) drappo alla vita del Bambino; 2) paesaggio del fondo	SEM-EDS	PbSn I; PbSb	olio su tela trasferito da tavola	1) PbSb; 2) PbSn I, azzurrite	Roy A. 2009
21	Raffaello	Madonna di Loreto Musèe Condè, Chantilly, INV N 40	1509-12	1) fondo; 2) velo	SEM-EDS	PbSn I	olio tavola	1-2) sovrapposizione strati PbSn I e verderame	Laval E, Mottin B., 2005
22	Raffaello e aiuti	Loggia di Psiche, Villa Farnesina, Roma	1517	1) Festone vegetale a destra del pennacchio con Venere Giunone e Cerere; 2) festone vegetale a destra del pennacchio con Mercurio e Psiche; 3) festone vegetale a destra del pennacchio con Mercurio e Psiche; 4) festone vegetale a sinistra del pennacchio con Venere e Giove; 5) Festone vegetale a sinistra del pennacchio con Mercurio; 6) pennacchio con Venere e Psiche; 7) pennacchio con Psiche portata in cielo; 8) unghia con amorino con le insegne di Vulcano; 9) unghia con amorino con grifo; 10) unghia con amorino con pantera	XRF, SEM-EDS	PbSnSb	dipinto murale	1-5) Pb/Sb 23.47±5.11; 6-10) Pb/Sb 2.34±0.73	Seccaroni C., 2006
23	Raffaello e aiuti	Loggia di Psiche, Villa Farnesina, Roma	1517	1) arco vegetale sottostante l'unghia con amorino con pantera ; 2) arco vegetale sottostante l'unghia con amorino con siringa; 3) arco sottostante l'unghia con amorino con pantera; 4) pennacchio con Mercurio e Psiche; 5) pennacchio con Venere e Giove	XRF, SEM-EDS	PbSn	dipinto murale		Seccaroni C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
28	Del Piombo Sebastiano	Visitazione, Gallerie dell'Accademia di Venezia	1506-1510	1) giallo bruno del fogliame; 2) arancio-giallo manto di San Giuseppe	XRF; SEM-EDS	PbSn	olio su tela	1) PbSn; 2) PbSn, ocre ed altri pigmenti	Casoli A., et. al, 2010
29	Del Piombo Sebastiano	Pala di San Giovanni Crisostomo, Chiesa di San Giovanni Crisostomo, Venezia	1510-11	1) campiture verdi; 2) veste giallo-arancio del Battista;	XRF; SEM-EDS	PbSn	olio su tela	1) PnSn, verderame, resinato di rame, biacca miscelati in proporzioni diverse e applicati in strati sovrapposti; 2) PbSn e ocre	Casoli A., et. al, 2010
30	Del Piombo Sebastiano	La Resurrezione di Lazzaro, National Gallery of Art, Londra, NG1	1517-19	1) panneggio rosa dell'apostolo di profilo; 2-3) lumeggiature e ombre scure della veste giallo-verde della Maddalena; 4) panneggio rosato in primo piano ; 5) collo dell'Apostolo inginocchiato; 6) veste gialla dell'uomo che si copre la bocca a destra del dipinto; 7) veste di San Pietro; 8) vegetazione sulla riva del fiume	SEM-EDS; Raman	PbSn I e PbSn	olio su legno sintetico su cui è stato trasferito dall'originale	1) biacca, vermiglione, terre rosse, tr PbSn; 2) PbSn I e biacca, ma anche in miscela con verde di rame e tracce di ocre gialle; 3) verde di rame, biacca, ocre gialla, grandi grani di nero carbone; 4) PbSn, biacca e terre; 5) biacca con PbSn, ocre gialla; 6) PbSn puro, ocre gialla nelle ombre, strati scuri ricchi di rame, tracce di terre rosse; 7) PbSn, terra rossa, biacca, realgar e pararealgar; 8)PbSn, verde di rame	Dunkerton J., 2009
31	Del Piombo Sebastiano	Flagellazione, Museo Civico, Viterbo	1524-25	veste del carnefice di destra	XRF	PbSn	olio su tavola	PbSn ma anche PbO	Borrelli E. et al , 2004
32	Palmezzano Marco	Madonna in trono con Bambino e Santi Giovanni Battista, Pietro, Domenico, e Maria Maddalena, Pinacoteca di Brera, Milano, inv. 471	1493	veste di uno degli angeli reggicortina	XRF	PbSn	olio (?) su tavola		Seccaroni C., 2006
33	Palmezzano Marco	Incoronazione della Vergine con i Santi Benedetto e Francesco, Pinacoteca di Brera, Milano, inv. 470	1496	campiture gialle	XRF	PbSn	olio (?) su tavola		Seccaroni C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
34	Palmezzano Marco	Madonna in trono col Bambino, Angelo musicante e i Santi Giovanni Battista e Girolamo, Pinacoteca Vaticana, inv n 40273	1510	1) veste dell'angelo musicante, 2) risvolto manto San Girolamo	XRF	PbSnSb	tempera su tavola	1) cnt/s Sn/Sb differenti per le due campiture	Seccaroni C., 2006
35	Palmezzano Marco	Madonna in trono col Bambino fra i santi Severo e Valeriano, Pinacoteca Civica, Forlì	post 1510	fiore giallo della veste rossa di San Severo	XRF, SEM	PbSnSb	tempera su tavola		Cauzzi D., 2003
36	Palmezzano Marco	Sacra Famiglia con Sant'Elisabetta e san Giovannino, Pinacoteca Vaticana, inv. 40274	1515	campiture gialle	XRF	PbSn	olio (?) su tavola		Seccaroni C., 2006
37	Palmezzano Marco	Madonna degli Angeli, Brisighella, Chiesa degli Osservanti	1520	veste gialla di uno dei due Angeli reggicortina	sezioni lucide, SEM-EDS	PbSnSb	tempera su tavola		Cauzzi D., 2003
38	Palmezzano Marco	Cristo Portacroce, Museo Correr, Venezia, inv n 52	1525	veste dell'angelo, risvolto manto San Girolamo	XRF	PbSb	tempera su tavola		Seccaroni, 2006
39	Palmezzano Marco	Madonna in trono col Bambino, Angelo musicante, Lorenzo, Francesco, Antonio Abate, Domenico e Pietro, Pinacoteca Vaticana, inv 40619	1537	1) panneggi gialli del risvolto del manto del Battista e del manto dell'angelo musicante; 2) riflessi delle chiavi di San Pietro lumeggiatura della dalmatica di San Lorenzo	XRF	PbSnSb, PbSn	tempera su tavola	1) PbSnSb; 2) PbSn	Seccaroni C., 2006
40	Franciabigio	Madonna e Bambino, BSTG, INV N° 8886	primo quarto XVI sec.			PbSn			Kühn H., 1993
41	Sodoma (Giovanni Antonio Bazzi)	La Sacra Famiglia, BSTG, INV N° waf 1025	primo quarto XVI sec.			PbSn			Kühn H., 1993
42	Dürer Albrecht	Apostoli, BSTG, INV N° 540, 545	1526 circa			PbSn			Kühn H., 1993
43	Romanino Girolamo	Presentazione di Gesù al tempio, Pinacoteca di Brera	1529		XRF	PbSb	olio su tavola		Seccaroni, C., 2006
44	Romanino Girolamo	Magno Palazzo o del Buonconsiglio Trento	1531-32	loggia e camera delle udienze	XRD, SEM-EDS	PbSb	dipinto murale		Seccaroni, C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
45	Dosso Dossi, Battista Dossi	Magno Palazzo o del Buonconsiglio Trento	1531-32	Stua de la famea, Camera del Camin Nero, Volo avanti la chapela, Sala granda	XRD, SEM-EDS	PbSb	dipinto murale		Seccaroni, C., 2006
46	Marcello Fogolino	Magno Palazzo o del Buonconsiglio Trento	1531-35	Camera da Basso (Torrione), stanza del Sora	XRD, SEM-EDS	PbSb	dipinto murale		Seccaroni, C., 2006
47	Giorgio Vasari	La Sacra famiglia con San Giovannino, BSTG, INV N°waf 1150	1540 circa			PbSn			Kühn H., 1993
48	Lotto Lorenzo	Allegoria, Samuel H. Kress Collection, Natinal Gallery of Art, Washington, inv. n. 1939.1.217	1505		SEM-EDS, Raman,	PbSb	olio su tavola		Roy A. e Berrie B. H., 1998, Seccaroni C. 2006
49	Lorenzo Lotto	Polittico di San Domenico, Museo Civico, Recanati	1508	1) cappa di San Gregorio; 2) veste di S. Lucia	XRF; SEM-EDS	PbSn I	olio su tavola	1) PbSn I impiegato in diversi strati dall'imprimatura ai due strati di verde più superficiale realizzati in miscela con biacca ed un verde a base di rame; 2) PbSnI con biacca, orpimento e azzurrite di un primo strato pittorico sul quale se ne applicano altri rispettivamente bianco, arancio e bruno	Amadori M. L. et al., 2012
50	Lorenzo Lotto	Cristo che conduce gli apostoli al Monte Tabor, Ermitage, San Pietroburgo	1510-12	1-3) verde del paesaggio; 2) veste apostolo sul Monte Tabor, estrema destra	SEM-EDS	PbSn I	olio su tavola	1-3) PbSn e verderme ; 2)PbSn e vermiglione sotto biacca, lacca	Kalinina K.B., Et al. 2011
51	Lorenzo Lotto	Trasfigurazione di Cristo, Museo Civico, Recanati	1511-12	1) lumeggiature sulla veste rossa di San Giovanni; 2) veste verde-rosa cangiante di Elia	SEM-EDS, Raman, XRF	PbSn I	olio su tavola	1) PbSn I; 2) PbSn I verdi di rame	Amadori M. L. et al., 2012
52	Lorenzo Lotto	Pala di San Bernardino, Chiesa di San Bernardino, Bergamo	1521	ombreggiatura della tenda verde	SEM-EDS, Raman, XRF	PbSn I	olio su tavola	PbSn I impiegato in diversi strati dall'imprimatura ai tre strati di verde mescolandolo in proporzioni differenti a verdi di rame, azzurrite e biacca	Amadori M. L. et al., 2012
53	Lorenzo Lotto	Polittico di Ponteranica, chiesa parrocchiale dei Santi Vincenzo e Alessandro	1522	verde bruno del leggio nel pannello della Vergine	SEM-EDS, Raman, XRF	PbSn I	olio su tavola	PbSn I, azzurrite, biacca, ocre	Amadori M. L. et al., 2012

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
54	Lorenzo Lotto	Madonna con Bambino, San Girolamo e Nicola da Tolentino, National Gallery of Art, Londra, NG2281	1522	verde della tenda	SEM-EDS	PbSn	olio su tela	PbSn è stato impiegato per rendere il giallo della tenda in strati sovrapposti di verderame, biacca e PbSn	Dunkerton J. et al, 1998
55	Lorenzo Lotto	Madonna con Bambino, San Girolamo e Nicola da Tolentino, Museum of fine art, Boston	1522	verde della tenda	SEM-EDS	PbSn	olio su tela	PbSn è stato impiegato per rendere il giallo della tenda in strati sovrapposti di verderame, biacca e PbSn	Dunkerton J. et al, 1998
56	Lotto Lorenzo	Ritratto di Famiglia, Ermitage, San Pietroburgo	1523-24	1) decorazione gialla della tovaglia; 2) verde della tenda	SEM-EDS	PbSn	olio su tela	1) PbSn e nero carbone; 2) PbSn, verderame e resnato di rame in sovrapposizione	Kalinina K.B., Et al. 2011
57	Lotto Lorenzo	Riposo durante la fuga in Egitto con Santa Giustina, Ermitage, San Pietroburgo	1529-30	1) pannello della Vergine; 2) veste Santa Giustina; 3) pannello giallo tessuto vicino gamba Bambino	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola trasferito su tela	1) PbSn, verderame sotto azzurrite e biacca; 2) PbSn sotto azzurrite, biacca, lacca e terre; 3) PbSn terre e biacca in strati sovrapposti	Kalinina K.B., Et al. 2011
58	Lotto Lorenzo	San Cristoforo tra i Santi Sebastiano e Rocco, Pinacoteca di Palazzo Apostolico, Loreto	1535-36	1) capelli san Sebastiano; 2) perizoma di San Cristoforo	XRF	PbSn	olio su tavola	1) terra d'ombra, ocre, azzurrite e/o malachite, PbSn I e biacca; 2) terra d'ombra, ocre, azzurrite e/o malachite, cinabro, PbSn I e biacca	© Musei Vaticani
59	Lotto Lorenzo	Madonna delle tre Grazie, Ermitage, San Pietroburgo	1542	1) giallo del cuscino; 2) verde del cuscino	SEM-EDS	PbSn	olio su tavola trasferito su tela	1) PbSn, verderame e biacca sotto PbSn e ocre gialla; 2) PbSn e verderame	Kalinina K.B., Et al. 2011
60	Lotto Lorenzo	Abbattimento della fortezza, collezione privata in deposito presso Museo-Antico Tesoro della Santa Casa di Loreto	1550	lumeggiatura della veste verde	XRF	PbSb	olio su tavola	PbSb, ocre, azzurrite e/o malachite, biacca e/o minio	© Musei Vaticani
61	Lorenzo Lotto	Presentazione al tempio, collezione privata in deposito presso Museo-Antico Tesoro della Santa Casa di Loreto	1554-55	1) copricapo; 2) calzare	XRF	PbSb	olio su tavola	1-2) PbSb, ocre, azzurrite e/o malachite, biacca e/o minio	© Musei Vaticani

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
62	Tiziano	La vanità delle cose terrene, BSTG, INV N°483	1515 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
63	Tiziano	Bacco e Arianna, National Gallery of Art, Londra, NG35	1520-23	drappaggio nell'angolo a sinistra	XRD	PbSn I	olio su tela		Lucas A., Plesters J., 1978
64	Tiziano	Il giudizio di Paride, National Gallery of Art, Londra, NG194	1530	giallo della mela		PbSn	olio su tavola		Oliver L. et al., 2005
65	Tiziano	Ragazza con canestro di frutta, Gemäldegalerie, Berlino inv. 166	1555		XRD	PbSn, PbSb	olio su tela		Fisher 1969; Dik et al, 2005; Seccaroni C. 2006
66	Tiziano	Cristo incoronato di spine, BSTG, INV N° 2272	terzo quarto del XVI sec.			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
67	Tiziano	Morte di Atteone National Gallery of Art, Londra, NG6420	1559-75 circa	lumeggiatura su cespuglio in primo piano	Raman	PbSn I	olio su tela		Clarck, R.J.H. et al., 1995
68	Anonimo di scuola veneziana	Ritratto di Donna, National Gallery of Art, Londra, NG2161.	1558-62	lumeggiaure della veste	XRD; LMA	PbSb	olio su tela		Plesters J., 1984
69	Anonimo	Cappella Moritz, cattedrale di San Marien di Freiberg, Sassonia	1560			PbSn	dipinto murale		Kühn H., 1993
70	Alessandro Allori	Decorazione della Cappella di San Girolamo, Chiesa della SS. Annunziata, Firenze	1560-1564	Evangelisti: velo giallo	SEM-EDS	PbSn	dipinto murale	talvolta PbSn addizionato a minio, cinabro, smaltino per migliorare la resa cromatica delle lumeggiature	Bianchin S., et al, 2009

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
71	Maestro di Cigliè	Giudizio Universale, Santuario della Madonna dei Boschi, Boves (Cuneo)	1560-1582	usato sulle lumeggiature per rinforzare i toni chiari		PbSb	dipinto murale	si denota un viraggio del pigmento verso i toni del bruno	Moioli P. e Saccaroni C. 2005; Seccaroni 2006
72	Veronese Paolo	Disinganno, Allegoria dell'Amore, National Gallery, Londra	1570 circa	1) giallo brillante del pannello; 2) giallo su arancio del pannello; 3) giallo arancio del pannello; 4) verde delle foglie	SEM-EDS; XRD; micro-Raman	PbSn I	olio su tela	1) giallo di piombo, stagno I 2) giallo di piombo, stagno I su minio 3) Giallo I e minio 4) Giallo di piombo e stagno e verderame	Clarck, 1995; Penny et al., 1996;
73	Veronese Paolo	Infedeltà, Allegorie dell'Amore, National Gallery, Londra	1570 circa	1) lumeggiature sui ricami della manica; 2) giallo scuro dell'ombra; 3) ricamo scuro del corsetto della figura maschile; 4) giallo limone del drappaggio; 5) giallo-bruno dei ricami della veste	SEM-EDS; XRD	PbSn II, PbSn I	olio su tela	1-2) giallo di piombo, stagno II; 3) Giallo II e vermiglione 4) Giallo I; 5) Giallo I, biacca, terre	Penny N. et al., 1996
74	Veronese Paolo	Rispetto, Allegorie dell'Amore, National Gallery, Londra	1570 circa	1) verde del tessuto broccato sulla colonna; 2) giallo brillante della veste; 3) giallo dell'ombra della fodera	SEM-EDS; XRD	PbSn II	olio su tela	1) giallo di piombo, stagno, terre, nero su grigio-bruno 2-3) giallo di piombo, stagno II e bianco	Penny N. et al., 1996
75	Veronese Paolo	Unione felice, Allegorie dell'Amore, National Gallery, Londra	1570 circa	1) veste gialla; 2) decorazioni gialle del tessuto broccato della figura centrale;	SEM-EDS; XRD	PbSn II	olio su tela	1-2) giallo di piombo, stagno II, bianco	Penny N. et al., 1996
76	Veronese Paolo	Adorazione dei Magi, National Gallery of Art, Londra, NG268	1573	1) broccato del tessuto del re inginocchiato; 2) lumeggiature della veste di Baldassarre	XRD	PbSn II	olio su tela	1) puro; 2) PbSn II e malachite	Penny N., et al, 1996
77	Veronese Paolo	Visione di S. Elena, National Gallery of Art, Londra, NG1041	1570-80	1) lumeggiature; 2) colore giallo caldo	XRD, OM	PbSn II, Pb Sn I	olio su tela	1) PbSn II; 2) PbSn I	Penny N., et al, 1996
78	Moroni Giovan Battista	La Trinità che incorona la Vergine, Chiesa Parrocchiale di S. Alessandro della Croce in Borgo Pignolo, Bergamo	1576		XRF; SEM-EDS	PbSn	olio su tela		AAVV, 2008

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
79	Tintoretto Jacopo	Giove e Semele, National Gallery of Art, Londra, NG 1476	1544-45 circa	fondo giallo che circonda Giove		PbSnI	olio su tela		Plesters J., 1984
80	Tintoretto Jacopo	San Giorgio e il drago, National Gallery, Londra, NG16	1553	aureole che circondano l'apparizione di Cristo	analisi microscopica e chimica	PbSn	olio su tela		Plesters J., 1979; Plesters J., 1980
81	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Federico II Gonzaga difende Pavia, BSTG, INV N° 7308	1579-1580		XRD; SEM-EDS	PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993;
82	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, L'ingresso di Filippo II a Mantova, BSTG, INV N° 7302	1579-1581		XRD; SEM-EDS	PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
83	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Federico I Gonzaga libera Legnano dall'assedio degli svizzeri, BSTG	1578-79		XRD; SEM-EDS	PbSn II	olio su tela		Kühn H., 1993
84	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Federico I Gonzaga alla Battaglia del Taro BSTG	1578-79		XRD; SEM-EDS	PbSn II, PbSn I	olio su tela	eccesso di Ag e Cu nello strato contenente PbSn II	Kühn H., 1993; Burmster A., Krekel C., 2000
85	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Giovanni Francesco Gonzaga nominato marchese di Mantova dall'Imperatore Sigismondo, BSTG	1578-79		XRD; SEM-EDS	PbSn II	olio su tela		Kühn H., 1993

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
86	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Ludovico II Gonzaga sconfigge i veneziani nella battaglia dell'Adige, BSTG	1578-79		XRD; SEM-EDS	PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
87	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Federico II Gonzaga entra vittorioso a Milano, BSTG	1579-80		XRD; SEM-EDS	PbSn I	olio su tela		Kühn H., 1993
88	Tintoretto Jacopo	Fasti Gonzaleschi, Federico II Gonzaga conquista Parma, BSTG	1579-80		XRD; SEM-EDS	PbSn I, PbSn II	olio su tela	rilevato eccesso di SnO ₂ in uno strato di PbSn I	Kühn H., 1993; Burmster A., Krekel C., 2000
89	Tintoretto Jacopo	Lavanda dei piedi, National Gallery, Londra, NG1130	post 1556	aureola di Cristo		PbSn	olio su tela		Plesters J., 1979; Plesters J., 1980
90	Tintoretto Jacopo	Marte e Venere sorpresi da Vulcano, BSTG, INV N° 9257	secondo quarto XVI sec.			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
91	Tintoretto Jacopo	Il miracolo del serpente di bronzo, Sala Superiore, Scuola di San Rocco, Venezia	1576-77	aureola di Cristo		PbSn	olio su tela		Plesters J., 1980
92	Tintoretto Jacopo	Cristo Marta e Maria, BSTG, INV N° 4788	1570-1580			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
93	Tintoretto Jacopo	L'origine della via lattea, National Gallery, Londra, NG1313	1575 circa	1) stelle ; 2) decorazione a broccato		PbSn	olio su tela		Plesters J., 1979; Plesters J., 1980
94	Tintoretto Jacopo	Ritratto di Vincenzo Morosini, National Gallery, Londra, NG4004	1580-85 circa	arancio brillante della fascia	XRD	PbSn I	olio su tela		Higgitt C., 2003

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
95	Domenichino (copia da)	San Pietro liberato dall'Angelo, S. Pietro in Vincoli, Roma	post 1604		XRF	PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
96	Cavalier d'Arpino	Deposizione (copia da Raffaello), Galleria Nazionale dell'Umbria, Perugia, inv 500	post 1608		XRF	PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
97	Manfredi Bartolomeo	Allegoria delle quattro stagioni, Art Institute, Dayton, inv. 1960.27	1610 circa			PbSnSb	olio su tela		Spear, R. 1975; Seccaroni C., 2006
98	Landolfo Pompeo	Ritrovamento della vera croce, S. Croce a Baiano (Avellino)	1610			PbSb	olio su tavola		Seccaroni C., 2006
99	Gentileschi Orazio	Madonna con Bambino e i santi Sebastiano e Francesco, collezione privata	1597-1600		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
100	Gentileschi Orazio	Madonna con Bambino, Galleria Nazionale di Arte Antica, Palazzo Corsini, Roma	1603-05		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
101	Gentileschi Orazio	Salita al Calvario, Kunsthistorisches Museum, Vienna	1605-07		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
102	Gentileschi Orazio	Visione di Santa Cecilia, Pinacoteca di Brera, Milano	1606-07		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
103	Gentileschi Orazio	Battesimo di Cristo, Santa Maria della Pace, Roma	1607		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
104	Gentileschi Orazio	Giuditta e la serva, Nasjonalgalleriet, Oslo	1608-09		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
105	Gentileschi Orazio	San Francesco e un angelo, Galleria Nazionale di Arte Antica, Palazzo Barberini, Roma	1612		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002

Tabella 2: Il giallolino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
106	Gentileschi Orazio	Suonatrice di liuto, National Gallery of Art, Washington, inv. 1962.8.1	1612-15		SEM-EDS	PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
107	Gentileschi Orazio	Maddalena penitente, Santa Maria Maddalena, Fabriano	1615 circa	1) giallo scuro; 2) lumeggiature	XRF	PbSnSb	olio su tela	1)	Moioli P., Seccaroni C., 2002
108	Gentileschi Orazio, Lanfranco Giovanni	Santa Cecilia e un Angelo, National Gallery of Art, Washington, inv. 1961.9.73	1617-18 1619-24		XRF	PbSnSb, PbSn	olio su tela	PbSnSb nelle parti attribuite a Lanfranco, PbSn per quelle di paternità di Gentileschi	Roy A., Berrie B.H., 1998, Seccaroni C., 2006
109	Gentileschi Orazio	Santa Cecilia e un Angelo, Galleria Nazionale dell'Umbria, Perugia, inv n. 1083	1618-21		XRF	PbSnSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
110	Gentileschi Orazio	Lot e le figlie, Museo Thyssen-Bornemisza, Madrid, INV. 155	1621-22		XRF	PbSnSb	olio su tela		Sanchez-Lassa de los Santos A., 1999,
111	Gentileschi Orazio	Lot e le figlie, Getty Museum, Los Angeles, inv.98 PA 10	1621-22		XRF	PbSnSb	olio su tela		Leonard M., et al. 2001
112	Gentileschi Orazio	Giuditta e la serva con la testa di Oloferne, Wadsworth Atheneum, Hartford, INV. 1946.52	1621-24		XRF	PbSnSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
113	Gentileschi Orazio	Giuditta e la serva con la testa di Oloferne, Pinacoteca Vaticana, Roma, inv. 41059	1621-24		XRF	PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
114	Gentileschi Orazio	Riposo durante la fuga in Egitto, Kunsthistorisches Museum, Vienna	1625-28		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
115	Gentileschi Orazio	Diana cacciatrice, Musée de Beaux Arts, Nantes	1630		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
116	Gentileschi Artemisia	Giuditta uccide Oloferne, Museo di Capodimonte, Napoli, inv Q378	1612-13	elsa della spada	XRF	PbSnSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2004

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
117	Gentileschi Artemisia	La conversione della Maddalena, Galleria Palatina, Firenze	1615-16		XRF	PbSn	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2005
118	Gentileschi Artemisia	Giuditta che uccide oloferne, Galleria degli Uffizi, Firenze, inv. 1567	1620		XRF	PbSnSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2003
119	Gentileschi Artemisia	Giaele e Sisara, Szèpmuvészeti, Muzeum, Budapest, inv. 75.11	1620		XRF	PbSnSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
120	Gentileschi Artemisia	Annunciazione, Museo di Capodimonte, Napoli	1630		XRF	PbSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
121	Gentileschi Artemisia	ClioLa musa della storia, Collezione privata	1632		XRF	PbSb	olio su tela		Moioli P., Seccaroni C., 2002
122	Rubens Peter Paul	San Gregorio, Mauro, Pampiniano e Domitilla, in deposito presso Gemäldegalerie, Berlino	1606			PbSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
123	Peter Paul Rubens	Santa Maria in Vallicella, Chiesa Nuova, Roma	entro 1608		XRF; SEM-EDS	PbSn	dipinti su lavagna		Cardinali et al. 2005, Seccaroni C., 2006
124	Peter Paul Rubens	Adorazione dei Magi, Museo del Prado, Madrid	1609, 1628-29			PbSnSb	olio su tela		Garrido Perez C., 1992, Seccaroni C., 2006
125	Peter Paul Rubens	L'ultimo giuramento, BSTG, INV N° 890	1616			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
126	Peter Paul Rubens	Martirio di S. Lorenzo , BSTG, INV N° 338	1615-1616			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
127	Peter Paul Rubens	Il ratto delle figlie di Leucippo, BSTG, INV N° 321	1616-1617			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
129	Peter Paul Rubens	Minerva protegge la Pace da Marte, National Gallery, Londra, NG46	1629-30	1) lumeggiatura della veste; 2) ricamo pannello verde della donna che porta il tesoro; 3) parte scura del fogliame	SEM-EDS, XRD	PbSn I	olio su tela	1) PbSn talvolta miscelato a vermiglione per ottenere un aranzio; 2) PbSn e azzurrite; 3) PbSn, azzurrite, nero e bianco	Roy A., 1999
130	Peter Paul Rubens	Meleagro e Atalanta, BSTG, INV N° 355	1635 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
131	Peter Paul Rubens	Caccia ippopotamo, BSTG, INV N° 4797	primo quarto XVII sec.			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
132	Peter Paul Rubens	Caccia leone, BSTG, INV N° 602	primo quarto XVII sec.			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
133	Saraceni Carlo	Il Martirio di S. Erasmo, Cattedrale di Gaeta	1612-14	1) giallo brillante della piuma; 2) cappello bruno del personaggio in prima fila	Raman, SEM-EDS	PbSn I; PbSnSb	olio su tela	1) PbSn I; PbSnSb in miscela con ocre	Pelosi C. et al., 2007
134	Saraceni Carlo	La morte della Vergine, BSTG, INV N° 185	1 quarto del XVII secolo			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
135	Lanfranco Giovanni	Visione di Santa Teresa d'Avila, monastero di S. Giuseppe delle Carmelitane scalze	1612-13		XRF	PbSn	olio su tela		Seccaroni C., 2006
136	Lanfranco Giovanni	San Guglielmo soccorso dalla Vergine, Sant'Agostino, Roma	1612-15	riflesso	XRF	PbSnSb	olio su tela		Santamaria U. et al., 2000
137	Lanfranco Giovanni	Santa Cecilia e l'Angelo, National Gallery of Art, Washington	1618-21			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
138	Lanfranco Giovanni	S. Guglielmo Curato dalla Vergine, per la Cappella del Buongiovanni S. Agostino, Roma	1618-21	1) campiture gialle; 2) lumeggiatura sul riflesso della tazza	XRF	PbSn; PbSnSb	olio su tela	1) PbSn; 2) PbSnSb	Seccaroni C., 2006
139	Lanfranco Giovanni	Assunzione della Vergine e gloria del Paradiso, Sant'Andrea della Valle, Roma	1624-27		XRF	PbSnSb	dipinto murale		Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
140	Agostino Ciampelli	Cappella della Vergine, S. Giovanni dei fiorentini, Roma	1612-14	lunetta della Visitazione, pennacchi con Sibille, riquadri con figure dell'antico testamento, Nascita della Vergine	XRF	PbSn	olio su muro		Seccaroni C., 2006
141	Anastasio Fontebuoni	Morte della Vergine, San Giovanni dei Fiorentini, Roma	1614 circa		XRF	PbSnSb	olio su muro		Seccaroni C., 2006
142	Bernardino Cesari	Adorazione dei Pastori, Galleria d'Arte Antica di Palazzo Barberini, Roma, inv. 1120	1615 circa		XRF	PbSnSb	olio su tela		Santamaria U. et al., 2000
143	Domenichino	Cappella Nolfi, cattedrale di Fano	1617	1) Visitazione; 2) Deposizione; 3) Fuga in Egitto; 4) Madonna in Gloria; 5) Adorazione dei Magi; 6) Morte della Vergine	XRF	PbSn; PbSnSb	dipinto murale	1-2) PnSn; 3-4) PbSnSb con Sb:Sn 1:10 Sn; 5-6) PbSnSb con Sb:Sn 1:2	Santamaria U. et al., 2000
144	Domenichino	Caccia di Diana, Galleria Borghese, Roma, inv. 53	ante 1617	1) pannello della Ninfa che tende l'arco; 2) veste di Diana; 3) riflesso giallo della ninfa che trattiene il levriero;	XRF; SEM-EDS	PbSnSb, PbSn	olio su tela	1) PbSnSb con Sb:Sn 1:1 in miscela con cinabro; 2) PbSnSb con Sb:Sn 1:1 in miscela con PbSn; 3) PbSn	Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
145	Domenichino	Madonna della Rosa, Museo Nazionale, Poznan (Polonia)	1618-19		XRF	PbSnSb	olio su tela		Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
146	Domenichino	Gli Evangelisti, Sant'Andrea della Valle, Roma	1624-25		XRF	PbSnSb	dipinto murale	Sb:Sn 1:1; si nota un eccesso di Sn nella fascia che attraversa il petto di San Giovanni	Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
147	Domenichino	Pala di San Petronio, in deposito dalla Pinacoteca di Brera presso la Galleria Nazionale di Arte Antica; Roma	1626-30	1) veste del Bambino; 2) fondo; 3) mitra S. Petronio; 4) decorazioni del cuscino; 5) calzare San Petronio; 6) capelli del Bambino; 7) riflessi; 8) vesti; 9) trono	XRF	PbSn, PbSnSb	olio su tela	1-4) PbSn; 5-6) PbSnSb Sb:Sn 1:1; 7-9) uso congiunto	Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
148	Domenichino	Sibilla Cumana, Piancoteca Capitolina, Roma, inv. 134	1620-25		XRF	PbSnSb	olio su tela	Sb:Sn 4:1	Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
149	Domenichino	Madonna con il Bambino e i Santi Giovanni Evangelista e Petronio, Galleria Nazionale di Arte Antica di Palazzo Barberini, Roma, D/74	1626-29		XRF	PbSnSb	olio su tela		Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
150	Domenichino	Pala di San Petronio, in deposito dalla Pinacoteca di Brera presso la Galleria Nazionale di Arte Antica, Roma	1626-29	calzare di San Pietro, capelli del Bambino	XRF	PbSnSb	olio su tela	Sb:Sn 1:1	Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
151	Domenichino	Pennacchi della Cappella Bandini, San Silvestro al quirinale, Roma	1629		XRF	PbSnSb	dipinto murale		Santamaria U. et al., 2000; Seccaroni C., 2006
152	Bernardo Strozzi	Madonna con Bambino e Santi Chiara, Ambrogio ed Erasmo, Chiesa Sant'Ambrogio di Genova, Voltri	1620-1629	volti		PbSn II, PbSn I	olio su tela		Bensi P. 1999, Seccaroni C. 2006
153	Baglione Giovanni	Urania, Apollo e le Muse, in deposito dal Louvre presso Musée des Beaux arts di Arras	1618-24	incarnato e sfera armillare di Urania		PbSn	olio su tela		Martin E. et al, 2003; Seccaroni C. 2006
154	Baglione Giovanni	Clio, Musée des beaux arts, Deposito Museo del Louvre, Parigi, inv. 351 e D938.3	1618-20			PbSnSb	olio su tela		Martin E. et al, 2003
155	Baglione Giovanni	Clio, Apollo e le Muse, in deposito dal Louvre presso Musée des Beaux arts di Arras	1618-24	veste di Clio		PbSnSb	olio su tela		Martin E. et al, 2003; Seccaroni C. 2006
156	Van Dyck Antony	Autoritratto BSTG, INV N° 405	1622		XRF	PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
157	Van Dyck Anton	Sir Robert Shirley, Petworth House, The National TrustPetworth (Gran Bretagna)	1622			PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
158	Van Dyck Anton	Lady Theresa Shirley, Petworth House, The Gran Bretagna	1622			PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
159	Van Dyck Anton	Ritratto di Giovanni Vincenzo Imperiale, National Galley of art, Washington, inv. 1942.9.89	1625			PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
160	von Honthorst Gerard	Il figliol prodigo, BSTG, INV N° 1312	1623			PbSn			Kühn H., 1993
161	Da Cortona Pietro	Santa Cecilia, Nationa Gallery, Londra, inv. 5284	1620-25			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998,
162	Da Cortona Pietro	Riposo durante la fuga in Egitto, BSTG, INV N° 176	secondo quarto del XVII secolo			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
163	Da Cortona Pietro	Madonna con il Bambino e i Santi Caterina e Giovannino, Pinacoteca Capitolina, Roma, inv. 242	1623			PbSnSb	olio su tela		AAVV 1997
164	Da Cortona Pietro	Sacrificio di Polissena, Pinacoteca Capitolina, Roma, inv. 143	1623-24			PbSnSb	olio su tela		AAVV 1997
165	Da Cortona Pietro	Ritratto di Urbano VIII, Pinacoteca Capitolina, Roma, inv. 153	1624-26			PbSnSb	olio su tela		AAVV 1997
166	Da Cortona Pietro	Il ratto delle Sabine, Pinacoteca Capitolina, Roma, inv. 137	1630-31			PbSnSb	olio su tela		AAVV 1997
167	Da Cortona Pietro	Incontro di Venere ed Enea, Louvre, Parigi, inv. 112	1630-35	giallo stoffa drappeggiata che avvolge Venere	SEM-EDS	PbSnSb, PbSn	olio su tela	il composto ternario è identificato in un primo strato più corposo, il giallo di piombo e stagno, invece, in uno strato sottile più superficiale	AAVV 1997; Rioux J. P., 1998
168	Da Cortona Pietro	Alleanza di Giacobbe e Labano, Louvre, Parigi, inv. 105	1630-35			PbSnSb	olio su tela		AAVV 1997

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
169	Da Cortona Pietro	Costantino uccide il leone, Galleria Nazionale di Arte antica di Palazzo Barberinbi, Roma, inv. 2580	1633-34			PbSnSb	tempera su carta		Santamaria U et al., 2000
170	Da Cortona Pietro	Natività della Vergine, Louvre, Parigi	post 1643			PbSnSb	olio su tela		AAVV 1997
171	Rembrandt	San Paolo in prigione, Staatsgalerie Stuuugart, inv N°746	1627 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
172	Rembrandt	La resurrezione, BSTG, INV N° 397	1629 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
173	Rembrandt	L'ascensione, BSTG, INV N° 398	1636 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
174	Rembrandt	L'adorazione dei pastori, BSTG, INV N° 393	1646 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
175	Rembrandt	Flora, Metropolitan Museum, New York, inv n° 26.101.10	1650 circa			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
176	Rembrandt	Giuseppe e la moglie di Potifar, Staatliche Museen, Berlino, Cat n° 828H	1655			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
177	Petrazzi Astolfo	Amore vincitore, Galleria Nazionale di Arte Antica di Palazzo Barberini, Roma, 1750	1630 circa	1) lumeggiature di corona, 2) armatura, 3)sfera armillare,4) piume delle ali; 5) lumeggiature di compasso,6) violino, 7) bordo del libro,8) macchia di colore sulla tavolozza	XRF	PbSn, PbSnSb	olio su tela	1-4) PbSn; 5-8) PbSnSb	Santamaria U. et al. 2000; Seccaroni C., 2006,
178	Matthias Stomer	Cattura di Cristo, National Gallery of Canada, Ottava, Inv N° 4094	1630-1632		XRF	PbSb	olio su tela		Wainwright I. N. M. et al., 1986
179	Velazquez Diego	La tunica di Giuseppe, Monastero di San Lorenzo, El Escorial	1630			PbSnSb	olio su tela		Garrido Perez C., 1992
180	Velazquez Diego	La fucina di Vulcano, Prado, Madrid	1630			PbSnSb	olio su tela		Garrido Perez C., 1992

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
181	Velazquez Diego	I giardini di villa Medici a Roma, Prado, Madrid, inv. 1171	1650-51			PbSnSb	olio su tela		Newman R., 1993
182	Bottega del Guercino	Sansone che portava il favo di miele ai genitori, Galleria Borghese, Roma, inv. 70	1626-50	frangia del mantello del padre, ricamo sul fazzoletto della madre	XRF	PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
183	Poussin Nicolas	Bacco nutrito dalle ninfe, National Gallery, Londra, inv. 39	1627 circa			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
184	Poussin Nicolas	Cefalo e Aurora, National Gallery, Londra, inv. 65	1627-30			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
185	Poussin Nicolas	Martirio di Sant'Erasmo, Pinacoteca Vaticana, Roma, inv. 40394	1628-29		XRF	PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
186	Poussin Nicolas	Adorazione dei pasori, National Gallery, Londra, 6277	1634 circa			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
187	Poussin Nicolas	Annunciazione, National Gallery, Londra (NG 5472)	1657		LMA laser-microspectral analysis; XRD	PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
188	cerchia di Nicolas Poussin	Sacra Famiglia, National Gallery of Art, Washington	post 1648			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
189	Sassoferrato (attribuito)	Battesimo di Cristo, National Gallery of Art, Londra, NG1431	1630-50 circa	1) verde delle foglie; 2) drappaggio giallo figura a sinistra; 3) veste dell'Angelo	SEM-EDS, Raman	PbSn, PbSnSb	olio su tela	1) PbSn, verde di rame e tr di oltremare naturale; 2-3) PbSnSb	Howard H., Nethersole S., 2010
190	Johann-Heinrich Schönfeld	Il Convito di Baldassarre, BSTG, INV N° 10786	1633		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb	olio su tela		Wainwright I. N. M. et al., 1986
191	Peeters Bonaventura	Barche a vela prima di una città, BSTG, INV N° 6332	1634			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
192	Fracanzano Francesco	San Gennaro azzannato dai mastini (o Martirio di Sant'Ignazio di Antiochia), Galleria Borghese, Roma	post 1635		XRF	PbSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
193	Angelo Caroselli	Vanitas, Palazzo Barberini, Roma, inv. 1031	post 1637			PbSn	olio su tavola		Seccaroni C., 2006
194	Angelo Caroselli (attr.)	La peste di Azoth, National Gallery, Londra, inv. 165	post 1637			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
195	Salvator Rosa	Insincerità di San Tommaso, Museo Civico, Viterbo, inv. 404	1638-1639			PbSn	olio su tela		Seccaroni C., 2006
196	Manenti Vincenzo (attr.)	Crocifissione, Santa Scolastica, Subiaco,	1640-50		XRF	PbSnSb	olio su tavola		Seccaroni C., 2006
197	Manenti Vincenzo (attr.)	Pentecoste, Santa Scolastica, Subiaco inv. 209967	1640-51		XRF	PbSnSb	olio su tavola		Seccaroni C., 2006
198	Salvator Rosa	Streghe e incantesimi, National Gallery, Londra, inv. 6491	1646			PbSnSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
199	Salvator Rosa	Paesaggio con Mercurio e il boscaiolo disonesto, National Gallery, Londra (NG 84)	post 1649			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
200	Lorrain Cloude	Porto con l'imbarco della Regina di Saba, National Gallery, Londra, inv. 14	1648			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
201	Anonimo meridionale	Mendicante con cetera, Galleria Nazionale di Arte Antica di Palazzo Barberini, Roma	metà XVII sec.	1) cappello; 2) bordo	XRF	PbSnSb	olio su tela	1) Sn/Sb 1:4; 2) Sn/Sb 1:10	Seccaroni C., 2006
202	Eglon Hendrik van der Neer	Scena genere, BSTG, INV N° 6449	1650-75		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb	olio su tela		Wainwright I. N. M. et al., 1986

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
203	Veermer Jan	Diana e i suoi compagni, Mauritshus, The Hague, inv n° 406	1655			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
204	Veermer Jan	Uomo e donna che bevono vino, Staatliche Museen, Berlin, inv n° 912	1661			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
205	Sassoferrato	Madonna con Bambino, National Gallery, Londra	1660-85			PbSnSb	olio su tela		Roy A., Berrie B.H., 1998
206	Van Kassel Jean	Roma dall'Europa Ciclo, BSTG, INV N° 1910	1664			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
207	Giordano Luca	Entrata di Cristo in Gerusalemme, Frederic Mares Museum, Barcellona	1664-65			PbSnSb	olio su tela		Sandalinas 2001
208	Elisabetta Sirani	Lucrezia, Galleria Borghese, Roma	1664-1665		XRF	PbSb	olio su tela		Seccaroni 2006
209	Langetti Giovan Battista	Lot e le figlie, Frederic Mares Museum, Barcellona	1666-67			PbSnSb	olio su tela		Sandalinas C. et al., 2001
210	Antolinez Giosè	Maria Immacolata, BSTG, INV N° 7716	1668			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
211	De La Haye Luca	San Valentino invoca la protezione della Madonna su terni, Chiesa di San Valentino, Terni	1670-82		XRF	PbSn; PbSnSb	olio su tela	PbSn e PbSnSb con tracce di Zinco	Ridolfi S., 2005; Seccaroni 2006,
212	Lorrain Claude	Porto all'alba, BSTG, Alte Pianakothek, Monaco, INV N°381	1674		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb	olio su tela		Wainwright I. N. M. et al., 1986
213	Brouwer Adriaen	Paesani che fumano e bevono in cantina, BSTG, INV N° 2062	secondo quarto del XVII secolo			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
214	Seghers Daniel	La sacra famiglia circondata da una ghirlanda, BSTG, INV N° 6305	secondo-terzo quarto del XVII secolo			PbSn	olio su tela		Kühn H., 1993
215	Giordano Luca	Madonna e Santi, bozzetto, quadreria dell'Istituto Suor Orsola Benincasa, Napoli	1680		XRF	PbSb	olio su tela		Seccaroni C., 2006
216	Giordano Luca	Ester e Assuero, BSTG, INV N° 6 250	1697		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb	olio su rame		Wainwright I. N. M. et al., 1986
217	Aert de Gelder	Sacra Famiglia, Gemäldegalerie, Berlino	1685			PbSb	olio su tela		Fischer C.O., et al, 1969; Seccaroni 2006
218	Pozzo Andrea	Refettorio del convento di Trinità dei Monti, Roma	1693	1) Parete est, primo musico a sinistra, strato giallo su blu; 2) Parete est, capitello a sx con decorazioni dorate	XRF	PbSb	dipinto murale a secco		Felici C. et al., 2004
219	Anonimo toscano	Santo condotto alla prova, Chiesa di San Bartolomeo in Pantano	XVII sec.	campiture gialle della parte alta del dipinto in particolare veste angelo e nuvole		PbSn e PbSnSb	olio su tela	Sn/Sb a favore di Sn	Seccaroni C., 2006
220	Anonimo toscano	Santo condotto alla prova, Chiesa di San Bartolomeo in Pantano	XVII sec.	lumezzature parti metalliche (elmo, corazza, cerchio), aureola, croce		PbSn e PbSnSb	olio su tela	Sn/Sb a favore di Sn; presente anche giallo di piombo e stagno	Seccaroni C., 2006

Tabella 2: Il giallino nel XVI e XVII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
1	Marco Benefial	Gioas re di Giudea, Galleria d'arte moderna, Roma	inizio XVIII sec	1700		XRF	PbSb	olio su tela	15:5<Sb/Sn >20:1	Seccaroni C., 2006
2	Batoni Pompeo	Ritratto di Clemente XIII, Galleria d'arte moderna, Roma	inizio XVIII sec	1700		XRF	PbSb	olio su tela	Sb/Sn 30:1	Seccaroni C.,2006
3	Canaletto	La piazzetta e la riva degli schiavoni a Venezia dal mare, BSTG, INV N° waf 137	Secondo quarto del XVIII secolo	1701			PbSn			Kühn H., 1993
4	Canaletto	Venezia: Campo San Vidal e Santa Maria della carità, il cortile dello scalpellino , (NG127) National Gallery of Art, Londra	1726-30	1701	1) verde del prato; 2) veste color senape dello scalpellino	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	1) PbSb, terra verde, ocre, bianco, 2) PbSb	Bomford D, Roy A., 1993
5	Canaletto	Venezia: la festa di San Rocco, National Gallery of Art, Londra, NG937	1735-40	1701	1) veste; 2) lueggiatura architetture; 3) drappo verde	XRD, SEM-EDS	PbSb	olio su tela	oltre ad PbSb si riconoscono Sn, Si, Al, Fe	Bomford D, Roy A., 1982 (a)
6	Canaletto	Le alte ricerche del Gan Canale e San Simeone Piccolo, San Simeone Piccolo, (NG163), National Gallery of Art, Londra	ante 1738	1701	1) drappo giallo; 2) finestre degli edifici; 3) giallo oro della decorazione della scialuppa		PbSb	olio su tela	1-2) PbSb; 3) PbSb e ocre	Bomford D, Roy A., 1994
7	Canaletto	Interno della chiesa di San Marco, Montreal Museum of Fine Art, INV N° 871	1760 circa	1701		SEM	PbSb			Wainwright I. N. M. et al., 1986
8	Van Der Neer Eglon Hendrik	Paesaggio di montagna, BSTG, INV N° 5239	1702	1702			PbSn			Kühn H., 1993
9	van der Werff Adriaen	Sepoltura di Cristo, BSTG, INV N° 224	1703	1703		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb			Wainwright I. N. M. et al., 1986
10	de Gelder Aert	Noli me tangere, BSTG, INV N° 6318	1715 c.a	1715			PbSn			Kühn H., 1993

Tabella 3: Il giallino nel XVIII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
11	van der Mij Hermann	Giardino di fiori, BSTG, INV N° 224	1715	1715		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb			Wainwright I. N. M. et al., 1986
12	van Cossiau Jan Joost	Paesaggio con il saggio e le vergini sciocche, BSTG, INV N° 6508	1721	1721			PbSn			Kühn H., 1993
13	van Huysum Jan	Natura morta con frutti, Getty Museum, Los Angeles	1722	1722		XRF, SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	quantitativi di Sn molto ridotti rispetto a Sb	Dick J. et al. 2005; Seccaroni C.,2006
14	van Huysum Jan	Frutta, fiori e insetti, BSTG, INV N° 2 077	1735	1722		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb			Wainwright I. N. M. et al., 1986
15	Ricci Sebastiano	La tentazione di Sant'Antonio, BSTG, INV N° 2263	Primo quarto del XVIII secolo	1725			PbSn			Kühn H., 1993
16	Stern Ignazio	San Giovanni Nepomuceno, Galleria d'arte moderna, Roma	1740	1740		XRF	PbSb	olio su tela	15:5<Sb/Sn >20:1	Seccaroni C.,2006
17	Hogart William	Màrriage à la mode, The marriage Contract, National Gallery of Art, Londra	1743	1743	1) corona sullo specchio; 2) broccato primo soprabito; 3) treccia primo gilet	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	1) PbSb e terra aranciata; 2-3) PbSb	Bomford D, Roy A., 1982 (b)
18	Hogart William	Màrriage à la mode, Shortly after màrriage, National Gallery of Art, Londra	1743	1743	1) tappeto; 2) giallo bruno del tappeto	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	1-2) PbSb e terre	Bomford D, Roy A., 1982 (b)
19	Hogart William	Màrriage à la mode, The visit of Quack Doctor, National Gallery of Art, Londra	1743	1743	manica della donna	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	PbSb e terre	Bomford D, Roy A., 1982 (b)
20	Hogart William	Màrriage à la mode, The countess's mornig levée, National Gallery of Art, Londra	1743	1743	gonna della contessa	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	PbSb e terre	Bomford D, Roy A., 1982 (b)

Tabella 3: Il giallino nel XVIII secolo

	Autore	Opera	Datazione	Data	Collocazione punto di misura	Analisi eseguite	Tipologia di pigmento	tecnica	Osservazioni	Riferimento bibliografico
21	Hogart William	Mariage à la mode, The killing of the earl, National Gallery of Art, Londra	1743	1743	giallo arancio della legna	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela		Bomford D, Roy A., 1982 (b)
22	Hogart William	Mariage à la mode, The suicide of the countess National Gallery of Art, Londra	1743	1743	1) soprabito del servo; 2) chiodo	SEM-EDS, XRD	PbSb	olio su tela	1) PbSb e terre ; 2) PbSb, terra rossa, biacca, nero d'ossa	Bomford D, Roy A., 1982 (b)
23	Bardwell Thomas	William Crowe, Castle Museum, Norwich	1746	1746		LMA ; Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb			Wainwright I. N. M. et al., 1986
24	Alessandro Magnasco	Baia rocciosa con monaci e marinai, BSTG, INV N° 2749	Prima metà del XVIII secolo	1750			PbSn			Kühn H., 1993
25	Anonimo	Sibilla Cumana, Collezione Privata, Atene	1750	1750	lumeggiatura gialla sul fogliame del fondo	micro-Raman	PbSb	olio su tela	PbSb e biacca	Daniilia et al, 2008
26	August Querfurt Ernst Dietrich	Paesaggio ideale con tempesta, BSTG, INV N° 283	1750	1750		Emissione spettroscopica; Microscopia ottica	PbSb			Wainwright I. N. M. et al., 1986
27	Franz Cauzig	Themistokles is Looking for Recourse chez Adme't King; Velke' Losiny Castle	1755-1828	1755		SEM/EDS, micro-pXRD	PbSb	olio su tela		Hradil et al, 2007
28	Reynolds Joshua	Ritratto di Charles Churchill, National Gallery of Canada, Ottawa, INV N° 29	1755	1760		XRF; XRD	PbSb			Ruggle 1971; Taylor 1992; Wainwright I. N. M. et al., 1986
29	Reynolds Joshua	Anne, 2° Countess of Albermarle, National Gallery of Art, Londra, NG1259	1760	1760	ombra sull'incarnato delle braccia	SEM-EDS	PbSnSb	olio su tela		Morrison R., 2010
30	Reynolds Joshua	Lord Hearthfield of Gibraltar, National Gallery of Art, Londra, NG111	1787	1760	1) giallo del paesaggio; 2) panciotto	SEM-EDS	PbSnSb	olio e resine su tela	1) giallo piombo, stagno e antimonio; 2) giallo piombo, stagno e antimonio applicato a finitura insieme a vermiglione e nero	Morrison R., 2010
31	Anonimo	Interception; Franciscan Monastery in Kadan	Post 1770	1770		SEM/EDS, micro-pXRD	PbSnSb	olio su tela		Hradil et al, 2007
32	Anonimo	Calvario e III., V. and VII, Franciscan Monastery in Kadan	Post 1770	1770		SEM/EDS, micro-pXRD	PbSb	olio su tela		Hradil et al, 2007
33	J.B. Lampi young	Ritratto di giovane Donna con fiori, Moravian Gallery e Brno	1775-1837	1775		XRF, SEM/EDS, micro-pXRD	PbSnSb	olio su tela		Hradil et al, 2007

Tabella 3: Il giallino nel XVIII secolo