

Brochwicz, Zbigniew / Malinowski, Marek

Tajemniczy barwnik niebieski de Mayerne'a jako namiastka ultramaryny w malarstwie dekoracyjnym

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 21 (270), 29-46

1994

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Technologii
i Technik Malarskich

Zbigniew Brochwicz], Marek Malinowski

TAJEMNICZY BARWNIK NIEBIESKI DE MAYERNE'A JAKO NAMIASTKA ULTRAMARYNY W MALARSTWIE DEKORACYJNYM

Zarówno średniowieczni, jak i nowożytni malarze, dysponujący niewielką ilością niebieskich barwników, czynili liczne próby uzyskania nowych, sztucznych produktów, które mogłyby z powodzeniem zastąpić bardzo drogą ultramarynę z lapis lazuli. Poszukiwania te koncentrowały się na dwóch odrębnych sposobach działania, a mianowicie na pozyskiwaniu sztucznych barwników miedziowych oraz niebieskich laków otrzymywanych w różny sposób z materiałów roślinnych. Ponieważ te ostatnie nie wiążą się bezpośrednio z problemem określonym w tytule naszej pracy, odrzuciliśmy je jako odrębne zagadnienie do dalszych rozważań i badań w przyszłości; przedmiotem naszych badań były więc tylko te przepisy zawarte w dziele de Mayerne'a¹, które dotyczą otrzymywania niebieskich barwników miedziowych, w tym przede wszystkim przepisy w rozdziale 305 zatytułowanym: „Przygotowanie sztucznych okien z tafty na podobieństwo szklanych witraży kościelnych, wynalezione przez angielskiego malarza Greenbury, ulepszone następnie przez holenderskiego malarza Portmanna w Londynie”²; oto jego treść:

¹ Korzystano z pracy E. Bergera wydanej w języku niemieckim oraz rosyjskim: *Quellen für Maltechnik während der Renaissance und deren Folgezeit (XVI—XVIII) Jahrhundert*, München 1901, oraz: *Istorija razvitija tehniki masljanoj živopisi*, Moskva 1961.

² Rozdz. 305 w wyd. niemieckim w książce E. Bergera ma tytuł: *Künstliche Fenster aus Seide zu machen, die wie Kirchenfenster von Glas scheinen. Zuerst erfunden von den englischen Maler GREENBURY, dann verbessert von dem holländischen Maler PORTMANN in London*. Oto jego treść: „Spanne zuerst deinen weissen Taffet, so eben als man ihn spannen kann, auf einen Rahmen, grundiere (den Taffet) mit sehr klarem Leinöl, dem ungefähr der 8 oder 10 Teil von weissem gesiebten Wachs beigegeben sei, derart, das die Salbe viel weicher sei als die Butter im Sommer, aber merke, dass dein Oel trocknend ist d.h. an der Sonne präpariet und durch die Zeit gebleicht, entweder durch sich selbst oder mit

Przede wszystkim naciągnij taftę jak tylko można równo na ramę, zagruntuj ją bardzo jasnym olejem, do którego dodaje się 1/8 lub 1/10 części rozdrobnionego białego wosku. Ta mieszanina powinna być znacznie rzadsza niż masło latek. Pamiętaj, aby twój olej był wysychający, to znaczy przygotowany na słońcu i wybielony przez odstawienie lub za pomocą bieli ołowianej zgodnie z prawidłami tego kunsztu. Zaprawa ta powinna być nakładana latek, kiedy słońce dobrze grzeje; wystaw swoją ramę na słońce aż tafta będzie zupełnie sucha i bardzo przezroczysta. Pod przygotowaną w ten sposób taftę połóż rysunek opracowany na papierze i linie rysunku widoczne na tafcie opracuj za pomocą ołówka lub węgla, lub — jeśli chcesz — inaczej. Farby, które się stosuje powinny być transparentowe, jak te, których używa się do laserowania, jak np. indygo, lak, schüttgrün, destylowana miedzianka, kreda. Do cieni i czerni z powodu dużej siły krycia najlepiej nadaje się biel ołowiana. Wymienione przezroczyste farby miesza się z olejem gotowanym z gładką, inaczej one nigdy nie wyschną; i tak pracuj, mieszając farby dla osiągnięcia różnych tonów, jak tego potrzebuje Sztuka i rzemiosło i jak chce to osiągnąć malarz. Do tonu karnacyjnego mogą służyć w różnych mieszaninach lak i schüttgrün. Sprawdź, czy nadaje się do tego asfalt i umbra, czerwień angielska i podobne do nich farby.

W partiach błękitu lub lazuru można laserować ultramarynę, ponieważ jednak jest ona wyjątkowo droga, „gra niewarta jest świeczki”, dlatego indygo³ wystar-

Hilfe von Bleiweiss, nach der Regeln der Kunst. Diesen Grund trägt man im Sommer auf, wenn die Sonne klar und heiss scheint, und dieser setz du auch deinen Rahmen aus, bis (der Taffet) ganz trocken und sehr durcheinend ist. Trage auf den so bereiten Taffet die zu malende Zeichnung, die auf Papier vorgezeichnet ist, auf; indem du die Striche der Zeichnung durch den Taffet scheinen siehst pause die Züge mit einem Blei oder Kohle durch oder womit du wilst. Die Farben deren man sich bedient sollen alle transparent sein, wie die, mit welchem man lasiert, also Indigo, Lack, Schüttgrün, der destillierte Grünspan, Kreide und zum Schattieren sowie zur Herstellung des Schwarz dient wegen seiner Dichte das Bleiweiss. Die genannten Farben sollen mit Trockenöl gemischt werden, da sie sonst niemals trockenen, und so werde nach den Regeln der Kunst gearbeitet, durch Mischung der Farben verschiedene Töne erzielt, wie es Kunst, Hand werk und Erfahrung des Malers im egeben können. Zur Karnation können Lack, Schüttgrün in verschiedener Mischung dienen. Sieh auch, ob der Asfalt dazu dienlich ist etc. Die Umbra-Erde, Englisch Rot und ähnliche Farben. Für Blau oder Azur lasiere Ultramarin, aber da es so äusserst kostbar ist, so »ist das Spiel die Kerze nicht wert«, deshalb wird Indigo genügen. Man könnte versuchen, das Ultramarin mit destilliertem Verdet und Salmiak nach den Regeln der Kunst gemischt zu imitieren. Das gen. Verdet zwei mal lasierend aufgetragen, verbleicht nicht, besonders wenn man, nachdem die Formen alle gemacht sind, einen wasserbeständigen Firnis darüber zieht. Wenn es sich darum handelt, bei Gebäuden und nackten Körpern kleine sehr helle Lichter aufsetzen, so bestreicht man zuerst mit Kreide und hebt mit dem Pinselstiele die Lichter heraus, gibt die letzten Striche mit Geschmack, um das ganze Bild zu beleben, wie die Lichter des Fleisches und auf den Baumspitzen etc. Man lässt dann alles nach Bedarf trocken. Ist das Bild trocken, widersteht es dem Wasser und lässt, wenn es gereinigt werden soll, sich abwaschen, wie jedes andere Oelgemälde“.

³ Indygo naturalne wykazuje umiarkowane właściwości laserunkowe. Jako farba olejna indygo nie jest trwałe, bowiem z upływem czasu jaśnieje, przybierając odcień lekko zielonkawy, stąd też zawsze traktowane było w zestawieniu z ultramaryną z lapis lazuli jako barwnik niebieski znacznie od niej gorszy. Znacznie lepiej zachowuje się w farbach ze spoiwem wodnym.

czy. Można próbować imitować ultramarynę destylowaną miedzianką, zmieszaną zgodnie z prawidłami sztuki z salmiakiem. Wymieniona miedzianka, jeśli nałoży ją się laserunkowo w dwóch warstwach, nie zmienia się w tonie, szczególnie jeśli po namalowaniu pokryje się te warstwy lakierem odpornym na wodę.

Budynki i nagie ciała, w których trzeba opracować bardzo drobne i jasne światła, pokrywa się najpierw kredą i trzonkiem pędzla wybiera się bliki, wykonując ostatnie strzychy ze smakiem, aby ożywić cały obraz.

Całość pozostawia się do wyschnięcia. Kiedy obraz jest już suchy staje się odporny na wodę i można go podczas czyszczenia zmywać tak, jak inne olejne obrazy.

W rozdziale tym bardzo ciekawy jest fragment wzmiankujący o możliwości imitowania ultramaryny z lapis lazuli za pomocą miedzianki mieszanej z salmiakiem (NH_4Cl). W grę wchodziła w tym przypadku tak zwana „miedzianka destylowana”⁴, związek będący obojętnym octanem miedzi — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Uzyskiwano go przez rozpuszczanie właściwej miedzianki⁵ — zasadowego octanu miedziowego $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ zwanego grynspanem — w czystym bezbarwnym occie, otrzymywanym przez destylację octu winnego, zabarwionego zawsze, z racji jego produkcji, na kolor żółty, często z odcieniem brunatnym. W procesie rekrytalizacji tworzyły się wtedy ciemnozielone kryształy octanu miedziowego $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, rozpuszczalne w wodzie⁶.

Jeśli na octan miedziowy, zwilżony wodą, podziałyśmy chlorkiem amonu NH_4Cl (salmiakiem)⁷ i całość utrzymy w możdzierzu, powstanie uwod-

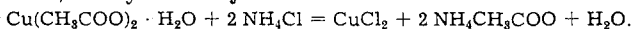
⁴ „Miedzianka destylowana” rozpuszcza się dość dobrze w wodzie, stąd też wykorzystywano ją ze spoiwami wodnymi jako farbę wybitnie laserunkową do lawowania zarówno w malarstwie iluminatorskim na pergaminie, jak i do innych opracowań na papierze (np. mapy).

⁵ Miedzianka właściwa zwana jest także grynspanem, zielenią miedziową lub zielenią hiszpańską (*Spanischgrün*). Intensywność barwna — od bladezielonego do głębokiego niebieskozielonego koloru — uzależniona jest od wielkości cząstki: im jest ona większa, tym jej barwa jest ciemniejsza. Otrzymuje się ją przez działanie oparów kwasu octowego na czystą blachę miedzianą, zawieszoną nad octem w zamkniętym naczyniu. Ostrzeżenia przed mieszaniem miedzianki jako zasadowego octanu miedziowego z bielą ołowianą wydają się przesadzone. Natomiast pewne jest, że tzw. miedzianka destylowana, jako barwnik rozpuszczalny w wodzie, po zmieszaniu jej z bielą ołowianą w farbach ze spoiwami wodnymi może rzeczywiście działać na nią, powodując przechodzenie jej w jakimś stopniu w octan ołowiany.

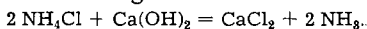
⁶ Octan miedziowy $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w wodzie w temp. 20°C w ilości 7,2 g w 100 ml H_2O , natomiast w temp. 100°C w ilości 20 g w 100 ml H_2O (*Kalendarz chemiczny*, t. 1, PWT, Warszawa 1954, s. 618—619).

⁷ Salmiak, zwany dawniej *Sal armoniac*, *Sall armoniaco*, *Sale armoniaco*, *Sal armoniack*, *Sal Armoniack*, *Sel armoniac*, rozpuszcza się dobrze w wodzie. W 100 ml H_2O w temp. 0°C rozpuszcza się w ilości 29,4 g, natomiast w temp. 100°C w ilości 77,3 g (*Kalendarz chemiczny*, t. 1, s. 560—561).

niony chlorek miedziowy $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, związek dobrze rozpuszczalny w wodzie⁸, w myśl reakcji:

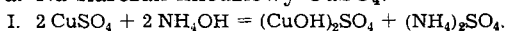


Chlorek miedziowy⁹ ma zabarwienie zielone i w żadnym przypadku nie może być namiastką ultramaryny. Należy więc przypuszczać, że słowa de Mayerne'a: „Można spróbować imitować ultramarynę destylowaną miedzianką, zmieszaną zgodnie z prawidłami sztuki z salmiakiem”, nie oddają w pełni zamysłów autora lub przepisu, który zamierzał on podać. Aby powstał barwnik intensywnie niebieski, obok salmiaku powinno się zastosować jeszcze wapno gaszone $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Po wymieszaniu tych dwóch związków tworzy się amoniak NH_3 , który działając na octan miedziowy powoduje powstawanie intensywnie niebieskiego (granatowego) związku amomiedziowego. Powstawanie amoniaku przebiega zgodnie z reakcją:



Działanie stężonego amoniaku na odpowiednie sole miedziowe przedstawia się następująco:

a. Na siarczan miedziowy CuSO_4 :



W wyniku reakcji powstaje niebieskozielona sól zasadowa — zasadowy siarczan miedziowy $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, który swoją barwą nie przypomina jednak ultramaryny. Pod wpływem nadmiaru amoniaku sól ta przechodzi w związek koordynacyjny o ciemnoniebieskim, granatowym zabarwieniu. Wykonana przez nas próba, polegająca na bezpośrednim utarciu uwodnionego siarczanu miedziowego ze stężonym roztworem wody amoniakalnej NH_4OH ¹⁰, dała rzeczywiście produkt o zabarwieniu intensywnie niebieskim, zgodnie z reakcją:



Powstały związek koordynacyjny — siarczan amomiedziowy $2 (\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)\text{SO}_4$ — utrzymywał jednak swą intensywną ciemnoniebieską barwę tylko tak długo, jak długo produkt reakcji pozostawał w stanie wilgotnym. Z chwilą odparowania wilgoci barwa ta zanikła zupełnie i pojawiło się zabarwienie zielone z odcieniem niebieskawym, przypominające zabarwienie sproszkowanego malachitu. A więc i ten produkt pod względem barwy w niczym nie przypomina ultramaryny.

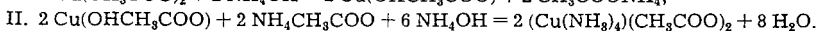
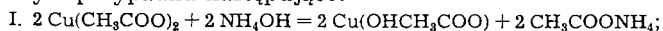
b. Działanie stężonego amoniaku w postaci wody amoniakalnej na octan miedziowy — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

⁸ Chlorek miedziowy $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ rozpuszcza się w wodzie bardzo dobrze. W 100 ml H_2O w temp. 0°C rozpuszcza się w ilości 110,4 g, natomiast w 100°C w ilości 192,4 g (*Kalendarz chemiczny*, t. 1, s. 616—617).

⁹ Utarty z „chudym” spoiwem olejno-żywicznym (5 kropli oleju orzechowego + 80 kropli werniksu terpentynowo-damarowego w proporcji 3:1) i nałożony pędzlem na jedwab przygotowany zgodnie z przepisem de Mayerne'a, daje warstwę transparentową o zabarwieniu trawiaściezielonym.

¹⁰ We wszystkich próbach stosowano 25% roztwór wodny amoniaku NH_4OH .

Działając stężoną wodą amoniakalną NH_4OH na octan miedziowy $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w formie ucierania tych dwóch związków w moździerzu, otrzymano w wyniku reakcji produkt o intensywnie niebieskim (granatowym) zabarwieniu, który po odparowaniu wody i całkowitym osuszeniu zachował swoją intensywnie niebieską barwę. Reakcja ta przebiega w tym przypadku następująco:



Produkt ten otrzymano w następujący sposób: w moździerzu umieszczono niewielką ilość suchego octanu miedziowego $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i przy ciągłym rozcieraniu tłuczkiem dodawano kroplami stężony wodny roztwór amoniaku aż do uzyskania gęstej mazi. Otrzymany produkt, w postaci mazi, bez przemywania go wodą, wysuszono w temperaturze pokojowej, następnie całość roz tarto na drobny proszek w moździerzu.

Rozpuszczony i utarty produkt, o zabarwieniu ciemnoniebieskim, swoją barwą przypomina rzeczywiście sztuczną, jasną ultramarynę. Działając nań wodą powoduje się jednak rozkład produktu wyrażający się zmianą barwy — z intensywnie niebieskiego staje się on jasnoniebieski, z wyraźnym odcieniem zielonkawym. Ta wrażliwość barwnika na wodę i zmiany barwne, jakie w tych warunkach zachodzą, jest jego poważnym mankamentem.

Jeśli w trakcie ucierania octanu miedziowego z amoniakiem tego ostatniego doda się nieco więcej, wówczas otrzymuje się produkt, który po wysuszeniu i utarciu posiada wyraźne fioletowe zabarwienie.

Czy tego rodzaju barwnik i metoda jego produkcji znane były de Mayerne'owi? Nie mamy na to żadnych dowodów, bowiem w rozdziałach ¹¹ traktujących o otrzymywaniu lazurów analogicznego sposobu autor

¹¹ W dziele de Mayerne'a zawartych jest w sumie 12 rozdziałów, w których autor podaje sposoby produkowania różnych lazurów. Z tych 12 rozdziałów najbardziej interesujące są dla nas rozdz. 136, 144, 154, 158, traktują one bowiem o produkcji niebieskich lazurów. Rozdz. 135 i 153 mówią o sposobach otrzymywania lazurów zielonych, natomiast rozdz. 116, 137, 149, 155, 156, 157, aczkolwiek w ich tytułach mowa jest o otrzymywaniu „Azurów”, nie mają nic wspólnego z lazurami. Jako przykład służyć może rozdz. 116, zatytułowany: „Przygotowanie lazuru lub niebieskiego cynobru” (*Um Azur oder blauen Zinnober zu bereiten*), w którym czytamy: „Receptura. Utrzyj oddzielnie na proszek 1 uncję salmiaku i 2 uncje siarki. Roztop siarkę i kiedy się ona roztopi dodaj do niej salmiaku i 4 uncje rtęci, dobrze wymieszaj pałeczką i pozwól ostygnąć. Utrzyj na proszek, który umieść w szklanym lub w glinianym glazurowanym naczyniu odpornym na ogień (ja bym przedkładał jako lepsze z BEAUNOIS lub z WALDENBURGA), zakryj przykrywką posiadającą w środku otwór, oblep styk na dwa palce [gliną — Z. B.]; kiedy wszystko dobrze wyschnie, postaw na trójnogu i rozpal pod nim mały ogień z węgla i zakryj otwór płytką, którą od czasu do czasu zdejmuj aby zobaczyć, czy nie ma na niej wilgoci. Jeśli jej już więcej nie będzie, zalep otwór gliną i stopniowo zwiększaj ogień, póki nie zobaczysz wydobywającego się najpierw żółtego, a potem niebieskiego dymu. Kiedy pojawi się ten ostatni pozwól całości ostygnąć, potem od-

nie wymienia. Tylko w rozdziale 144 mowa jest w przepisie o stosowaniu mieszanin salmiaku, wapna niegaszonego i siarczanu miedziowego. Rozdział ten, zatytułowany „Przygotowanie lazuru”¹², brzmi następująco:

Weź pół kasztana¹³ armeńskiej soli, rozpuść ją w niewielkiej ilości wody, na wysokość dwóch palców w szklance, potem weź rzymskiego wotriolu miedziowego¹⁴ i 1/2 funta nie gaszonego wapna, dobrze wszystko zmieszaj, nasyc wodą z rozpuszczoną solą armeńską i przez dwa dni i dwie noce będzie doskonały.

Połączenie roztworu salmiaku z niegaszonym wapnem CaO powodowało: po pierwsze — reakcję egzotermiczną na skutek hydratacji tlenku wapniowego, i po drugie — wydzielanie się gazowego amoniaku, o czym pisaliśmy już wyżej. W przepisie tym de Mayerne ujawnił, że metoda otrzymywania amoniaku NH₃ z salmiaku i niegaszonego wapna była wówczas dobrze znana. Zachodzi tylko pytanie, czy autorowi chodziło o celowe zastosowanie amoniaku do produkcji niebieskiego lazuru, czy też było to działanie przypadkowe. Nasze próby nad zastosowaniem amo-

kryj i zobaczysz na dnie dobry lazur”. Wszystkie receptury zawarte w wymienionych rozdziałach (12) były przedmiotem rekonstrukcji wykonanej przez mgr. Krzysztofa Polaka w ramach jego pracy magisterskiej pt. „Sztuczne barwniki niebieskie (lazury) wg traktatu de Mayerne’a”, zrealizowanej w 1974 r. pod kierunkiem prof. dr. Z. Brochwicza. Bardzo wnikliwe badania autora (za wyjątkiem przepisów z rozdz. 305) pozwoliły ustalić, że receptury de Mayerne’a zawarte w rozdz. 116, 137, 149, 155, 156 i 157 są po prostu niedorzeczne. Np. przepis podany w rozdz. 116 jest nieprawdziwy, ponieważ końcowym produktem była mieszanina o zabarwieniu prawie czarnym, z dość wyraźnym odcieniem niebieskawym; mogła ona zawierać między innymi czarne siarczki HgS i CuS.

¹² Rozdz. 144 w wyd. niemieckim książki E. Bergera cyt. w przyp. 1 ma następującą treść: „Nimm armon. Salz, soviel als eine halbe Kastanic, löse es in soviel Wasser als zwei Finger hoch in einem Glase messen, dann himm 1 Pf. römischen (Kupfer) — Vitriol, ungelöschten Kalk 11/2 Pf., gut miteinander vermengt und lasse dies von dem obigen Wasser einsaugen. In zwei Tagen und zwei Nächten wird es vortrefflich sein”.

¹³ Kasztan prawdziwy (kasztan jadalny) — *Castanea Vesca* — Gärtn., rosnący na południu Europy, daje owoce zwane pospolicie kasztanami jadalnymi. Świeże kasztany, zależnie od gatunku, ważą 8—20 g, średnio 14 g, w tym łupina stanowi 15—28%, średnio 20%. Jeden hektolitr (hl) kasztanów waży 56—70 kg. Na jeden kilogram wchodzi 80—150 kasztanów. Na tej podstawie można mieć ogólną orientację o wielkości kasztanów.

¹⁴ Witriolem miedziowym jest uwodniony siarczan miedziowy CuSO₄·5H₂O. Należy on do podgrupy chalkantytu i jest minerałem izostrukturnym. W przyrodzie występuje jako minerał pod nazwą chalkantyt i ma ten sam wzór chemiczny jak podany wyżej. Jest minerałem kruchym. Jego twardość wynosi 2,5, a ciężar właściwy 2,2. Ma szklisty połysk, barwę niebieską, niekiedy lekko zielonkawą. Jest przezroczysty. Rozpuszcza się w wodzie, a dodatek żelaza powoduje wytrącenie miedzi. Pospolity minerał wtórny, krystalizujący w strefie utleniania złóż kruszców Cu; znany także z wyrobisk niemal wszystkich kopalń rud miedzi. O pozyskiwaniu wotriolu miedziowego w procesie otrzymywania metalicznej miedzi metodą metalurgii ogniowej pisze T. Dziekoński, *Metalurgia miedzi, ołowiu i srebra*, Wrocław—Warszawa—Kraków 1963, s. 258.

niaku do otrzymywania z siarczanu miedziowego produktu o zabarwieniu ciemnoniebieskim dały wynik negatywny, o czym mowa wyżej.

Jakie wyniki uzyskał K. Polak w ramach swoich badań nad rekonstrukcją przepisu z rozdziału 144? Rekonstrukcję tego przepisu autor wykonał w trzech wariantach, stosując zmienne ilości wyjściowych produktów (w gramach)¹⁵.

We wszystkich przypadkach reakcje przebiegały gwałtownie, wydziełały się przy tym duże ilości pary wodnej i amoniaku. Powstające w pierwszej fazie reakcji ciemnoniebieskie (granatowe) produkty reakcji w postaci soli amomiedziowej zabarwiały mieszaninę na kolor intensywnie niebieski. W drugiej fazie, w miarę wypierania zasady amonowej przez zasadę wapniową, kolor mieszaniny zmieniał się na jasnoblękitny. Po odparowaniu wody i karbonizacji pozostałego wodorotlenku wapniowego kolor mieszaniny zmieniał się na jasnoblękitny. Badania mikroskopowe wykazały w polu widzenia obecność białych i błękitnych cząstek krystalicznych. Na podstawie analizy rentgenograficznej ustalono, że w skład białych cząstek wchodzi CaCO_3 , CaSO_4 i CaCl_2 , ten ostatni dobrze rozpuszczalny w wodzie.

Uzyskany końcowy produkt o zabarwieniu jasnyniebieskim nie przypomina swą barwą ultramaryny. Sądzymy, że z tego względu de Mayerne nie mógł proponować tego produktu jako namiastki ultramaryny, chyba że przepis ten znany był mu tylko w teorii, a nie od strony praktycznej. Być może barwnik ten nie był mu w ogóle znany z autopsji.

Postępując według przepisu de Mayerne'a zawartego w rozdziale 144, wykonaliśmy dodatkowe próby, zastępując witról miedziowy octanem miedziowym $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. W parownicy utarliśmy octan miedziowy z paru kroplami wody, następnie dodaliśmy tyle samo objętościowo gęstego ciasta wapiennego i na końcu chlorku amonu, całość wymieszaliśmy i dodaliśmy niewielką ilość wody. Chlorek amonu użyliśmy w ilości 1/4 objętościowo w stosunku do gęstego ciasta wapiennego. W trakcie ucierania pojawił się intensywny zapach amoniaku oraz produkt reak-

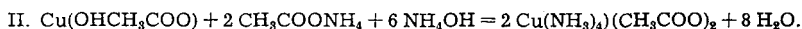
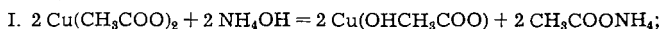
¹⁵ Autor wykonał 3 warianty (serie) badań stosując zmienne składy produktów wyjściowych. Wyraźne rozbielenie otrzymanych produktów — niebieskich barwników — zgodnie z recepturą z rozdz. 144 spowodowane jest obecnością siarczanu wapniowego, który tworzy się w wyniku reakcji SO_4^{2-} z jonem wapniowym, oraz węglanu wapniowego, który powstaje w wyniku karbonizacji wodorotlenku wapniowego utworzonego w procesie hydratacji wapna palonego — tlenku wapniowego CaO wprowadzonego do produkcji lazuru. Nasze doświadczenia wykazały, że można ten produkt w dużym stopniu odbielić, przemyciając go wielokrotnie wodą tuż po wyprodukowaniu. Pozostawienie go bez przemycia powoduje utworzenie się CaCO_3 , który potem trudno jest usunąć. Czym więcej jest wapna palonego w składzie wyjściowym, tym więcej tworzy się później węglanu wapniowego i tym bardziej barwnik jest rozbielony. Ilość siarczanu wapniowego uzależniona jest od ilości użytego witrólu miedziowego. Czym więcej jest tego składnika, tym bardziej gotowy produkt jest twardy i trudny do utarcia. Zarówno węglan wapniowy, jak i siarczan wapniowy w bardzo dużym stopniu rozbielają i tak już bardzo jasnyniebieski lazur.

cji o ciemnoniebieskim (granatowym) zabarwieniu. Po utarciu całość przeniesiono do zlewki, dodano trochę wody i pozostawiono w temperaturze pokojowej. Po kilku godzinach wyraźnie oddzielił się jasnoniebieski osad, który opadł na dno zlewki, oraz warstwa wodna nad tym osadem o ciemnym zabarwieniu niebieskofioletowym.

Całość wymieszano, ponownie przeniesiono do parowniczek i odparowano do sucha na kaloryferze. Po odparowaniu na brzegach parownicy i powierzchni osadu pojawił się w dużej ilości biały osad, prawdopodobnie przede wszystkim nie przereagowany $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i inne uboczne związki.

Do parowniczek dodano trochę wody, wymieszano ich zawartość i tę mazistą masę przeniesiono do zlewki, następnie dodano trochę wody i pozostawiono na kilka godzin w temperaturze pokojowej. Po upływie krótkiego czasu na dno zlewki opadł jasnoniebieski osad, a nad nim wystąpiła warstwa klarownego niebieskiego roztworu. Roztwór ten zlano nad osadu, następnie przemyto go kilkakrotnie wodą, aż do uzyskania klarownej, bezbarwnej warstwy wody nad osadem. Po wysuszeniu osadu uzyskano ostatecznie jasnoniebieski produkt z wyraźnym zielonkawym odcieniem, barwą niczym nie przypominający ultramaryny.

Kontynuując badania nad przepisem de Mayerne'a zawartym w rozdziale 144, zmodyfikowaliśmy jego metodę, stosując salmiak i wapno gaszone, w miejsce zaś wiotriolu miedziowego $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ użyliśmy octan miedziowy $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Próbę tę przeprowadziliśmy w następujący sposób: na dnie słoika z blaszaną zakrętką umieściliśmy warstwę gęstego ciasta wapiennego o grubości ca 1,5 cm, na tym ułożyliśmy małą parowniczkę o średnicy 5 cm wypełnioną do połowy octanem miedziowym w suchej postaci, który delikatnie rozłożono cienką warstwą na ściankach parowniczeki. Następnie na powierzchni ciasta wapiennego rozsypano ca 6 cm^3 suchego salmiaku NH_4Cl . W zetknięciu z gaszonym wapnem nastąpiła reakcja i wydzielanie się amoniaku. Po zamknięciu słoika blaszaną zakrętką pozostawiliśmy całość na 24 godziny w temperaturze pokojowej. Po upływie tego czasu wyjęliśmy ostrożnie parowniczkę, w której w wyniku reakcji pojawił się ciemnoniebieski produkt oraz gdzieś na brzegu osadu bardzo ładne jasnoniebieskie kryształki. Masa ciemnoniebieskiego produktu była wyraźnie wilgotna. Reakcja ta przebiegła zgodnie z następującym równaniem:



W pierwszej fazie reakcji tworzy się zasadowy octan miedziowy $2\text{Cu}(\text{OHCOO})$, o zabarwieniu jasnoniebieskim, nierozpuszczalny w wodzie, w drugiej zaś, w obecności nadmiaru amoniaku, produkt ciemnoniebieski — octan amomiedziowy będący związkiem koordynacyjnym o wzorze $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

W następnej kolejności uproszczono sposób otrzymywania tego zwią-

ku, działając bezpośrednio na umieszczony w moździerzcu porcelitowym octan miedziowy $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stężonym, wodnym roztworem amoniaku (25%) w ilości kilku kropli. Następnie całość ucierano do otrzymania gęstej mazi. W przypadku, gdy w czasie ucierania pojawiło się jasnoniebieskie zabarwienie, co świadczyło o niedoborze amoniaku, wówczas dodawano go jeszcze w ilości paru kropli, aby uzyskany produkt był jednorodnie granatowy. Po zakończeniu reakcji związek ten suszono, a następnie dokładnie ucierano w moździerzcu na proszek.

Zaobserwowano, że w przypadku nadmiaru wodnego roztworu amoniaku, otrzymany produkt po wysuszeniu i utarciu może mieć zabarwienie niebieskofioletowe.

Otrzymany w ten sposób związek, będący octanem amomiedziowym, o intensywnym ciemnoniebieskim zabarwieniu, w postaci suchej przypominający rzeczywiście sztuczną ultramarynę, poddano próbom malarskim ze spoiwami olejnymi, olejno-żywicznymi oraz wodnymi. Próby te wykonano w następujący sposób: jako podłoże wykorzystano cienki, błyszczący papier fotograficzny, utrwalony i pokryty jednorazowo werniksem damarowo-terpentynowym (1:3) w celu ograniczenia jego chłonności. Po wyschnięciu nanoszono nań za pomocą nylonowego pędzla wszystkie próby w celu ustalenia ich trwałości barwnej, transparentowości i czasu wysychania. W drugiej fazie prób jako podłoże wykorzystano jedwab naciągnięty i nabity na krosna, w połowie izolowany olejem z dodatkiem wosku, zgodnie z przepisem zawartym w rozdziale 305 traktatu de Mayerne'a.

Jako spoiwa użyto w pierwszej kolejności mieszaniny pokostu kobaltowego¹⁶ z olejem orzechowym¹⁷ w stosunku objętościowym 1:1, następnie mieszaniny oleju orzechowego z werniksem damarowo-terpentynowym (1:3) w trzech różnych proporcjach¹⁸ oraz na końcu następujących

¹⁶ Pokost kobaltowy sporządzono we własnym zakresie z bielonego oleju lniatego. Olej wiano do zlewki porcelitowej, którą ustawiono na trójnogu z siatką azbestową i ogrzewano nad palnikiem gazowym; w oleju zanurzono termometr umieszczony w specjalnym uchwycie statywu. Po osiągnięciu przez olej temp. 110°C, wsypano do niego octan kobaltowy $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w ilości 0,3% wagowo w stosunku do oleju, całość wymieszano ostrożnie szklaną bagietką i ogrzewano aż do osiągnięcia temp. 250°C, co trwa mniej więcej 2 godz. Pokost ten wysycha w ciągu 18—20 godz.

¹⁷ Olej orzechowy otrzymano również we własnym zakresie w specjalnej prasie skonstruowanej przez mgr. S. Kanię. Surowy olej oczyszczano następnie przez wytrząsanie z wodą i odstanie.

¹⁸ Pierwsza proporcja:

5 kropli bielonego oleju orzechowego, }
20 kropli werniksu damarowego (1:3). } 1:4 obj.

W mieszaninie tej stosunek objętościowy oleju do suchej masy żywicy wynosił 1:1.

Druga proporcja:

5 kropli bielonego oleju orzechowego, }
40 kropli werniksu damarowego (1:3). } 1:8 obj.

spoiw wodnych: ubitego i rozcieńczonego wodą (1:1) białka jajka, 10-procentowego roztworu gumy arabskiej oraz emulsji kazeinowo-żółtkowej¹⁹.

Barwnik zmieszano ze spoiwem mieszanym: pokost + olej orzechowy (1:1) i naniesiono na białe podłoże włosianym pędzlem²⁰. Farba po nałożeniu jest intensywnie niebieska i laserunkowa. Barwą zbliżona jest do ultramarynowej farby olejnej nałożonej laserunkowo na białe podłoże; ta ostatnia ma jednak barwę niebieską o wyraźnie fioletowym odcieniu. Po 18 godzinach farba wyraźnie zmienia swoją pierwotną intensywnie niebieską barwę na zieloną i jest prawie całkowicie wyschnięta. Po 24 godzinach zzielenienie jest już prawie całkowite. Powstała barwa jest intensywnie trawiastozielona. Należy przypuszczać, że ten nowy produkt jest wynikiem reakcji między związkiem amomiedziowym a wyższymi kwasami tłuszczowymi, występującymi zarówno w pokoście, jak i w oleju. Z uwagi na negatywny wynik próby odrzucono całkowicie możliwość stosowania tego barwnika z tymże spoiwem. Podobny wynik uzyskano również z czystym olejem orzechowym.

W następnych próbach zastosowano jako spoiwo mieszaninę oleju orzechowego z werniksem damarowo-terpentynowym w trzech różnych proporcjach.

Pierwsza próba, z zastosowaniem mieszaniny z większą ilością oleju orzechowego, składającej się z oleju orzechowego (1 cz. obj.) i werniksu damarowo-terpentynowego (4 cz. obj.)²¹, wypadła również negatywnie. Intensywnie niebieska warstwa farby już po 20 godzinach wykazywała objawy zzielenienia. Proces ten w miarę upływu czasu wyraźnie nasilał się. Po 5 dniach zzielenienie było już bardzo wyraźne. Całkowite wy-

W mieszaninie tej stosunek objętościowy oleju do suchej masy żywicy wynosił 1:2.

Trzecia proporcja:

5 kropli bielonego oleju orzechowego, }
80 kropli werniksu damarowego (1:3). } 1:16 obj.

W mieszaninie tej stosunek objętościowy oleju do suchej masy żywicy wynosił 1:4.

W werniksie damarowym jako rozpuszczalnik zastosowano czysty olejek terpentynowy (rektyfikowany).

¹⁹ Użyto emulsji kazeinowo-żółtkowej sporządzonej we własnym zakresie. Najpierw sporządzono klej kazeinowo-boraksowy, do którego dodano 10% objętościowy oleju lnianego, zagęszczonego na słońcu, następnie całość zemulgowano za pomocą mieszadła elektrycznego. Do przygotowanej w ten sposób emulsji kazeinowej dodano następnie rozcieńczone wodą żółtko jajka (1:1) w ilości 1/3 objętości w stosunku do emulsji kazeinowej. Po dokładnym wymieszaniu całość rozcieńczono niewielką ilością wody. Otrzymane spoiwo jako emulsja jest bardzo stabilne. Po dwóch latach przechowywania nie rozdziela się i jest zdatne do użycia.

²⁰ W toku dalszych prób zrezygnowano z używania pędzla nylonowego, ponieważ przy zanurzeniu go w farbie chłonie on jej bardzo dużo, a w trakcie nakładania oddaje słabo, stąd na powierzchni podłoża tworzą się smugi i krycie jest nierównomierne.

²¹ Patrz przyp. 18.

schnięcie tej farby następuje dopiero po 48 godzinach. Spowodowane to jest obecnością oleju orzechowego, długo wysychającego.

Druga próba, w której zastosowano spoiwo bardziej „chude”, składające się z oleju orzechowego (1 cz. obj.) i werniksu damarowo-terpentynowego (8 cz. obj.)²², wypadła nieco lepiej. Intensywnie niebieska farba, wykazująca dobre właściwości laserunkowe, wysycha całkowicie po upływie ca 40 godzin. Pierwsze objawy zzielenienia pojawiają się nieco później niż w próbie poprzedniej. Po 20 godzinach farba była jeszcze intensywnie niebieska. Pierwsze ślady zmian barwnych pojawiły się dopiero po 5 dniach, to znaczy po 120 godzinach, ale proces ten postępował nie tak szybko w czasie jak w próbie poprzedniej. Po upływie 3 miesięcy zaobserwowano dość wyraźne zzielenienie warstwy malarskiej, ale w sumie dominowało zabarwienie niebieskie.

W trzeciej próbie zastosowano spoiwo jeszcze bardziej „chude” niż w próbie poprzedniej. Składało się ono z oleju orzechowego (1 cz. obj.) i werniksu damarowo-terpentynowego (16 cz. obj.)²³. Barwnik, podobnie jak w poprzednich dwóch próbach, utarto najpierw z małą ilością wymienionego mieszanego spoiwa, następnie dodano jeszcze taką ilość spoiwa, aby farba dała się łatwo nanieść i rozprowadzić oraz aby natężenie barwy było możliwie najbardziej intensywne. Farbę naniesiono włosianym pędzlem na papier fotograficzny pokryty wcześniej werniksem damarowo-terpentynowym (1:3). Wykazuje ona właściwości zdecydowanie laserunkowe. Zachowuje się najlepiej. Podobnie jak w poprzednich dwóch próbach, po wyschnięciu jest matowa. Wysycha ca 36 godzin w temperaturze pokojowej. Pierwsze ślady zzielenienia wystąpiły po 7 dniach, tj. po 168 godzinach. Po upływie 3 miesięcy warstwa całkowicie wyschniętej farby wyglądała lepiej niż w próbie pierwszej i drugiej, to znaczy przy nieznacznym tylko zzielenieniu w bardzo dużym stopniu zachowała swoją dość intensywną niebieską barwę.

Ponieważ we wszystkich przypadkach warstwy farby po wyschnięciu były matowe, po 14 dniach od chwili ich naniesienia na izolowany papier fotograficzny pokryto je jednorazowo werniksem damarowo-terpentynowym (1:3). Wydawało się, że w ten sposób utrwali się dość intensywna barwa; niestety, powoli, stopniowo, te właśnie partie zieleniały. Po upływie trzech miesięcy zzielenienie było już bardzo widoczne, co wydaje się dość zaskakujące z uwagi na to, że warstwa farby nie pokryta dodatkowo werniksem zachowała względnie dobrze swoją niebieską barwę.

Podobne zjawisko wystąpiło również w przypadku izolowania tych warstw farb, zawierających spoiwa olejno-żywiczne, pokostem kobaltowym²⁴. Po upływie 24 godzin nastąpiło wyraźne zzielenienie. Dzieje się

²² Patrz przyp. 18.

²³ Patrz przyp. 18.

²⁴ Patrz przyp. 16.

to prawdopodobnie na skutek tego, że warstwy farby zawierające jako spoiwo mieszaninę oleju orzechowego z przeważającą ilością werniksu damarowo-terpentynowego (1:3) są chłonne, w zetknięciu z pokostem reagują w szybkim czasie, stąd też powstaje owo zzielenienie.

Na zakończenie badań nad intensywnie niebieskim barwnikiem — octanem amomiedziowym ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$) — wykonano jeszcze kilka prób łączenia go ze spoiwami wodnymi, o czym wzmiankowano już wcześniej.

I. Próba z ubitym i rozcieńczonym wodą białkiem jajka (1:1)

Produkt ten ucierano z ubitym i rozcieńczonym białkiem jajka. W czasie ucierania następuje odbarwienie barwnika. Z ciemnoniebieskiego przechodzi on w zabarwienie jaskrawoniebieskie, z wyraźnym odcieniem zielonkawym. Ścisłej — octan amomiedziowy przechodzi w zasadowy octan miedziowy ($\text{Cu}(\text{OHCH}_2\text{COO})$), posiadający takie właśnie jaskrawoniebieskie zabarwienie.

Należy odnotować i to, że octan amomiedziowy ucierany z rozcieńczonym białkiem jajka nie tylko traci swoją ciemnoniebieską barwę, ale również źle się łączy ze spoiwem białkowym. W bardzo krótkim czasie po utarciu farba bardzo się zagęszcza i nie daje się rozprowadzić pędzlem. Mimo rozrzedzenia jej wodą nie uzyskuje się właściwej rozlewności, stąd też w dalszym ciągu trudno nakłada się ją pędzlem. Farba ta, jak się mówi potocznie w języku malarskim, jest „krótka i sucha”. Nie uzyskuje się więc równego pokrycia, ponadto pozostają wyraźne ślady pędzla. W sumie po wyschnięciu farba ma zabarwienie jasnoniebieskie, z wyraźnym odcieniem zielonkawym.

II. Próba z 10-procentowym roztworem gumy arabskiej

Produkt ten dobrze rozciera się z roztworem gumy arabskiej. Farba ma charakter laserunkowy i jest koloru jasnoniebieskiego; intensywność barwna na białym papierze fotograficznym jest dość duża. Kolor warstwy malarskiej jest jasnoniebieski (dość jaskrawy). Farba jest gęsta i niezbyt dobrze się nakłada, pozostają widoczne ślady pędzla, szczególnie na jedwabiu. Po wyschnięciu jest matowa.

III. Próba z emulsją kazeinowo-żółtkową²⁵

Przy normalnej ilości spoiwa farba tworzy papkę, którą trudno się rozprowadza pędzlem na białym, izolowanym papierze fotograficznym. Jest ona laserująca i posiada małą siłę krycia. Już po upływie kilkunastu godzin wyraźnie zielenieje, co dzieje się za sprawą oleju obecnego w emulsji.

Reasumując wszystkie nasze próby z ciemnoniebieskim barwnikiem, będącym octanem amomiedziowym ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$), można ostatecznie stwierdzić co następuje:

²⁵ Patrz przyp. 19.

1. Mimo swojej intensywnej, ciemnoniebieskiej barwy octan amomiedziowy ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$) jest nieodporny na wszelkie spoiwa olejne (pokosty, oleje itp.), pod wpływem których po krótkim czasie wyraźnie zielenieje na skutek tworzenia się olejanów miedziowych, a ściślej mówiąc — połączeń między wyższymi kwasami tłuszczowymi a związkiem miedzi. Reakcja ta zachodzi również w połączeniu związku amomiedziowego z emulsjami, zawierającymi oleje w różnej postaci, oraz w mniejszym stopniu z „chudymi” spoiwami olejno-żywicznymi²⁶.

2. W miarę trwałą barwę tego związku w warstwach malarskich zarówno na izolowanym papierze fotograficznym, jak i na jedwabiu można uzyskać jedynie w przypadku zastosowania „chudych” spoiw olejno-żywicznych, składających się z mieszaniny oleju orzechowego i werniksu damarowo-terpentynowego (1:3) w stosunku objętościowym 1:16 (na część objętościową oleju orzechowego przypada 16 części objętościowych werniksu). Stabilność barwna warstwy malarskiej z tym spoiwem jest stosunkowo najlepsza. Z tego można wysnuć oczywisty wniosek, że czym mniej jest oleju w spoiwie, tym barwa octanu miedziowego jest trwalsza. Farba ta ma jednak jeden poważny mankament, mianowicie jest bardzo chłonna („chuda”) i matowa. Z tego też względu jej warstwa nawet po 3 miesiącach jest wrażliwa na wodę. Jeśli naniesie się na nią krople wody, to po krótkim czasie następuje zmiana barwy na skutek rozkładu octanu amomiedziowego i przejścia w niebieskozielony zasadowy octan miedziowy. W tej sytuacji wykluczone jest nakładanie na taką warstwę farby izolacji ze spoiwa wodnego. Na przykład po naniesieniu pędzlem włosianym 5-procentowego roztworu gumy arabskiej na warstwę malarską, po upływie trzech miesięcy nastąpiła wyraźna zmiana jej barwy. Świadczy to o dużej chłonności tej warstwy i natychmiastowym jej rozkładzie pod wpływem wody, to znaczy przejściu jednego związku w drugi. Warstw malarskich z octanem amomiedziowym nie można również pokrywać, w celu zabezpieczenia ich przed wodą, żadnymi spoiwami olejnymi (pokosty, pokosty mieszane z olejem, lakiery olejne itp.), gdyż pod ich wpływem w bardzo krótkim czasie następuje zzielenienie tych warstw.

3. Octan amomiedziowy nie może być stosowany z żadnym spoiwem wodnym, gdyż pod wpływem wody następuje rozkład tego związku i przejście w niebieskozielony, dość jasny zasadowy octan miedziowy. Związek ten swoją barwą w żadnym wypadku nie przypomina ultramaryny, zarówno naturalnej, jak i sztucznej, a więc nie mógł być również jej namiastką.

Ostatecznie więc można powiedzieć, co następuje:

— Octan amomiedziowy ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CuCH}_3\text{COO})_2$) zmieszany ze spoi-

²⁶ Patrz przyp. 18.

wem wodnym rozkłada się, przechodząc w zasadowy octan miedziowy $\text{Cu}(\text{OHCH}_3\text{COO})$, przy czym zmienia on swoją barwę.

— Octan amomiedziowy zmieszany ze spoiwami olejnymi, a nawet z emulsjami zawierającymi oleje, już po 24 godzinach ma barwę zieloną, co wyklucza możliwość stosowania go jako barwnika laserunkowego zgodnie z przepisem zawartym w rozdziale 305 traktatu de Mayerne'a.

Naszą hipotezę o możliwości stosowania tego związku jako barwnika zastępującego ultramarynę w transparentowym malarstwie olejnym na jedwabiu wyprowadziliśmy z przepisu ze 144 rozdziału traktatu de Mayerne'a, w którym cały cykl otrzymywania niebieskiego barwnika wiąże się z udziałem gazowego amoniaku, jaki wytwarza się w trakcie bezpośredniego działania salmiaku na ciasto wapienne. Wydawało nam się, że gdyby związku miedzi nie mieszać bezpośrednio z wapnem, lecz umieścić go w jakimś naczyniu bezpośrednio na wapnie i wapno posypać następnie salmiakiem, to wówczas wydzielający się amoniak, w wyniku działania na sól miedziową, powinien spowodować powstanie czystego produktu bez żadnych związków ubocznych, jak to opisuje de Mayerne. I rzeczywiście próby nasze w pełni to potwierdziły. Założyliśmy więc teoretycznie, że taka możliwość mogła być znana jeśli nie autorowi traktatu, to być może malarzom.

Próby z otrzymanym produktem, mimo że posiada on intensywne niebieskie zabarwienie, hipotezy naszej nie potwierdzają, bowiem de Mayerne wyraźnie pisze, że barwnik ów, będący produktem otrzymywanym sztucznie z soli miedziowej, można było nanosić dwa razy laserunkowo i następnie po wyschnięciu izolować przed wodą lakierem olejnym. Produkt przez nas otrzymany oleju po prostu nie znosi.

Jakie wobec tego sztuczne barwniki miedziowe mogły być do tego celu stosowane?

O niebieskich sztucznych lazurach wspomina de Mayerne — poza rozdziałem 144 — jeszcze w trzech rozdziałach, a mianowicie: w rozdziale 136, zaytułowanym „To samo”²⁷; w rozdziale 154, zatytułowanym

²⁷ Tekst rozdz. 136: „Weź nowe glazurowane naczynie, wsyp do niego 2 uncje armeńskiej soli, 2 uncje grynspanu, jedno i drugie dobrze sproszkowane; nalej na to tyle octu, ile tobie okaże się dostateczne. Potem weź cienką kwadratową płytkę z dobrego srebra, posiadającą w środku małą dziurkę, aby można ją powiesić na drucie mosiężnym na 4 palce nad octem. Potem weź drugie naczynie, w które wstaw to pierwsze i oblep je dobrze (to pierwsze). W górnym naczyniu zamocuj wspomniany drut mosiężny ze srebrną płytką i wstaw obydwie naczynia w nawóz, otaczając je niegaszonym wapnem; po 14 dniach otwórz wspomniane naczynie i znajdziesz płytkę pokrytą przepięknym lazurem i zdejmiesz go bardzo dokładnie; potem znów zakryj naczynie i pozostaw na 8 dni, aby zrobić to samo. Jeśli zabraknie octu, dodaj drugiego i zobaczysz najpiękniejszy i wypróbowany sekret”. W wyniku rekonstrukcji, wykonanej przez K. Polaka, otrzymano produkt bardzo jasnoniebieski, z wyraźnym odcieniem zielonkawym, o średniej sile barwiącej.

„Drugi bardzo piękny lazur”²⁸; w rozdziale 158, zatytułowanym „Lazur przygotowany ze srebra”²⁹. Po praktycznym sprawdzeniu przepisów zawartych w innych rozdziałach, w których tytuły mówią o lazurach,

²⁸ Rozdz. 154, zatytułowany w oryginale traktatu: *Another verrie faire one*, a w języku niemieckim: *Ein anderer sehr schöner Azur*, przetłumaczony na język polski ma następujące brzmienie: „Weź funt mocnego destylowanego octu, rozpuść w nim dwie uncje salmiaku. Potem rozpuść w tym occie funt skorup jajowych, wypalonych do białości [CaO — Z. B.], i 1 uncję miedzianych opiłek. Mieszanie tę umieszcza się w miedzianym naczyniu, mającym wieczko, zamyka się naczynie, aby nie dostało się powietrze, stawia się na miesiąc w ciepły koński nawóz. Otrzymuje się doskonały lazur”. W rekonstrukcji dokonanej przez K. Polaka otrzymano produkt jasnoniebieski, mający dobrą siłę barwiącą, nieco ciemniejszy od barwnika wymienionego w rozdz. 136. Z 5% roztworem gumy arabskiej daje na białym papierze fotograficznym, izolowanym werniksem damarowo-terpentynowym (1:3), zabarwienie jasnoniebieskie. Ze spoiwem olejno-żywicznym (patrz przyp. 18, proporcja trzecia) daje również zabarwienie jasnoniebieskie, z wyraźnym odcieniem zielonym. Na jedwabiu izolowanym spoiwem olejnym z dodatkiem wosku daje w przeświecie zabarwienie prawie zielone, bez odcienia niebieskiego. Z olejem orzechowym jest zielony, a po kilku dniach traci barwę i staje się żółtozielony. Analogicznie zachowuje się na jedwabiu.

²⁹ Rozdz. 158, zatytułowany w oryginale traktatu de Mayerne'a *Azur made of Silver*, a w tłumaczeniu niemieckim *Azur aus Silber bereitet*, w języku polskim brzmi następująco: „Niektórzy biorą salmiak w proszku, wysypują go na dno glinianego naczynia, nakładają warstwę cienko wybitych płytek srebra i potem znów salmiak itd., powtarzając kolejność warstw. Następnie zakrywszy naczynie zakopują je na 40 dni w ciepłym nawozie końskim. Inni rozpuszczają w mocnym occie równe części zwykłej soli, salmiaku i alunowego kamienia, zwiłżają tym octem srebrne płytki i umieszczają w czystym glinianym garnku i zakopują na 10 dni w końskim nawozie lub w wylóczynach winnych i tak otrzymują lazur. Niektórzy rozpuszczają w sześciu funtach mocnego octu sześć uncji salmiaku i wlewają ten ocet do garnka, i wieszają nad nim srebrne płytki o wadze 2 uncji w ten sposób, że są one zawieszane nad oparami octu, a nie są w nim zanurzone. Następnie naczynie dokładnie zamyka się i zagrzebuje się na 10 dni w ciepłym końskim nawozie. Po upływie tego czasu płytki oprócz soli pokrywają się bardzo pięknym lazurem, który wytrzymuje ogień i inne szkodliwe czynniki”. De Mayerne pisze o „płytkach srebrnych”; należy rozumieć, że były one stopem srebra i miedzi, bowiem czyste srebro w tych warunkach żadnych barwnych produktów reakcji nie daje. W pracy K. Polaka zrekonstruowane zostały z tego rozdziału tylko dwa przepisy, a mianowicie 1 i 3. Na podstawie 1 przepisu otrzymano barwnik jasnobłękitny, zawierający w swoim składzie cząstki bladobłękitne oraz granatowe. Te ostatnie rozpuszczają się całkowicie w wodzie w temperaturze pokojowej. Po przemyciu wodą pozostają więc cząstki bladobłękitne. Bez przemycia wodą barwnik w postaci suchej jest bardzo błękitny. Barwnik w postaci nieprzemycy, zarobiony z 5% roztworem gumy arabskiej i następnie nałożony na biały papier fotograficzny, jest bardziej zielononiebieskawy niż niebieskozielonkawy, a więc przeważa w nim raczej barwa zielona. Na jedwabiu w przeświecie daje mało intensywne jasnoniebieskie zabarwienie z odcieniem zielonym. Ze spoiwem olejno-żywicznym (patrz przyp. 18, proporcja trzecia) daje zabarwienie jasnoniebieskie, z odcieniem zielonkawym, nieco przygaszone. Zmieszany z olejem orzechowym po 24 godz. zaczyna wyraźnie zielenieć. Proces ten w miarę upływu czasu postępuje dość intensywnie. Po kilku dniach warstwa malarska jest już intensywnie zielona. Barwnik

okazało się, że dotyczą one barwników zielonych, a nie niebieskich³⁰. Do grupy tej należą rozdziały 135 i 153. Jest jeszcze jedna grupa rozdziałów (116, 137, 149, 155, 156, 157), których przepisy należy uznać wprost za niedorzeczne, gdyż produkty otrzymane na ich podstawie nie mają nic absolutnie wspólnego z lazurami³¹. Na przykład rekonstrukcje przepisów

uzyskany wg przepisu 3 jest nieco intensywniejszy w kolorze. Świeżo otrzymany częściowo rozpuszcza się w wodzie. Po przemyciu staje się nieco mniej intensywny, jednak bardziej intensywny od poprzedniego, jeśli chodzi o jego niebieskie zabarwienie. Z wyżej wymienionymi spoiwami — 5% gumą arabską, mieszanym spoiwem olejno-żywicznym (patrz przyp. 18, proporcja trzecia) oraz olejem orzechowym zachowuje się podobnie. Jego barwa na jedwabiu (z wymienionymi spoiwami) jest jasnoniebieska z wyraźnym odcieniem zielonkawym.

³⁰ Rozdz. 135 — „Lazur innym sposobem” (*Azurro in altro modo; Azur auf eine andere Art*): „Weź słoisty talk i nowy garnek, wsyp do niego jedną warstwę talku i jedną warstwę soli armeńskiej [salmiaku — Z. B.] i następnie warstwę sproszkowanego grynszpanu i wypełnij garnek warstwą po warstwie, potem oklej garnek gliną i zakop w świeżym nawozie, otocz nie gaszonym wapnem i pozostaw na 20 dni, wyjmij wtedy a otrzymasz piękny lazur”.

Rozdz. 153 — „Sztuczne lazury” (*Artificiale Azures; Kunstliche Azure*): „Weź 3 uncje salmiaku, 6 uncji grynszpanu, utrzyj każdy na proszek, następnie zmieszaj razem z olejem z kamienia winnego i pozostaw na kilka dni. Wtedy daj to do szklanego naczynia oklejonego [prawdopodobnie gliną — Z. B.] i ogrzej w piecu, z którego dopiero co wyjęto chleb, póki nie wyschnie i wyjdzie z tego lazur. Inni ucierają wymienione materiały z olejem z kamienia winnego, aż staną się podobne do ciasta lub do papki, przenoszą do szklanego naczynia i wkładają do świeżego nawozu końskiego na 5 dni. Po tym czasie tworzy się bardzo piękny lazur”.

³¹ Oto tytuły owych rozdziałów (w oryginale, w języku niemieckim w cyt. książce E. Bergera i w tłumaczeniu na język polski): rozdz. 116: *Pour faire azur on Cynobre bleu; Um Azur oder blauen Zinnober zubereiten*; „Przygotowanie lazuru lub niebieskiego cynobru”; rozdz. 137: *Azzuro altrimenti; Andere Art von Azur*; „Inny rodzaj lazuru”; rozdz. 149: *Azzuro perfetto; Vortrefflicher Azzuro*; „Doskonały lazur”; rozdz. 155: *Azure made of Quicksilver; Azur aus Quecksilber bereitet*; „Lazur przygotowany z rtęci”; rozdz. 156: *Another experimented to be excellent good and to abide the fir; Ein anderer als erprobter (Azur) der feuerbeständig ist*; „Drugi doskonały lazur odporny na ogień”; rozdz. 157: *Another; Ein anderer (Azur)*; „Inny (Azur)”. Rozdziały te, naszym zdaniem niedorzeczne, wymagają omówienia. Aby powstał w połączeniu z odpowiednimi solami niebieski lub zielony produkt reakcji, w mieszaniu reakcyjnej (wyjściowej) występować musi odpowiednia sól miedziowa. Jak już wiemy, stosowano do tego celu albo miedziankę, albo wtriol miedziowy $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Z wymienionych rozdziałów tylko trzy podają w swoich przepisach sól miedziową jako składnik wyjściowy, a mianowicie: rozdz. 137 (grynszpan), rozdz. 149 (grynszpan) i 155 (wtriol miedziowy). W pozostałych rozdziałach (116, 156, 157) żadna sól miedziowa nie jest wymieniana, rozumie się więc *eo ipso*, że końcowe produkty reakcji nie mogą być ani niebieskie, ani zielone. Przyjrzyjmy się bliżej rozdziałom 137, 149 i 155. Ich treść jest kolejno następująca: Rozdz. 137: „Weź 4 uncje chlorku rtęciowego [sublimatu — Z. B.], siarki[?], grynszpanu 1 uncję, soli armeńskiej 2 uncje, każde dobrze utarte i postaw w tyglu na ogniu aby sublimowało, tak jak przygotowuje się cynober, i kiedy zobaczysz wydobywający się niebieski dym, wtedy jest gotowe i zdejmij z ognia”. Rozdz. 149: „Zmieszaj razem 1 część armeńskiej soli, 2 części grynszpanu z niewielką ilością bieli ołowianej, przy czym obydwie te materiały powinny być

z rozdziałów 137, 149, 154³², w których wymieniony jest grynszpan, dały produkty nie mające nic wspólnego z lazurami. Na podstawie przepisu podanego w rozdziale 137 otrzymano spiek w kolorze ciemnożółtym dający się łatwo sproszkować w móżdżerzu. Po zmieszaniu ze spoiwem gumowym (guma arabska) uzyskano po wyschnięciu warstwę malarską w kolorze żółto-brunatno-zielonkawym. W składzie tego produktu stwierdzono pod mikroskopem cząstki: żółte, żółtobrunatne, białe oraz czarne. Dwa pierwsze składniki stanowiły około 80% całego składu.

Rekonstrukcja przepisu zawartego w rozdziale 149 dała spiek o zabarwieniu oliwkowym, dający się łatwo rozetrzeć w móżdżerzu. W skład tego produktu wchodziły cząstki: jasnozielone, białe, żółtobrunatne i czarne. Wreszcie w wyniku rekonstrukcji przepisu z rozdziału 155 otrzymano produkt o zabarwieniu szaroczanym.

Reasumując można jednoznacznie stwierdzić, że zarówno próby z octanem amomiedziowym ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$), oparte wyłącznie na naszej hipotezie, jak i próby z produktami otrzymanymi dzięki rekonstrukcji receptur z wybranych rozdziałów traktatu de Mayerne'a (136, 144, 154 i 158) nie dały w pełni zadowalających wyników, co szczególnie wyraziście widać w przypadku prób malarskich na jedwabiu. Żaden z tych barwników nie mógł swoją barwą zastępować ultramaryny naturalnej. Wszystkie produkty użyte do prób, po nałożeniu izolacji z pokostu, jak to zaleca de Mayerne, w krótkim czasie zieleńią na skutek reakcji zachodzącej między związkami miedzi a kwasami tłuszczowymi. Wyniki te skłaniają nas do przypuszczenia, że błękitne lazury były znane autorowi traktatu jedynie ze słyszenia i że nie były one przez niego sprawdzone. W związku z tym sprawę tajemniczego niebieskiego barwnika, który mógł być namiastką ultramaryny, można by uznać za ostatecznie wyjaśnioną.

Na zakończenie: na podstawie wszystkich przeprowadzonych prób można by z dużym prawdopodobieństwem wysunąć przypuszczenie, że wymienione przez de Mayerne'a wszystkie niebieskie barwniki miedziowe mogły być stosowane co najwyżej w malarstwie akwarelowym, np. w iluminatorstwie. Ich stosowanie w technikach temperowych, a przede wszystkim olejnych jest raczej wykluczone.

utarte na proszek; potem zmieszaj wszystko razem z olejem z kamienia winnego [to jest ze stężonym roztworem kamienia winnego — E. B.], uformuj z tego chlebki i kiedy te chlebki będą wyprężone, otrzymasz doskonały lazur [Azzuro — E. B.]". Rozdz. 155: „Weź 1 część wyprażonego na ogniu [miedziowego — E. B.] witrliolu, 2 części *Sulphur vivum* lub siarki nie przetopionej i 3 części rtęci. Te składniki uciera się na proszek [prawdopodobnie całą mieszaninę — Z. B.], miesza się razem, umieszcza się w grubym naczyniu szklanym dobrze zamkniętym i zagrzebuje się w końskim nawozie na 40 dni i będzie piękny lazur”.

³² Rekonstrukcje przepisów z tych rozdziałów wykonane zostały przez K. Polaka w cyt. pracy magisterskiej.

BIBLIOGRAFIA

1. Berger E., *Quellen für Maltechnik während der Renaissance und deren Folgezeit (XVI—XVIII Jahrhundert)*, München 1901.
2. Berger E., *Istorija razvitija tehniki masljanog živopisi*, Moskva 1961.
3. Błok N., *Jakościowa analiza chemiczna*, PWN, Warszawa 1955.
4. Bolewski A., *Mineralogia szczegółowa*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1965.
5. Dziekoński T., *Metalurgia miedzi, ołowiu i srebra*, Wrocław—Warszawa—Kraków 1963.
6. Slansky B., *Technika malarstwa*, t. 1, Warszawa 1960.
7. Wehlte K., *Werkstoffe und Techniken der Malerei*, Ravensburg 1967.
8. Winner A. W., *Materjaly masljanog živopisi*, Moskva 1950.
9. Winner A. W., *Materjaly i tehnika monumentalno-dekorativnoj živopisi*, Moskva 1953.