

Piaskowski, Jerzy

Metalurgia w końcu XVIII wieku w świetle dzieła Krzysztofa Kluka "Rzeczy kopalnych osobliwie zdatniejszych szukanie, poznanie i zażycie"

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 4/2, 271-303

1959

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Jerzy Piaskowski

METALURGIA W KOŃCU XVIII WIEKU W ŚWIETLE DZIEŁA KRZYSZTOFA KLUKA „RZECZY KOPALNYCH OSOBLIWIE ZDATNIEJSZYCH SZUKANIE, POZNANIE I ZAŻYCIE“

W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XVIII wieku obserwujemy niezwykle ożywienie ruchu umysłowego w Polsce. Pojawiają się liczne podręczniki i książki z różnych dziedzin nauki i techniki, m. in. dotyczące hutnictwa i odlewnictwa.

Pierwszym dziełem omawiającym dokładniej te ostatnie zagadnienia jest dwutomowa praca ks. Krzysztofa Kluka z lat 1781—82, *Rzeczy kopalnych, osobliwie zdatniejszych szukanie, poznanie i zażycie*¹. Zakres tematyki tego dzieła jest bardzo obszerny.

W tomie pierwszym, po przedstawieniu pochodzenia rzeczy kopalnych (minerałów) i pożytków, jakie człowiek ma z ich eksploatacji (część I), autor omawia różne rodzaje wód pospolitych i mineralnych (część II) oraz sole (część III), w części zaś IV znajdujemy opis tłuściości ziemnych (nafta, asphalt, bursztyn, siarka, węgle ziemne i torf) oraz ziem, m. in. glin ogniotrwałych do wyrobu form odlewniczych.

Dane dotyczące metalurgii i odlewnictwa znajdują się głównie w drugim tomie, gdzie po opisaniu klejnotów i różnego rodzaju kamieni szlachetnych (część I) autor omawia kolejno otrzymywanie i własności złota, srebra, miedzi, cyny, ołowiu i żelaza oraz tzw. „półmetali“: rtęci, bizmutu, cynku, spížglasu, arseniku, kobaltu i niklu (część II). Część III poświęcona jest górnictwu, budowie i organizacji kopalni oraz wydobywaniu rud i wytapianiu metali,

¹ T. I, Warszawa 1781; t. II, Warszawa 1782. Równocześnie niemal ukazały się dwie inne książki dotyczące hutnictwa żelaza: tłumaczenie dzieła G. de Courtivrona i P. Bouchu przez ks. J. Osińskiego *Nauka o gatunkach i szukaniu rudy żelaznej*, Warszawa, 1782, oraz oryginalne dzieło J. Osińskiego *Opisanie polskich żelaza fabryk*, Warszawa 1782.

a w części IV przedstawiono produkty uzyskiwane przez przeróbkę rud i metali, m. in. stopy metali, stal oraz różne związki chemiczne stosowane w sztuce (farby), technice, medycynie itp.

Praca K. Kluka oparta jest niewątpliwie na dokładnych studiach, autor bowiem powołuje się na ponad 120 autorów i pozycji bibliograficznych; możliwe jest przy tym nawet, że nie wszystkie źródła zostały wymienione.

Dzieło cechuje na ogół racjonalistyczny krytycyzm, pomimo że autor będąc księdzem, stara się uzgodnić historię naturalną ze Starym i Nowym Testamentem, tłumacząc np. wiele zjawisk mineralogicznych biblijnych potopem. Zwalcza on jednak zdecydowanie takie nienaukowe poglądy jak alchemia i różdżkarstwo, krytykując również błędne informacje podawane przez różnych autorów.

Praca Kluka ustępuje w dokładności opisu procesów hutniczych słynnym dziełom G. Agricoli lub V. Biringuccia². Zastrzega się on zresztą, że celem jego pracy jest głównie przedstawienie surowców mineralnych i ich występowania oraz zasad probierstwa (analizy rud i metali). Pomimo to dzieło Kluka zasługuje na uwagę nie tylko jako jedna z pierwszych polskich książek dotyczących hutnictwa, a w pewnym stopniu także i odlewnictwa. W pracy tej znajdujemy bowiem wiele danych o sposobach wytapiania metali i stopów oraz o ich własnościach. Szczególnie interesujące są próby teoretycznego wyjaśnienia budowy metali oraz procesów metalurgicznych.

W niedawno opublikowanym opracowaniu G. Brzęk³ przedstawił życie i dzieła K. Kluka⁴, nie omawiając jednak dokładniej i nie poddając ocenie tej części książki *Rzeczy kopalnych, osobiwie zdatniejszych szukanie, poznanie i zażycie*, która dotyczyła metalurgii.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie oraz właściwa ocena wiadomości K. Kluka o współczesnej mu metalurgii. Szczegółowe omówienie tych danych w oświetleniu zasad dzisiejszej chemii i metalurgii przyczyni się niewątpliwie do dokładniejszego poznania metod stosowanych w hutnictwie w końcu XVIII wieku.

² Georgii Agricolae ... *De re metalica*, libri XIII, Basileae 1556. Nowe niemieckie tłumaczenie tego dzieła, do którego będą się odnosić dalsze odwoływania się G. Agricola *Zwölf Bücher von Berg- und Hüttenwesen*, Berlin 1928. V. Biringuccio *Della pirotechnia*, Venetia 1540.

³ G. Brzęk, *Krzysztof Kluk*, Warszawa 1957.

⁴ Krzysztof Kluk urodził się 13 września 1739 roku w Ciechanowcu na Podlasiu; po ukończeniu szkół wstąpił do seminarium uzyskując w 1763 r. święcenia kapłana. W 1770 wraca jako proboszcz do Ciechanowca, gdzie pozostaje do końca życia (1796). K. Kluk jest autorem szeregu dzieł z zakresu botaniki, zoologii i mineralogii.

I. TEORIE BUDOWY METALI I PROCESÓW METALURGICZNYCH

W dotychczasowych opracowaniach dotyczących historii hutnictwa zarówno w kraju jak i zagranicą zagadnienie rozwoju teorii budowy metali i procesów metalurgicznych było zupełnie pomijane, nawet w takich poważnych dziełach jak *Metalurgy in Antiquity* R. J. Forbesa⁵. Uwagi poniższe mają więc z konieczności charakter wstępny. Już dziś można jednak powiedzieć, że włączenie tej teorii do opisu metod produkcji jest niewątpliwie poważną zaletą dzieła K. Kluka i świadczy o jego naukowym podejściu.

Chemia XVIII wieku konsekwentnie poszukiwała substancji pierwiastkowych (pierwiastków), z których miały być zbudowane wszystkie ciała. Początki tego kierunku sięgają niewątpliwie starożytnych filozofów-przyrodników greckich: Talesa z Miletu, Empedoklesa i innych. Substancje pierwiastkowe przez długi czas były przedmiotem ożywionej dyskusji. Początkowo upatrywano je w żywiołach, później w niektórych substancjach naturalnych jak merkuriusz (rtęć), sól i siarka⁶, nadając na ogół tym pojęciom wyidealizowany sens abstrakcyjny. Jeszcze w okresie Odrodzenia wielu zwolenników miała teoria dwóch wyziewów (*exhalatio*): ziemistego i wodnistego, którą przedstawił Arystoteles w czwartym tomie *Meteorologica*⁷.

Kluk podaje, że pierwiastkami (*Prima principia*) „wszystkich przyrodzonych ciał, a osobliwie Kopalnych, są Ziemia i Woda“, przy czym istnieją trzy różne rodzaje „ziemi“ (I. s. 55):

a) „ziemia szklanna“ (*Terra vitrescibilis*), która pod wpływem ognia „w szkło się obraca“, a występuje „we wszystkich rzeczach, a jawnie w szklach robionych, kryształach, górnych krzemianach etc.“.

b) „ziemia palna“ (*Terra inflammabilis, Phlogiston*), „sposobna do palenia się płomieniem“, występująca m. in. w znacznych ilościach w metalach.

⁵ Leiden 1950.

⁶ Por. np. Jugel, *Mineralischer Hauptschlüssel*, Zittau und Leipzig 1753, s. 21.

⁷ Ściśle biorąc, Arystoteles jest autorem trzech pierwszych tomów tego dzieła, natomiast autorem tomu czwartego był jeden z uczniów Arystotelesa, być może Straton z Lampsakos. Por. I. Hammer-Jensen, *IV Buch der Meteorologie des Aristoteles*, *Hermes*, Bd. L., 1915, s. 113 nn. Zwolennikiem Arystotelesa był w początkach XVII wieku A. Caesalpinus z Arezzo, który w swym dziele *De metallicis libri tres* (Noribergae 1602) przedstawił różne poglądy na budowę ciał naturalnych i minerałów.

c) „ziemia merkuryalna“ (*Terra mercurialis, metallificans*), występująca także w metalach (a szczególnie w rtęci) i objawiająca się w „ich suchej miękkości i płynieniu w ogniu“.

„Woda“ występująca w minerałach i innych substancjach naturalnych nadaje im płynność, lotność w ogniu i niezmierne rozciąganie“, a także „skłonność do otężenia w lodzie“ (I, s. 56).

Wymienione wyżej pierwiastki wchodziły w skład wszystkich ciał spotykanych w naturze i choć cząstki ich „tak są drobne, że nam pod zmysły nie podpadają“ (I, s. 56), o ich istnieniu świadczą własności ciał. Budowa ciał naturalnych jest różna i można je podzielić na następujące rodzaje (I, s. 56):

a) „pojedyncze“, które składają się tylko z podanych wyżej „substancji pierwiastkowych“. Przykładem może być: *acidum universale*⁸, „fundament każdej soli“ złożony „z wody i ziemi szklanej“; złoto i srebro, które miały składać się z trzech pierwiastków itp.

b) „składane“, które dzielą się na trzy odmiany:

1. *Composita*, zawierające obok części złożonych z substancji pierwiastkowych (tzn. ciał „pojedynczych“) także oddzielne substancje pierwiastkowe. Przykładem może być siarka, która miała się składać z *acidum universale* (ciało „pojedyncze“) i z „ziemi palnej“ (substancja pierwiastkowa) oraz koperwasu⁹, w skład którego ma wchodzić *acidum universale* i metal (ciała „pojedyncze“) oraz woda (substancja pierwiastkowa).
2. *Decomposita*, zawierające obok domieszki ciał zaliczonych do *composita* substancje „pojedyncze“. Należy tu np. cynober¹⁰ składający się z siarki (substancja „pojedyncza“) i rtęci (*composita*).
3. *Superdecomposita*, składające się z części należących do *composita* i *decomposita*. Tak na przykład saletra¹¹ ma składać się z *alcali fixum*¹² i *acidum nitri*¹³.

Wszystkie substancje mineralne podzielone były na klasy, rzędy, rodzaje i gatunki. Podział ten jednak nie był jeszcze ustalony i Kluk zestawiał według różnych autorów dwadzieścia dziewięć klasyfikacji,

⁸ Ma to być jak gdyby „pierwiastek kwasowości, wspólny wszystkim kwasom“, a więc — zgodnie ze współczesną chemią odpowiednik bezwodnika kwasowego lub reszty kwasowej.

⁹ Siarczan pochodzenia kruszcowego, głównie żelaza i miedzi.

¹⁰ Siarczek rtęci HgS.

¹¹ Azotan potasu.

¹² Pojęcie to odpowiada tlenkom zasadowym, głównie tlenkowi potasu.

¹³ Kwas azotowy.

podając na końcu swoją własną. Nie wnikając na tym miejscu w zasady tego podziału, przejdziemy od razu do omówienia definicji metali i procesów zmierzających do ich uzyskania z rudy.

„Metal — pisze Kluk (II, s. 134) — jest Rzecz Kopalna, 1-mo. nad inne większą ciężkość mająca: 2-do. w ogniu topniejąca i 3-tio. w topieniu, albo ochędożona blask osobliwy czyniąca: 4-to. po ztopieniu gdy twardnieje, wierzch wypukły czyniąca: 5-to. młotem bita rozciągająca się“.

Trzy z podanych przez Kluka warunków: wysoki ciężar właściwy, połysk metaliczny, plastyczność, zachowały swą aktualność, natomiast pozostałe dwa są mniej istotne.

Do metali zaliczano złoto, srebro, miedź, ołów i żelazo oraz platynę, zwaną także białym złotem. Niektórzy jednak, jak podaje Kluk, uważali w tym czasie, „że platyna jest tylko mieszaniną złota i żelaza“. Podobno „czwarta część żelaza z trzema częściami złota zmieszana wydaje ten kolor, który ma Platyna“ (II, s. 159).

Obok metali w końcu XVIII wieku rozróżniano substancje posiadające własności zbliżone do metali lecz wykazujące większą kruchość oraz małą odporność na działanie ognia. Substancje takie, zwane półmetalami, są to — jak określa Kluk (II, s. 224) — „ciała ciężkie: w ogniu się topią: ztopione dają blask od siebie: ztopione stygną wypukłą powierzchnością: (wyiawszy od tych przepisów żywe Srebro), ale pod młotem się kruszą i w ogniu są niestateczne z dymem ulatuiąc“.

Do „półmetali“ zaliczano rtęć, bizmut, cynk („zynek“), arsenik (tlenek arsenu), kobalt („kobolt“) i nikiel. Za półmetal uważany był też siarczek antymonu (crudum), zwany „spiżglasem“. Natomiast uzyskany z tego siarczku antymon nazywano „regulus antymonu“ (por. niżej paragraf Metalurgia antymonu). Podobnie arsen, jakkolwiek wyodrębniano go już w końcu XVII wieku¹⁴, znano i używano głównie w postaci tlenku — arseniku.

Niektóre metale występują w naturze w stanie rodzimym; Kluk zalicza do nich złoto, srebro, miedź, żelazo, rtęć i bizmut. Na ogół jednak metale pozostają związane w rudach „z Siarką, Arsenikiem etc.“. Kluk nie wspomniał o rudach tlenkowych, co jednak jest zrozumiałe, gdyż tlen został odkryty dopiero w 1771 roku i jego związki nie były jeszcze dokładnie znane. Proces utleniania, jakiemu

¹⁴ F. Ullmann, *Enzyklopädie der techntschen Chemie*, t. I, Berlin—Wien 1928, s. 578. Znajdujemy tam także wzmianę, że alchemicy uzyskali prawdopodobnie arsen już w XIII wieku.

ulegały metale pod działaniem ognia lub kwasu nazywano w tym czasie kalcynacją (*Calcinatio*), która miała polegać na utracie przez metal „cząstek palnych“, tzw. flogistonu.

W dziele K. Kluka znajdujemy wyjaśnienie procesów związanych z wytapianiem metalu z rud. Przygotowanie rudy, polegające na kruszeniu i płukaniu miało na celu — jak słusznie uważano w XVIII wieku — oddzielenie od kruszczu „cząstek ziemistych“, tzw. skały płonnej. Prawidłowo wyjaśniano także proces prażenia rudy pozwalający na usunięcie marki i arsenu, które „bardzo wiele przyszkadzaia do wytopienia Kruszcza, trawia topiące się Metale i niszcza“ (II, s. 297). Poza tym „przez przepalenie wszystkie Kruszcze stają się kruchemi i do topienia sposobnieyszemi“ (II, s. 298).

Proces wytapiania metalu miał na celu, jak podaje Kluk (II, s. 300):

„1°. aby Metalowi w kruszczu będącemu uczynić płynność przez dodanie cząstek palnych:

2°. aby się Metal oddzielił od cząstek ziemnych, a ziemne cząstki obróciły się w żuzel:

3°. aby uczynić łatwość Kruszcowi ciężko się topiącemu:

4°. aby temu zapobiec, co Metal w ogniu niszczyć może“¹⁵.

Jak stąd wynika, proces redukcji metalu ze związków chemicznych ma polegać na dostarczaniu „cząstek palnych“ przez kontakt z węglami; dzięki temu metal uzyskiwał swe charakterystyczne własności (duży ciężar właściwy, topliwość, połysk, stosunkowo niewielki skurcz oraz plastyczność). Proces dostarczania „cząstek palnych“ kruszczom nazywano redukcją (*Reductio*); w nieco innym i uogólnionym znaczeniu nazwa ta zachowała się do dziś w chemii i metalurgii. Pomijając niesłuszną interpretację samego procesu redukcji, taka charakterystyka procesu wytapiania metalu z rudy jest niewątpliwie słuszna.

Należy tu jeszcze wspomnieć o tak zwanym procesie cementacji (*Cementatio*). Miała to być „sztuka przyrowadzenia Metalów do czystości doskonałości.. za pomocą pewnych proszków“ (II s. 308). Proces ten polegał na wygrzewaniu metali w tyglu wraz z odpowiednią mieszaniną (*Cementum*). Tak np. *Cementum regale* powodowało oczyszczenie (oddzielenie) złota od srebra. Cementacją tłu-

¹⁵ Jak podaje G. Agricola, trzy ostatnie warunki miały być spełnione przez stosowanie topników. *Zwölf Bücher...* s. 199; por. także J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku w świetle dzieła Agricoli „De re metallica“*, *Georgius Agricola (1494—1555)*, praca zbiorowa pod redakcją E. Olszewskiego, Wrocław 1957, s. 135.

maczono wytwarzanie stali przez nawęglanie i mosiądzu przez działanie galmanu (węglan cynku) na miedź. Z substancji używanych jako *Cementum* Kluk wymienia „Sole, Siarka, Arszenik, Rogi bydłce, Koście, Węgle“ (II, s. 322)¹⁶.

Dzisiaj proces cementacji tłumaczy się różnymi reakcjami chemicznymi i dyfuzją.

II. WYTAPIANIE METALI Z RUD

1. Sposoby wzbogacania rudy

W XVIII wieku szeroko stosowano wzbogacanie rud, polegające na rozdrabnianiu, płukaniu, przebieraniu i przesiewaniu oraz prażeniu.

Bogate rudy rozdrabniano przy pomocy stępów suchych lub ręcznie, a rudy ubogie — w stępach mokrych, tj. połączonych z płuczakami. Kawalki rudy, pokruszone na sucho przebierano ręcznie w celu usunięcia „przymieszanych ... ziem lub kamieni“ (II, s. 295). Płukanie pozwalało na oddzielenie cięższych cząstek rudy od domieszek skały płonnej. Płukaną rudę po wysuszeniu przesiewano przez sita druciane.

Przed przetapianiem często poddawano rudę prażeniu; dotyczy to głównie siarczkowych rud miedzi, z których — jak słusznie podkreśla Kluk — „siarka z bardzo wielką trudnością wypędzać się daje“ (II, s. 298), tak że rudy te wymagają wielokrotnego prażenia. Rudy siarczkowe prażono na ogół bez dodatku paliwa; egzotermiczna reakcja łączenia siarki z tlenem dostarczała bowiem potrzebnego ciepła. Jedynie w celu zapoczątkowania reakcji rozpalano stos rudy przy użyciu drewna.

Prażenie rudy przeprowadzano często „na kupach pod gołym Niebem“ (II, s. 298) układając ją równo na drewnach¹⁷. Kluk pisze także o stosowaniu pieców z rusztami oraz „pieców okrytych, mających podobieństwo do pieców chlebowych“¹⁸. Te ostatnie jednak mają być mniej pożyteczne, gdyż „w zamkniętym piecu Siarka etc.

¹⁶ Siarka i sól służyły do oddzielania złota od srebra (Por. G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 388 i 392; także: J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI w. ...* s. 143), natomiast rogi bydłce, kości i węgle — do nawęglania żelaza przy produkcji stali.

¹⁷ Proces prażenia rud „pod gołym niebem“ opisuje też G. Agricola *Zwölf Bücher ...*, s. 307.

¹⁸ Szkice obu takich pieców podaje J. G. Jugel *Mineralischer Hauptschlüssel ...*, tabl. 2 i 3.

nie może tak łatwo ulecieć“, a natomiast „Kruszce prędko topić się mogą“ (II, s. 298), co było zjawiskiem niekorzystnym.

Ulatujące gazy, zawierające siarkę i arsen (w postaci arseniku) próbowano już wychwytywać. Kluk podaje opis pieca, tzw. saskiego, posiadającego konstrukcję pozwalającą na uchwycenie tych substancji. Proces prażenia w tych piecach trwał 8 dni.

2. Paliwo

Główne zastosowanie jako paliwo w hutnictwie XVIII w. posiadał nadal węgiel drzewny. Według Kluka najlepsze miały być węgle uzyskane z drewna dębowego, bukowego i sosnowego, dobrze wysuszonego (przez cały rok), przy czym w mielerzach „kładzione do wypalania drzewo lepsze daie węgle, iak stawiane“ (II, s. 301).

K. Kluk pomija opis kurzenia węgla stwierdzając, że jest on ogólnie znany¹⁹. Zaznacza jedynie, że mielerze powinny być ustawiane na terenie suchym i osłoniętym od wiatru. Węgiel powinien być równomiernie i dostatecznie wypalony, ponadto dobry węgiel miał być „lekki, gładki, w ogniu nie dymiący“ (II, s. 301).

Kluk zaleca kurzenie węgla z torfu. Wprawdzie „każda sztuka“ torfu „upalona na węgiel niknie do czwartej części“ (I, s. 233), jednak uzyskane węgle równają się najlepszym węglom z drewna bukowego i mogą być używane nie tylko przez kowali, lecz także do wytapiania metali, a zwłaszcza miedzi.

3. Metalurgia złota

Jak podaje Kluk, złoto uzyskiwano z rudy przy użyciu rtęci. Po kilkakrotnym prażeniu i płukaniu kawałki rudy umieszczano w naczyniu drewnianym „na kształt stępki“, dodając rtęć, i mieszano tłuczkiem drewnianym. W ten sposób złoto łączyło się z rtęcią tworząc amalgamat. Następnie rtęć zawierającą złoto umieszczano w tyglu złotniczym i stawiano na ogniu. W wyniku destylacji rtęci złoto pozostawało na dnie tygla.

¹⁹ W roku 1769 w Warszawie wydano anonimowe tłumaczenie książki znanego metalurga francuskiego Duhamela de Monceau *Sposób robienia węglów, czyli Sztuka Węglarska*. Por. B. Zientara *Dzieje małopolskiego hutnictwa żelaznego, XIV—XVII wiek*, Warszawa 1954, s. 17.

Opisaną przez K. Kluka metodę zastosowano już w końcu VI wieku²⁰. Wspomina o niej także mnich Teofil w swym słynnym rękopisie *Diversarum artium schedule*²¹.

Kluk pominął inne metody uzyskiwania złota, które stosowano w XVI wieku, jak wypłukiwanie z piasków złotośnych lub przetapianie rudy w piecach tyglowych z dodatkiem srebra lub ołowiu oraz w piecach szybowych z dodatkiem ołowiu²². Sposób koncentracji metali szlachetnych w kamieniu miedzianym podany został przy opisie metalurgii srebra.

W celu usunięcia domieszek ze złota stosowano wielokrotne przepiękanie z siarczkiem antymonu. Podczas przepiękania domieszki w postaci siarczków przechodziły do żużla; zredukowany antymon usuwano w końcu przez odparowanie. Poza tym Kluk wspomina o procesie cementacji nie podając jednak, w jaki sposób przeprowadzano go. Natomiast szczegółowo opisuje on sposób oddzielania złota od srebra przy użyciu kwasu azotowego (I, s. 345)²³. Czystość złota stosowanego zwykle w postaci stopów ze srebrem i miedzią oznaczano, podobnie jak już w XVI wieku, w karatach. Próbę złota określano przy pomocy kamienia probierskiego.

²⁰ F. Ullmann, *Enzyklopädie ...* t. VIII, Berlin—Wien 1931, s. 591.

²¹ *Teofila kapłana i zukonnika o sztukach rozmaitych ksiąg troje*, przełożył T. Zebrański, Kraków 1880, s. 90. Por. także J. Piaskowski, *Technologia metali w XI—XII wieku w świetle książki Teofila „O sztukach rozmaitych ksiąg troje“*, „Studia i materiały z dziejów nauki polskiej“, t. 3, Warszawa 1955, s. 143.

²² G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 347; także J. Piaskowski *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 137.

²³ Sposoby te znane były już w XVI w., a niektóre z nich sięgają nawet starożytności. Na szczególniejszą uwagę zasługuje opis Kluka, przedstawiający oczyszczanie złota od domieszek przy pomocy antimonium crudum (siarczku antymonu): „Od innych zaś przymieszanych Metalow oczyści się Złoto przez Antimonium. Do dwóch kwintlow takiego złota weźmiesz 6 kwintlow bardzo czystego antimonium. Gdy się złoto w tygielku rozpali, ale jeszcze nie rozpuści, wysp potłuczone Antimonium, a ztopiwszy wylej w Giespuckel łoim wewnątrz wysmarowany. Po ostygnięciu odbij zwierzchni żużel od dolnego złota. Do zuzeli znowu przydad czwartą tylko część Antimonium, podobnie ztop i wylej; czyn to poty, poki tylko co złota obsiadać będzie. Nakoniec Złoto zebrane ztopisz, wraz węgle dobrze rozżarząc, aż wszystkie Antimonium z dymem wyleci. Tak będziesz miał Złoto nayszczyściejsze“ (III, s. 152). Sposób ten opisany został już także przez Agricolę *Zwölf Bücher ...* s. 391; także: J. Piaskowski *Metalurgia w XVI w. ...* s. 145. O oczyszczaniu złota przez cementację wspomina już Pliniusz *Historia naturalis*, XXXIII, 84; proces ten szczegółowo przedstawił także Agricola *Zwölf Bücher ...* s. 392; także J. Piaskowski *Metalurgia w XVI w. ...*, s. 149; ten sam autor opisał także oddzielanie złota od srebra przy użyciu kwasu azotowego w XVI w. ... s. 143.

4. Metalurgia srebra

Podany przez Kluka opis wytapiania srebra odnosi się jedynie do rud ubogich i niewiele różni od metody opisanej przez Agricolę²⁴. O uzyskiwaniu srebra z rud bogatych Kluk nie wspomina; prawdopodobnie posługiwano się tu metodą amalgamacyjną²⁵, którą opisał w części dotyczącej probierstwa rud srebra.

Ubogie rudy srebra, które zawierały zwykle także miedź i żelazo, przetwarzano na kamień. Prawdopodobnie w przypadku, gdy ruda zawierała zbyt mało siarki, do wsadu dodawano rudę zawierającą więcej tego składnika, natomiast gdy siarki było zbyt dużo — kamień wapienny. Uzyskany kamień przetwarzano powtórnie z dodatkiem rudy bogatszej w srebro i kamienia wapiennego, który wiązał nadmiar siarki. Drugi kamień, jaki w ten sposób otrzymywano, przetwarzano po raz trzeci z dodatkiem ołowiu; w czasie przetwarzania srebro przechodziło do ołowiu.

Podany przez Kluka dalszy opis przeróbki ołowiu: „na koniec topi się na przysposobionych ogniskach, gdzie Ołów w ogniska wsiąka, a czyste Srebro się zostaje“ (II, s. 304) nie jest całkowicie ścisły i odnosi się do sposobu stosowanego w probierstwie. W ówczesnym przemysle proces zwany kupelacją prowadzono w piecach trybowych (zwanym także odciążalnymi lub wypalakami), przy czym ołów ulegał wypaleniu i był usuwany w postaci tlenku (glejty), podczas gdy srebro pozostawało na dnie kąpieli²⁶.

Czystość srebra oznaczano próbą. Czysty metal nazywano srebrem 16-tej próby, natomiast gdy na 15 części srebra przypadła 1 część miedzi (6,25% Cu) — srebrem 15-tej próby itd.

5. Metalurgia miedzi

Metalurgia miedzi w końcu XVIII, podobnie jak już w XV wieku, opierała się praktycznie na rudach siarczkowych²⁷. Rudę miedzi

²⁴ G. Agricola, *Zwölf Bücher* ..., s. 352; także: J. Piaskowski *Metalurgia w XVI wieku...*, s. 139.

²⁵ Otrzymywanie srebra z rudy przy pomocy rtęci zastosował po raz pierwszy Bartholomeus de Medina w Meksyku już w 1557 roku; później wprowadzono je w Europie (F. Ullmann *Enzyklopädie* ... t. IX, Berlin—Wien 1932, s. 462).

²⁶ Dokładny opis kupelacji podaje G. Agricola, *Zwölf Bücher* ... s. 403; także J. Piaskowski *Metalurgia w XVI wieku* ... s. 171.

²⁷ Mnich Teofil natomiast opisał wytapianie miedzi z łatwo redukujących się rud tlenkowych (*Teofila, kaptana i zakonnika* ..., s. 135; także J. Piaskowski, *Technologia metali w XI—XII wieku* ..., s. 145).

przetapiano z węglem drzewnym najpierw „na surowo“, przy czym „jeżeli mało w sobie mają Siarki, dodaie się im Kizu²⁸: jeżeli są ciężkie do topienia, dodaie się im kamienia wapiennego, albo się ieden gatunek Kruszczu miesza z drugim“²⁹ (II, s. 305). Dzięki tym dodatkom uzyskiwano masę (pierwszy kamień miedziany), która „powinna być gładka i nieżużelowata“ (II, s. 305).

Kamień ten kilkakrotnie prażono „w pomiarkowanym ogniu, któryby Miedzi nie trawił“ (II, s. 305), krusząc po każdym prażeniu na drobniejsze kawałki. Przez prażenie stopniowo usuwano siarkę i miedź przechodziła w łatwiej redukujące się połączenia tlenkowe. Wyprażony kamień przetapiano powtórnie, a uzyskany drugi kamień (tzw. skoncentrowany), prażono znowu kilka razy i przetapiano po raz trzeci. W ten sposób otrzymywano tzw. miedź czarną (Schwarzkupfer), którą dalej przerabiano na czystą. Z opisu tego wynika, że sposób wytapiania miedzi z rud siarczkowych praktycznie nie uległ żadnym zmianom od połowy XVI wieku³⁰.

W miedzi, jak słusznie podaje Kluk, występują domieszki żelaza, srebra i złota. Jeśli zawartość srebra (lub złota) była dostatecznie duża, aby opłacała się dalsza przeróbka miedzi w celu uzyskania tego kosztownego metalu, stapiano ją z ołowiem i odlewano w „sztuki“ (bochny). Bochny te następnie „stawiaią w ogień tak tylko tęgi, aby mógł rozpuścić srebro z ołowiem, ale nie miał mocy rozpuścić Miedzi. Ołów ze Srebrem wytopi się, zbierze i na osobnym ognisku się oddzieli: Miedź zaś zostanie w całości, tylko niby szydłem podziurawiona“ (II, s. 304).

Opisany przez Kluka proces polega na tym, że po roztopieniu miedzi i ołowiu metale te posiadają ograniczoną rozpuszczalność, co umożliwia przechodzenie srebra do ołowiu. W stanie stałym miedź i ołów praktycznie nie tworzą roztworów i dlatego po zakrzepnięciu stopu otrzymuje się miedź zawierającą wydzielenie ołowiu, w którym znalazła się większość srebra. Następnie przy ogrzaniu uzyskanego stopu do niezbyt wysokiej temperatury ołów, zawierający domieszkę srebra, topi się i wypływa — proces ten, zwany odtapianiem stoso-

²⁸ Nazwa „Kizu“ pochodzi z niemieckiego „Kies“ i oznacza siarczkowe rudy miedzi. Por. G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 355; także: H. Łabędzki, *Słownik górniczy*, Warszawa 1868, s. 104.

²⁹ Por. wyżej opis przetapiania siarczkowych rud srebra, które zresztą zwykle zawierały miedź.

³⁰ G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 353; także: J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 153.

wano już w XVI wieku³¹. Ołów zawierający srebro poddawano następnie opisanemu już wyżej procesowi kupelacji.

O dalszej przeróbce miedzi po odtapianiu Kluk nie wspomina wcale.

6. Metalurgia cyny

Sposób wytapiania cyny z rudy oraz konstrukcja pieca podana przez Kluka są prawie identyczne z tymi, jakie opisał Agricola w swym słynnym dziele³². Proces ten polegał na redukcji rudy (kasyterytu) w piecach szybowych ze stale otwartym otworem spustowym, przy czym metal zbierał się w zbiorniku. Aby uniknąć utlenienia cyny metal pokrywano w zbiorniku powłoką ochronną z pyłu węgla drzewnego. Przebieg wytapiania cyny przedstawia Kluk następująco (II, s. 306): „Kruszce Cynowe... wytapiaią się w osobnych piecach, które powinny być długie a wąskie, piaskowymi kamieniami na dnie wysłane, i wewnątrz gliną wymazane. Z tych przez otwór albo oczko wytopione wypływa Cyna w naczynie pyłkiem węglowym potrząśnione“. Pisząc o cynie sprowadzanej z Anglii dzieli metal na trzy gatunki: „pierwsza jest wcale czysta bez wszelkiego przymieszania; druga iest dźwięk maiąca, z Miedzią, Zynkiem i Wismutem zmieszana; trzecia naypodlejsza maiąca w sobie ołów“ (II, s. 196). Czystość uzyskanej cyny poznawano przy pomocy próby znanej i stosowanej do dziś, a mianowicie zginając pręt tego metalu: cyna „im bardziej ... gięta trzeszczy, tym jest czyściejsza. To samo się dzieie, gdy się ugryzie zębami“ (II, s. 197). Tę próbę czystości cyny opisał Geber już w VIII wieku w dziele *Summa perfectionis magistri*³³, a później A. Caesalpinus³⁴.

Aby określić ilościową zawartość domieszek w cynie, stosowano inną próbę. Z „prawdziwie czystey Cyny“ odlewano w foremce kulę. Następnie „maiąc ... inney Cyny doświadczać, uleje się w teyże formie kule, i ile będzie ważniejsza (cięższa — przyp. J. P.) od pierwszey, tyle ma przymieszania: albo miedzi, ieżeli jest brzmiąca, albo ołowiu, ieżeli jest głucha“ (II, s. 197).

³¹ G. Agricola, *Zwölf Bücher* ..., s. 444; także: J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku* ..., s. 158.

³² G. Agricola, *Zwölf Bücher* ..., s. 356; także: J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku* ..., s. 179.

³³ Por. F. Ullmann, *Enzyklopädie* ... t. X, Berlin—Wien 1932, s. 725.

³⁴ A. Caesalpinus, *De metallicis* ..., s. 190.

7. Metalurgia ołowiu

O metalurgii ołowiu pisze Kluk bardzo krótko. Stwierdza on, że „Ołów bardzo się łatwo z swoich Kruszców wytapia“ (II, s. 306). Ruda jednak powinna być „przez powolne przepalanie“ pozbawiona siarki. W ten sposób bowiem ołów przechodził w łatwo redukujące się tlenki.

Rudę ołowiu wytapiano prawdopodobnie w piecach szybowych z dodatkiem węgla drzewnego. Był to więc tzw. sposób redukcyjny polegający na redukcji tlenku ołowiu. Kluk nie wspomina wcale o sposobie reakcyjnym, stosowanym jeszcze — jak wynika z opisu Agricoli — w XVI wieku³⁵. Widocznie sposób ten, mniej wydajny i bardziej pracochłonny, nie znajdował już szerszego zastosowania w technice w końcu XVIII wieku.

8. Metalurgia żelaza i stali

Podstawowe znaczenie w hutnictwie żelaza w końcu XVIII wieku miał już proces wielkopiecowy, jakkolwiek w krajach lub okolicach mniej uprzemysłowionych pracowały jeszcze dymarki³⁶. Wielkie piece powstały w wyniku ewolucji procesu dymarkowego pod wpływem zastosowania wodnego napędu miechów i udoskonalania konstrukcji pieców przez wprowadzenie tzw. pieców półwysokich („Stükofen“)³⁷ i wysokich („Flossofen“).

Kluk przedstawiając wytapianie żelaza stwierdza słusznie, że „topienie w wysokich piecach jest nayszyteczniejsze“ (II, s. 306). „Kruszce — pisze dalej — które mają w sobie coś wapnistego, daleko łatwiej się topią, kiedy wykopane przez nieiaki czas na wolnym pole-

³⁵ G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 343; także J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 168.

³⁶ Warto podkreślić, że polskie źródła pisane są interesującym odbiciem ewolucji metalurgii żelaza od procesu dymarkowego do procesu wielkopiecowego. W 1612 r. W. Roździeński w swym poemacie hutniczym *Officina ferraria abo huta i warstat z kuźniami szlachetnego dzieła żelaznego* (Katowice—Wrocław 1948 s. 33) pisze głównie o procesie dymarkowym, a o wytapianiu żelaza w tzw. piecach wysokich podaje jedynie nieprzychylną wzmiankę. J. Haur w dziele *Oekonomika ziemiańska generalna* (Cracoviae 1679, s. 178) opisuje już równoległe obie metody wytapiania żelaza. Natomiast K. Kluk w 1782 r. pisze już tylko o procesie wielkopiecowym.

³⁷ G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 364; także J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 179. Rozwój metalurgii żelaza od procesu dymarkowego do procesu wielkopiecowego przedstawiono też w pracy: J. Piaskowski, *W jaki sposób uzyskano w Europie po raz pierwszy żeliwo*, „Przegląd Odlewnictwa“ nr 11, 1956, s. 335.

zą powietrzu: gliniastym zaś i kizowym³⁸ przydają się kamienie wapienne“ (II, s. 306).

W wyniku zachodzącej przy stosunkowo wysokiej temperaturze redukcji żelaza i następującego w tych warunkach silnego nawęglania, uzyskany produkt zawierał znaczną ilość węgla i innych domieszek i dlatego był kruchy. „Żelazo lane — pisze Kluk (II, s. 210) — kruche i niemocne iest“. Dlatego surówka uważana była nie za czysty metal, lecz częściowo za kruszec (tzn. metal niezupełnie zredukowany). Aby uzyskać żelazo kowalne stosowano tzw. proces fryszerki, polegający na przetapianiu surówki w silnie utleniającej atmosferze, w której następowało utlenienie domieszek: węgla, krzemu, manganu itp. Kluk pisze o procesie fryszerkim następująco (II, s. 306): „Przetapia się więc surówkę (żelazną — przyp. J. P.) powtórnie, aż wszystkie do niego nie należące cząstki w żużel się obróćą“. Otrzymane w ten sposób żelazo przekuwano na pręty pod młotami uzyskując wzrost wytrzymałości metalu. Proces ten tłumaczono w ten sposób, że w żelazie znajdują się „cząstki ziemne, które młotem dopiero wyciskają się na wierzch i w zędrę odpadającą oddzielają się“ (II, s. 210).

Kluk podaje jeszcze inny sposób podwyższenia własności metalu. W tym celu żelazo umieszczano na pewien czas w ziemi, gdzie „rdza niedoskonałe cząstki wytrawi, przekowane potym staie się doskonalsze. Takim sposobem robione były owe miecze dawnych Celtyberów, którym nic się oprzeć nie mogło“ (II, s. 209). Trudno jest wyjaśnić, na czym mógł polegać ten sposób³⁹.

W XVIII wieku rozróżniano już metal odznaczający się krucho-

³⁸ Prawdopodobnie chodzi tu o rudy kwaśne, tj. zawierające znaczne ilości krzemionki. Poza tym rudami kizowymi nazywano także rudy siarczkowe Por. H. Ł a b e d z k i, *Słownik ...*, s. 104.

³⁹ Wiadomość ta pochodzi z Biblioteki Historycznej Diodora Sycylijskiego (V, 33), który opisał ten proces stosowany przez Celtyberów następująco: „Szczególny jest ich sposób produkowania broni: bo zakopują oni w ziemi wykute blachy żelaza i pozostawiają je tak długo, póki z czasem rdza nie przeżrze słabych miejsc żelaza, zostawiając to co najtwardsze. Z tego sporządzają doskonałe miecze oraz inne rodzaje broni. A broń w ten sposób sporządzona tnie wszystko, z czym się zetknie, dlatego ani tarcza, ani hełm, ani kość nie powstrzymuje ciosu, tak świetne jest żelazo“ (tłum. A. Krawczuk, pracownik zakładu Historii Starożytnej Uniwersytetu Jagiellońskiego). O podobnym sposobie piszą G. de Courtivron i P. Bouchu: „Japończykowie szyny żelaza topią w bagnach, że w nich póty je trzymaia, póki ich znaczney części rdza nie zgryzie. Szyny zgryzione młotem klepią, i powtórnie w bagnie przez lat 8 albo 10 trzymają, to iest: póty je w bagnach trzymaia, póki ich ruda bagnista siona nie zgryzie. Mówią, że część żelaza powstała iest gatunek stali (tj. następuje utwardzenie metalu — przyp. J. P.), z której robią lemieszce i inne instrumenta“ (J. O s t r i n s k i *Nauka o gatunkach i szukaniu ...*, s. 379).

ścią w niskich lub wysokich temperaturach⁴⁰. „Jedno bowiem (że-lazo — przyp. J. P.) — pisze Kluk (II, s. 211): ... daie się kować młotem, poki jest rozpalone, lecz na zimno kruszy się, takie nazwiemy z Niemiecka Zimnokrusz. Drugie gdy się rozpali iest kruche, zimne zaś młotem bić się daie: takie nazwiemy Ogniokrusz. Ci, którzy wytapiaią żelazo zapobiegając tym wadom, umieią rudę z rudą mięszać“. Jak wiemy dzisiaj, kruchość na zimno spowodowana jest obecnością zbyt dużych ilości fosforu, podobnie siarka wywołuje kruchość w podwyższonych temperaturach.

Jakość żelaza oceniano także po wyglądzie zewnętrznym. „Żelazo... dobre — pisze K. Kluk (II, s. 223) — po tym się poznaie: kiedy ma nieprzerwane równo biegnące żyłki: kiedy iego końce nie łupią się, nie są Zędrawate, albo żużelowate: kiedy się gnie bez trzeszczenia i złamania“⁴¹.

Kluk przedstawia także trzy sposoby wytwarzania stali⁴². Pierwszy z nich („Przez Przetopienie“) polegał prawdopodobnie na stopieniu surówki żelaznej i częściowym odwęgleniu. Był to więc znany i powszechnie stosowany w tym okresie sposób fryszerski.

Drugi sposób („Przez Hartowanie“) polegał na nawęglaniu żelaza przez kilkakrotne ogrzewanie do bardzo wysokiej temperatury (prawie do temperatury topienia metalu) wraz z kopytami różnych zwierząt, które ulegały zwęglaniu. Nie jest zrozumiałe dlaczego proces powtarzano zamiast utrzymywać stale przy odpowiedniej tempe-

⁴⁰ Badania metaloznawcze zabytków archeologicznych wskazują, że umiejętność rozróżnienia rodzaju żelaza według zawartości fosforu opanowali już rzemieślnicy w okresie wczesnego średniowiecza. Por. J. Piaskowski, *Co dają badania metaloznawcze źródeł archeologicznych*, „Dawna Kultura“ nr 4, 1956, s. 250.

⁴¹ Podobny opis próby jakości żelaza podaje J. K. Haur, *Oekonomika ziemiańska ...*, s. 179.

⁴² Niewątpliwie każdego hutnika zainteresuje dosłowny opis wytwarzania stali podany przez Kluka: „Stal z żelaza wielorakim robi się sposobem. Przez Przetopienie. Żelazo przetapia się powtórnie i im bardziej iest niedoskonałe, tym dłużej w płynieniu na ogniu się utrzymaie: po tym się młotem przebijie. Przez Hartowanie. Kładzie się w piec do topienia żelazo warsztwami, przesypując kopytami różnych zwierząt: a gdy iuz topić się myśli, gasi zimną wodą. To się kilkakrotnie powtarza.

Przez Cementację. Utluczysz węgiel grubo i weźmiesz 1. część: Popiołu drzewnego połowę; zmieszasz kości, rogów, skor bydlęcych, w zamkniętym naczyniu na proch spalonych część 1. popiołu połowę: zmieszasz.

Każ zrobić naczynie gliniane, wałkowate: wąskie a długie: na trzy cale dłuższe, jak pręty stalowe być maia. Na dno tego naczynia nasyp prochu dopiero wymienionego na palec grubo, i przygnieć. Stawiaj prosto pręty żelazne, które chcesz w stal obrócić, ale żeby się ani naczynia, ani siebie wzajemnie nie tykały: przysyp zupełnie tymże prochem, napełnij z wierzchu: nakryj i zalep. Wstaw w rowny ogień: po 10 godzinach będziesz miał stal przednią“ (t. II, s. 339).

raturze oraz dla czego wsad szybko chłodzono zimną wodą. Możliwe, że chodziło tu o wytwarzanie tzw. „układu“⁴³.

Według trzeciej metody podanej przez Kluka uzyskiwano stal przez nawęglanie prętów żelaznych w szczelnych naczyniach wypełnionych mieszaniną węgla i popiołu drzewnego oraz węgla z kości rogów i skór bydłęcych. Proces trwał 10 godzin.

Kluk zaznacza przy tym słusznie, że „im ... żelazo same jest lepsze, tym też i stal z niego lepsza będzie“ (II, s. 339). Badania metaloznawcze wskazują, że zależało to od zawartości fosforu i siarki w metalu.

Warto zwrócić uwagę, że pominięta została metoda nawęglania prętów żelaznych w roztopionej surówce, którą opisali V. Biringuccio⁴⁴ i G. Agricola⁴⁵. Metoda ta najprawdopodobniej nie była już stosowana w końcu XVIII wieku⁴⁶.

Proces wytwarzania stali — jak podaje Kluk — miał polegać na usunięciu z metalu wszystkich „ziemnych cząstek“, aby się mogły „żelazne cząstki lepiej z sobą ztulić i uformować masę twardszą“ (II, s. 339).

9. Metalurgia rtęci

Rudę rtęci umieszczano w naczyniach „naksztalt wielkiego alembika“ (II, s. 307), które następnie podgrzewano. Pary rtęci uchodziły przez specjalny przewód do drugiego naczynia, gdzie następowało skraplanie metalu. Po ukończonym procesie rtęć wylewano w skórzane worki.

⁴³ „Układ“ był rodzajem stali, wytwarzanym w sposób dość skomplikowany i pracochłonny. Łupkę żelaza nawęglano w ognisku kowalskim oziębiając w pewnej chwili wodą lub śniegiem. Nawęglona warstwa metalu ulegała zahartowaniu i stawała się kruchą. Przy pomocy ostrego narzędzia usuwano tę warstwę w postaci łusek, które następnie zbierano. Proces powtarzano wielokrotnie, dopóki starczyło metalu, a następnie łuski nawęglonego metalu składano i zgrzewano razem. Sposób ten stosowano w Karelii jeszcze z początkiem XIX wieku. Por. B. A. Kołczin, *Czarna metalurgia i metaloobrobka w drewniej Rusi*, „Materiały i Issledowanija po Archieologii SSSR“, t. 32, Moskwa 1953, s. 51.

⁴⁴ V. Biringuccio, *Della pirotechnia*, w wydaniu weneckim z 1559, s. 50.

⁴⁵ G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 368; także J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 182.

⁴⁶ Wskazuje na to dzieło P. Svedenborga *De ferro*, który wspomina wprawdzie o tej metodzie, jednak wzmianka ta opiera się wyłącznie na tekstach Biringuccia i Agricoli. Z treści wynika, że sposób ten nie znajdował zastosowania w XVIII wieku (*Nauka o gatunkach i szukaniu ...*, s. 396).

Metoda ta została opisana już przez Dioskuridesa, Pliniusza i Witruwiusza⁴⁷, a także przez G. Agricolę⁴⁸.

Niektórzy chemicy w XVIII wieku zaliczali rtęć do pierwiastków (*Principia Chimica*), z których zbudowane były inne ciała, a w szczególności metale. K. Kluk jednak wypowiada się przeciw temu pogładowi.

Dobrze znano już w tym czasie połączenia (amalgamaty), jakie rtęć tworzy z innymi metalami, a szczególnie ze złotem i srebrem, a także z ołowiem, cyną, cynkiem, bizmutem, trudniej z miedzią i żelazem, a najtrudniej z antymonem.

10. Metalurgia antymonu

Antymon znany był w XVIII wieku głównie w postaci siarczku, zwanego „Spizglasem“ lub *Antimonium crudum*, który ze względu na połysk metaliczny przez dłuższy czas uważany był za metal lub „półmetal“.

Metoda otrzymywania *crudum* polegała na odtapianiu tego dosyć ciężkiego (ciężar właściwy 4,1—4,6 G/cm³) i łatwotopliwego (temperatura topienia 548°C) związku od trudniej topliwych zanieczyszczeń. Do tego celu stosowano dwa duże naczynia (garnki), przy czym „jednego dno nieco w drugi wchodziło. Dno wyższego przebięte się kilką dziurkami: gdzie się garnki zchodzą, oblepią się gliną. Dolny garnek zakopie się naprzykład w ziemi, aby zawsze był chłodny: a zwierzchni nasypawszy potłuczonego kruszcu obłoży się ogniem. Spizglas się wytopi i przez dziureczki wypalając, w dolnym garku się zkupi i ztwardnieje“ (II, s. 241)⁴⁹.

Uszczelnienie garnków, o którym pisze Kluk miało istotne znaczenie; w obecności bowiem powietrza tworzyłyby się lotny tlenek antymonu, co powodowałoby straty metalu.

Uzyskany produkt — jak pisze Kluk — „zowie się *Antimonium crudum*, z którego potym wyprowadza się Pułmetal, *Regulus Antimonii* zwany“ (II, s. 241).

Metody otrzymywania antymonu (*Regulus Antimonii*) z siarczku Kluk nie podaje. Wspomina jednak w innym miejscu, że niektóre kruszce „same przez się nie wytapiają się na Pułmetal, ale tylko

⁴⁷ F. Ullmann, *Enzyklopädie ...*, t. VIII, s. 590.

⁴⁸ G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 370; także J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 186.

⁴⁹ Sposób ten opisał także G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 370, por. także: J. Piaskowski *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 191.

z przydatkiem iakiego Metalu“ (II, s. 225). Z omawianych „półmetali“ uwaga ta może dotyczyć jedynie antymonu lub bizmutu, które uzyskuje się przez wytrącenie żelazem z połączeń siarczkowych.

11. Metalurgia bizmutu

O metalurgii bizmutu pisze Kluk bardzo mało stwierdzając jedynie, że „Wismut tak się wytapia iak Spizglas“ (II, s. 307). Bizmut, podobnie bowiem jak antymon, występuje najczęściej w postaci siarczku. Dzięki niskiej temperaturze topienia oraz dużemu ciężarowi właściwemu ($7,39 \text{ G/cm}^3$) prawdopodobnie wytapiano a raczej odtapiano siarczek bizmutu z rudy. Następnie — jak wynika z podanego przez Kluka opisu metody stosowanej w probierstwie — przeprowadzano redukcję bizmutu z połączeń siarczkowych przez dodatek żelaza lub miedzi.

Była to nowa metoda otrzymywania tego metalu, Agricola opisał jedynie prymitywniejszy sposób polegający na odtapianiu bizmutu rodzimego ze skały płonnej⁵⁰.

12. Metalurgia cynku, kobaltu, niklu i arsenu

Kluk opisuje także inne metale, jak cynk („zynek“, „szpianter“ zwany także „kontryfałem“), kobalt („kobolt“) i nikiel, nie podając jednak sposobów otrzymywania ich z rudy. Wspomina jedynie, że nikiel występuje „w każdym Kruszcze Kobaltowym“ (II, s. 249).

Krótką jedynie wzmiankę poświęca tlenkowi arsenu (arszenilkowi), stwierdzając (II, s. 307), że „arszenik przy przepalaniu Kruszców arszenikalnych, łapie się obficie w kątach przyprawionych kanałów; aby zaś pyłek łapany był zdatnym do przedaży, przez sublimację w ogniu obraca się w tęgą masę“.

III. WŁASNOŚCI METALI

1. Zabarwienie

Rodzaj metalu (i stopu) określano w XVIII w. przede wszystkim na podstawie wyglądu zewnętrznego, zabarwienia i połysku, co zresz-

⁵⁰ G. Agricola, *Zwölf Bücher ...*, s. 374; także: J. Piaskowski, *Metalurgia w XVI wieku ...*, s. 191.

ta jest zrozumiale. Złoto — jak podaje Kluk — jest żółte, srebro, cyna, bizmut, „spizglas“ — białe, miedź — czerwona itp.

Znano także wpływ składników stopowych na zabarwienie metalu. Od cynku „Złoto... wewnątrz siwieie, Srebro ciemnieie, Miedź bieleie... Żelazo czernieie“. Bizmut dodany do stopów „czyni ie białe“ (II, s. 232).

2. Ciężar właściwy

Ciężar jednej stopy sześcienniej złota wynosi — według Kluka 21 220 uncji, a srebra — 11 523 uncje⁵¹. Ciężarów innych metali K. Kluk nie podaje⁵², zestawia jednak ich kolejność od najcięższych do najlżejszych (w nawiasach podano w G/cm³ ciężary właściwe na podstawie obecnych danych⁵³): Złoto (19,49), rtęć (13,55), ołów (11,34), srebro (10,51), bizmut (9,82), miedź (8,83), arsenik (3,65), żelazo (7,88), „spizglas“ (4,1—4,6), cyna (7,3), cynk (6,92). Poza błędnym umieszczeniem arseniku i crudum („spizglasu“) kolejność Kluka jest więc zgodna z obecnymi badaniami.

3. Wytrzymałość na rozciąganie

Miarą wytrzymałości metali jest u Kluka obciążenie, przy jakim ulegał rozerwaniu drut okrągły o grubości 1/10 cala. Wielkości podane przez Kluka porównano z wyznaczonymi obecnie wielkościami w tabl. 1⁵⁴.

Różnice wyników należy przypisać wpływowi sposobu przygotowania próbek metali, a w pewnym stopniu także niewątpliwie odmiennym wymiarom próbek.

4. Twardość

W końcu XVIII wieku nie znano metody pomiaru twardości i dlatego Kluk podał jedynie — w sposób zupełnie zresztą prawidłowy —

⁵¹ W końcu XVIII wieku fizycy mierzyli już ciężar właściwy jako stosunek ciężaru jednostki objętości badanego ciała do ciężaru jednostki objętości wody; Kluk takich danych jednak nie podaje.

⁵² Stosunkowo dokładne wyniki pomiarów ciężaru właściwego metali i wielu innych ciał znajdujemy w dziele *Fizyka Jana Polikarpa Erxlebena ... przez G. Lichtenberga nowemi wynalazkami i najswieższemi odkryciami pomnożona*, Kraków 1788, s. 146.

⁵³ Por. Landold — Börnstein *Physikalisch-Chemische Tabellen*, Berlin 1923, t. I, s. 285.

⁵⁴ Wyniki pomiarów wytrzymałości na rozciąganie metali i innych ciał znajdują się także w dziele *Fizyka Jana Polikarpa Erxlebena ...*, s. 37.

następującą kolejność metali począwszy od najtwardszych⁵⁵ (w nawiasach podano liczbę twardości na podstawie obecnych danych⁵⁶):

Stal (5—8,5), żelazo (4,5), miedź (3,0), srebro (2,7), złoto (2,5), cyna (1,8), ołów (1,5).

Tablica 1

Porównanie wyników wytrzymałości na rozciąganie według danych K. Kluka z badaniami współczesnymi

Metal	Obciążenie rozrywające drut o średnicy 1/10 cala w funtach	Maksymalne naprężenie rozrywające*) kG/mm ²	Wytrzymałość na rozciąganie**) kG/mm ²
złoto	500	45,8	22,5 —
żelazo	450	41,5	29,5 —33, 7
srebro	370	35,1	12,7 —16, 1
miedź	299	27,6	21,1 —26, 7
cyna	50	4,58	0,81— 1,62
ołów	29	2,67	1,42— 2,04

*) przeliczono na podstawie danych Kluka przy założeniu, że 1 funt równa się 467,7 gramów, a 1 cal — 25,4 mm.

**) na podstawie *Metals Handbook*, Cleveland 1948.

Znany był także wpływ niektórych składników na twardość stopów np. do cynku „Cyna twardnieje“.

5. Sprężystość

Podobnie jak w przypadku twardości Kluk podaje jedynie kolejność metali pod względem sprężystości (w nawiasach podano współczynniki sprężystości podłużnej w kG/mm² na podstawie obecnych danych⁵⁷): żelazo (20 500), miedź (10 400), srebro (6000—8000), złoto (7000—9500), cyna (4000—5500) i ołów (1500—1700). Wynika stąd, że praktyczna ocena sprężystości w końcu XVIII wieku zgadza się zadaną z wynikami obecnie przeprowadzonych pomiarów.

6. Plastyczność

Nie znano w XVIII w. także sposobu określania ciągliwości (plastyczności) metalu. Własność ta umożliwiała przeróbkę plastyczną

⁵⁵ Skalę twardości ustalono przyjmując twardość diamentu równą 10.

⁵⁶ Landold-Börnstein ..., t. I, s. 90.

⁵⁷ Landold-Börnstein ..., t. I, s. 80.

i stąd próbowano ją określać miarą długości drutu wykutego z określonej ilości metalu. „Złoto — pisze Kluk — tak iest ciągle i tak się wybiiac daie, że z iednego Granu może się wyciągnąć drot na 500 łokci długi“ (II, s. 145). Jak łatwo obliczyć, drut taki ma średnicę 0,075 mm. Stopy złota wykazują również dobrą plastyczność — jedynie domieszka cyny powoduje wzrost kruchości: „Jeden Gran Cyny może całą grzywnę złota zepsować“ (II, s. 191).

Mniejszą plastyczność od złota wykazuje srebro, gdyż z 1 granu można — według Kluka — wyciągnąć drut długości 3 łokci⁵⁸. Poza tym Kluk wspomina w innych miejscach, że ołów ma mniejszą „cią-głość“ od cyny, a żelazo od miedzi.

Wpływ różnych składników na plastyczność stopu był dobrze znany. Do metali powodujących wzrost kruchości zaliczano bizmut, cynk (w ołowiu), cynę (w srebrze, miedzi itp.)⁵⁹.

Znane było także zjawisko wzrostu kruchości pod wpływem zgniotu na zimno. K. Kluk podaje, że złoto „kruchości nabiera, gdy na zimno długo będzie młotem bite“ (II, s. 196).

7. Topliwość

Dość trafnie oceniano w XVIII wieku różnice w temperaturze topnienia różnych metali i zjawiska towarzyszące temu procesowi.

Żelazo jakkolwiek „w ogniu łatwie się rozpala“ (II, s. 208), jednak ciężkie iest do topienia“ (czyste żelazo topi się przy 1528°C⁶⁰, surówka — przy 1100—1300°C). Do trudnotopliwych metali zalicza Kluk także miedź, która „ledwie nie rownego w tęgości ognia potrzebuie... iak żelazo“ (II, s. 178), temperatura topnienia miedzi wynosi bowiem 1083°C. Poza tym miedź „w ogniu ... prędko się rozpala, ale się nie prędko topi“ (II, s. 178); jak dziś wiadomo — miedź posiada wysokie ciepło topnienia (43,0 kal/g). Trudne do stopienia są także platyna (1755°C) i kobalt (1472°C), a także srebro (960,5°C) i złoto (1064°C).

Nie zupełnie słuszne jest twierdzenie Kluka, że „cynk topi się w ogniu dość prędko, mocniejszego przecieź ognia potrzebuie iak Cyna lub Antimonium“ (II, s. 236). Cynk topi się bowiem przy tem-

⁵⁸ Odpowiada to średnicy 1,32 mm. Jest to przypuszczalnie pomyłka w druku, gdyż ze srebra można wykonać znacznie cieńszy drut.

⁵⁹ Wzrost kruchości stopów pod wpływem cyny znany był już od dawna. Geber w swym dziele *Summa perfectionis magistri* z VIII w. nazwał z tego powodu cynę „diabolus metallorum“ (F. Ullmann, *Enzyklopädie ...*, t. X, s. 725).

⁶⁰ Temperatury topliwości i ciepło topienia podano według Landold-Börnstein ... t. III, s. 1467.

peraturze $419,4^{\circ}\text{C}$, cyna przy 232°C , siarczek antymonu ok. 555°C (antymon przy $630,3^{\circ}\text{C}$). Kluk zauważa przy tym, że gdy cynk się topi „wydaie płomień zielonawy i w biały się dym obraca“ (II, s. 236); chodzi tu o pary cynku, które spalają się dając biały tlenek cynku.

Do metali niskotopliwych zalicza Kluk bizmut (271°C) i ołów (327°C), który „w ogniu się nie rozpala, lecz się zaraz topi“ (II, s. 200). Poza tym — jak pisze Kluk — „prędzey można ztopić kilka funtów Ołowiu, iak kilka funtów wosku“ (II, s. 200), gdyż ciepło topnienia ołowiu ($5,86$ kal/g) jest stosunkowo niskie.

O arseniku pisze słusznie Kluk, że „w ogniu iak się prędko topi, tak prędko z dymem ulatnia z obrzydliwym czosnkowym smrodem“ (II, s. 242). Arsenik bowiem sublimuje przy temperaturze 218°C nie topiąc się.

Jak podaje Kluk składniki stopowe mogą obniżać temperaturę topnienia. Tak np. platyna łatwiej daje się stopić, „gdy się pomiesza z innymi Metalami lub Pułmetalami“ (II, s. 159). Do składników obniżających temperaturę topnienia należy bizmut (np. w stopach srebra). Kluk wspomina także stop niskotopliwy, który składa się „z ośmiu części Wismutu, czterech części Ołowiu i tyleż Cyny; w wrzącej się wodzie ta masa rozpuszcza“ (II, s. 232)⁶¹.

8. Odporność na działanie atmosfery utleniającej w podwyższonych temperaturach

Odporność na działanie atmosfery utleniającej w podwyższonych temperaturach nazywa Kluk „trwałością w ogniu“. Największą posiada złoto, a następnie srebro, żelazo, miedź, cyna i ołów. Np. próba wykazała, że złoto po kilkumiesięcznym prażeniu utraciło 1% ciężaru; przy srebrze zaś po miesiącu wygrzewania w stanie ciekłym straty sięgały 1/12 część (8,33%).

Żelazo jest w ogniu dość wytrzymałe, jednak z czasem „obraca się w brunatny żużel“.

Ołów łatwo utlenia się (kalcynuje) w ogniu „na siwy popiół, Bleyesz⁶² zwany“, który „w większym ogniu żółcieje, i zowie się Bleygelb⁶³“, a „jeszcze w tęższym ogniu czernieie i zowie się Mi-nią“ (II, s. 200)⁶⁴. Stopiony tlenek ołowiu przez przegrzanie nabywa

⁶¹ Jest to istotnie stop, który topi się przy temperaturze 95°C .

⁶² Tlenek ołowiu PbO_2 , barwy szarej.

⁶³ Tlenek ołowiu PbO , barwy żółtej, trwały w temperaturze ok. 620°C .

⁶⁴ Niewątpliwie jest tu błąd drukarski i zamiast „czernieie“ powinno być „czerwienieie“, gdyż mima — tlenek ołowiu Pb_3O_4 — jest czerwona.

takiej „płynności“, że „przez naygęścieysze tygielki przechodzi“ (II, s. 201)⁶⁵. Krzepnąc tlenek ołowiu daje „żółtą szklaną materyę, gleyta zwaną (*Lithargyrum*)“ (II, s. 201)⁶⁶.

Rtęć „w miernym ogniu tężyje i czernieie⁶⁷, w mocniejszym czerwienieie⁶⁸, przez dystyllacyą w biały się dym obraca“ (II, s. 227).

9. Odporność na korozję i działanie czynników chemicznych

Dużą uwagę zwraca Kluk na odporność metali na korozję i działanie czynników chemicznych. Wiąże się to niewątpliwie z poważnym rozwojem chemii w XVIII wieku.

Złoto — jak było wiadomo od dawna — wykazuje najwyższą odporność na korozję i działanie środków chemicznych, tak że „w Ogniu, Ziemi, Wodzie i Powietrzu iest prawie nieskażytelne“ (II, s. 146). Nie działa na nie nawet kwas azotowy (serwaser), a ulega jedynie wodzie królewskiej (*Aqua regis*, złota woda)⁶⁹.

Kluk podaje, że srebro rozpuszcza się w kwasie azotowym. Jeśli jednak do tego roztworu doda się soli, wtedy „srebro ustępować musi“; następuje bowiem wytrącenie chlorku srebra. Na podstawie tego zjawiska dawni uczeni uważali, że srebro „z Solą ma nieprzyjaźń“ (II, s. 161).

Czysta cyna jest dość odporna na korozję; rozpuszcza ją kwas azotowy, kwas siarkowy (*Oleum vitrioli*) oraz dystylowany kwas solny (*Spiritus salis*).

Mniejszą odporność na działanie środków chemicznych wykazuje miedź, która „w Serwaserze, Aqua regis, occie i we wszystkich ostrych płynnościach, nawet w tłustych rozplywa się“ (II, s. 178). Ulega ona także korozji na powietrzu i w wodzie „rdzewieie kolorem zielonym“ (II, s. 178).

Ołów wytrzymuje działanie wody królewskiej, lecz rozpuszcza się w kwasie azotowym; ulega także działaniu kwasu solnego i octu. Bizmut i kobalt ulegają działaniu kwasu azotowego i wody królewskiej.

⁶⁵ Tę własność wykorzystuje się w złotnictwie i probierstwie.

⁶⁶ Tlenek ołowiu PbO.

⁶⁷ Tworzy się czarny tlenek rtęciowy Hg₂O.

⁶⁸ Przy ok. 100°C tlenek rtęciawy rozpada się na czerwony tlenek rtęciowy HgO i rtęć.

⁶⁹ Woda królewska jest mieszaniną 3 części stężonego kwasu solnego i 1 części stężonego kwasu azotowego.

Żelazo rozpuszcza się „we wszystkich ostrych płynnościach, a to różnym kolorem: czerwono od Alkali fixo albo acido nitri, żółto od acido salis, zielono od kwasu koperwasowego etc.“ (II, s. 210)⁷⁰. Poza tym „na powietrzu i w wodzie rozplywa się w rdzę brunatną“, ciągnie „wilgość, osobliwie solną“ (II, s. 209). Istotnie, żelazo łatwo przechodzi w chlorek i szybko niszczy w atmosferze soli (np. w kopalni soli).

Siarczek antymonu rozpuszcza się w wodzie królewskiej, kwasie solnym i azotowym. Reaguje on także z metalami, które łączą się z siarką redukując czysty antymon; wykorzystywano to m. in. w celu oczyszczenia złota od domieszek.

Cynk „rozpuszcza się we wszystkich płynnościach kwaśnych, w Serwaserze, Spiritu vitrioli⁷¹ etc. i staie się białym kuperwasem“ (II, s. 237). Z octem tworzy octan.

Jedna część arseniku rozpuszcza się w 15 częściach wody, przy odparowaniu jej „krystalizuje się nakształt iakiey soli kolorem żółtym i przezroczystym“ (II, s. 242). Poza tym — pisze K. Kluk (II, s. 243) — „rozpuszcza się we wszystkim, co tylko jest płynnym: w wodzie, occie, gorzałce, oliwie, ługu: lecz do zupełnego rozpuszczenia potrzebuje tych płynności różney wielkości, różney długości czasu i różnego stopnia ciepła“ (II, s. 243).

10. Dźwięk

Miedź „dźwięk czyni nad inne Metale przyiemyniejszy“ (II, s. 178) i nie traci tych własności w stopach z innymi metalami (np. brązdzwonowy). Na następnym miejscu stawia Kluk srebro dodając, że domieszka ołowiu przytłumia dźwięk stopu.

Ponadto dźwięk wydaje żelazo oraz cynk, który także „daie go innym Metalom“ (II, s. 237). Natomiast złoto, ołów i cyna uderzone nie dźwięczą. Cyna jednak „przymieszana do innych Metalow czyni ie brzmiące: i sama staie się brzmiącą, gdy się iey iakikolwiek procz Ołowiu przyda Metal, albo Pułmetal“ (II, s. 190), jak np. bizmut.

⁷⁰ W ługu powstaje czerwony wodorotlenek żelaza lub uwodnione tlenki; z kwasem azotowym tworzy się brązowy azotan, lecz wydzielają się przy tym czerwono-brunatne dymy tlenków azotu. Poza tym żelazo tworzy z kwasem solnym żółtobrazowy chlorek, a z kwasem siarkowym — zielony siarczan żelazawy.

⁷¹ Destylowany kwas siarkowy; z cynkiem tworzy on biały siarczan cynku.

IV. STOPY METALI I ICH PRZYGOTOWANIE

Podobnie jak obecnie tak i w XVIII wieku najszersze zastosowanie znajdowały metale w postaci stopów, przygotowanych w sposób celowy dla uzyskania określonych własności. Z pracy Kluka widzimy, że obok podstawowych stopów technicznych znanych i stosowanych od wieków (jak brąz, mosiądz itp.) pojawiają się nowe. Rozwija się także nauka o tworzeniu stopów.

Metalurgowie XVIII wieku wiedzieli już, że cynk ze wszystkimi metalami daje się mieszać, nawet — choć najtrudniej — z żelazem. „Z iednym tylko Wismutem nigdy się niechce mieszać i zawsze Zynek na dno upada, a Wismut na wierzchu zostaię“ (II, s. 237). Podobnie bizmut „daie się mieszać z innemi Metalami i Pułmetalami prócz Kobaltu tylko i Zynku“ (II, s. 232). Także arsenik „miesza się z różnemi Metalami, naywiększą przeciw ma przyjaźń z Żelazem i Cyna“ (II, s. 243).

Poza surówką żelazną (żeliwem) — stopem żelaza w końcu XVIII wieku szeroko stosowanym w odlewnictwie, największe znaczenie w technice tego okresu miały stopy miedzi i cyny.

1. Stopy miedzi

Stopy miedzi znajdowały zastosowanie prawie wyłącznie w odlewnictwie. Były to głównie mosiądze — stopy z cynkiem zawierające niekiedy dodatek cyny i ołowiu. Stosowano dwa sposoby wytapiania tego stopu. Pierwszy (dawny) polegał na dodawaniu do roztopionej miedzi rudy cynku — galmanu⁷², drugi (nowy) — na przyrządzeniu stopu z miedzi i czystego cynku.

⁷² Proces wytapiania mosiądzu przez przetapianie miedzi z dodatkiem rudy cynku, znany już w starożytności (Por. Pseudo-Aristoteles. *De mirabilibus auscultationibus*, 62; także Plinius, *Historia naturalis*, XXXIV, 4), należy do najciekawszych procesów metalurgicznych. Ze względu na wyjątkowe znaczenie procesu dla historii rozwoju techniki odlewniczej warto przytoczyć jego opis podany przez Kluka:

„Mosiądz robi się z Miedzi i Galmanu. Gdzie się te rzeczy na Mosiądz topią, potrzeba obszernego, nakrytego placu, z otworem przeciw dla odchłodzenia szkodliwej pary. Na dachu dla bezpieczeństwa nie dają się łaty drewniane, ale żelazne. W takim miejscu jest piec z otworami, przez które wiatr ogień rozżarza.

W około takiego pieca stawia się 8 wielkich tyglów; a gdy się rozpalą, kładzie się w nie podzieliwszy, 68 funtów Galmanu, i na wierzch w każdy tyglę po 8 funtów drobno ubitej Miedzi. Tygle się znowu w ogień stawiają, i przez godzin 9 w tegim ogniu utrzymują. Mięsza się potem żelazem dla doświadczenia, czyli się wszystko dobrze rozplynęło. W godzinę po dobrym rozplynieniu się, wymują się tygle i materya się wylewa. Jeżeli ma być na jakie grube sztuki, wylewa się w dołki w ziemi poczynione i poki ieszcze jest

Proces wytapiania mosiądzu przy użyciu galmanu uważano za cementację. Ponieważ przy procesach, jakie w XVIII wieku nazywano „cementacją“ (oddzielanie srebra od złota przez działanie siarczków, wytwarzanie stali przez nawęglanie żelaza) nie następował widoczny wzrost ciężaru, Kluk dziwi się, że „gdzie topią mosiądz na 4 cetnarach Miedzi, pospolicie go cetnar nadraستا“ (II, s. 332). Dziś wiemy, że przy wytapianiu mosiądzu tym sposobem następowała redukcja cynku z rudy i dyfuzja tego metalu do miedzi. Uwaga Kluka wskazuje, że produkowany w ten sposób (tzn. przez cementację) mosiądz zawierał ok. 20% Zn.

Mosiądz używany był także jako surowiec przy wytapianiu innych stopów miedzi, jak „spiż“ używany na dzwony, zawierający różne ilości cyny, ołowiu i cynku, przy czym „nayprzyjemniejszy ma być dźwięk“, gdy zmiesza się „10 części Miedzi, 1 część Ołowiu i trochę Mosiądzu“ (II, s. 339).

Podobnie przyrządzano „tombak“ stapiając „7 łotow starey, a naylepiey na dachach od słońca przepaloney Miedzi, 5 łotow Mosiądzu, puł kwintali angielskiej Cyny“ (II, s. 340).

W XVIII wieku rozpoczęto już wytwarzać mosiądz stapiając miedź z metalicznym cynkiem. Przykładem takiego stopu jest niskoprocentowy mosiądz (zawierający ok. 5,2% Zn), zwany ze względu na podobieństwo do złota „Similor“ lub „Pinschebah“. Stop ten przyrządzano dodając cynk do stopionej poprzednio miedzi, np. 8 łuta na 16 łutów miedzi⁷³.

Do grupy mosiądzów przyrządzanych przy użyciu metalicznego cynku należy tzw. „Princmetal“, występujący w dwóch odmianach, białej i żółtej.

ciepła, na sztuki się łamie. Jeżeli ma być do subtelniejszych robot, wylewa się płasko na kamienie i potem na pasy się rozrzyna.

Mosiądz gdy przeto z topienia wychodzi, jest czarny: przez nieiaką sztukę maczania, a potem skrobania, dopiero nabiera koloru żółtego. Rzecz jest osobliwsza, że gdzie topią Mosiądz na 4 cetnarach Miedzi, pospolicie go cetnar nadraستا“ (II, s. 331). Wytapianie mosiądzu przy użyciu galmanu opisał także w XI—XII w. Teofil (*Teofila kapitana i zakonnika ...*, s. 138).

⁷³ Dokładny opis wytapiania mosiądzu z miedzi i cynku, podany przez Kluka niewątpliwie zainteresuje każdego odlewnika: „Weźmiy Saletry łotow 8. Salemoniaiku łotow 7. Grynszpanu łotow 6. Ałunu łotow 8, Soli pospolitey łotow 8; potłucz na proszek i rozpuść w mieszaninie z puł garca kryny, kwarty octu winnego i kwarty czystey wody. W tej płynności gaś rozpaloną blachę miedzianą tyle razy, aż się nazbiera w niey nie mało miedzianey żużeli.

Żużeli takiey nazbierawszy przyday 3. części Saletry, Waynsztynu część 1. i ztop znowu na Miedź. Gdy się topi i w samym będzie płynieniu, wrzuć naprzykład do 16 łotow takiey Miedzi, siedm osmych części łota Zynku, ruszając naczyniem tu i ówdzie. Gdy się Zynek palic zaczyna, wyley“ (t. III, s. 338).

„Na białą topi się sześć części Miedzi, iedną część Zynku i Arszeniku. Żółty ... robi się z czterech lub 5 części Miedzi i iednej części Zynku“ (II, s. 333). Wynika z tego, że biały Princmetal jest mosiądzem, zawierającym obok pewnej ilości arsenu ok. 13% Zn, natomiast żółty Princmetal — to mosiądz o zawartości ok. 16,5—20,0% Zn. Ten ostatni — jak pisze Kluk (II, s. 333) — „różni się tym od Mosiądzu, że iest kruchy i żółtość ma większą“.

Poza tym do stopów miedzi należy zaliczyć tzw. „metal biały“, który składa się z „Miedzi puł funta, Arszeniku puł funta i Srebra puł uncyi“ (II, s. 330), oraz stop stosowany do wyrobu zwierciadeł metalowych. Stop ten przyrządzano stapiając oddzielnie „trzy części Miedzi, pięć ćwierci części Cyny“ oraz „sześć części żelazney blachy i iedną część Cyny“. Oba te metale zlewano razem i odlewano do odpowiedniej formy. (II, s. 342)⁷⁴.

2. Stopy cyny

Do odlewania mis, talerzy, dzbanów, kufla, lichtarzy stosowano niskotopliwe stopy cyny zawierające cynk, bizmut, miedź lub ołów. Kluk wymienia trzy stopy z miedzią: pierwszy zawierał na 100 części cyny — 3 części miedzi (tzn. ok. 2,9% Cu), drugi — 2 części (ok. 1,95% Cu), trzeci — 16 części (ok. 15,2% Cu). Cyna „tak mieszana ma dźwięk przedni i białość zawsze czystą“ (II, s. 197).

Stopy cyny z ołowiem zawierały różne ilości ołowiu. Ich skład chemiczny określały próby tzw. funtowe. „Jeżeli będzie na puł Ołów z Cyną, iest dwufuntowa naypodlejsza (gdyż stop zawiera aż 50% ołowiu — przyp. J. P.), ieżeli trzecia część Ołowiu, trzyfuntowa“ itd. (II, s. 198). Dziesiąta próba (tzw. gdy stop zawierał co najwyżej 10% ołowiu) oznaczała „przednią“ cynę.

Stopem cyny był także tzw. metal stalowy, „mieszanina tęga, twarda i tak się polerować daiąca, że się w niey iak w zwierciadle przeyrzec można“ (II, s. 331). Stop ten zawierał, poza cyną, ok. 25% miedzi. Innym stopem cyny był metal zwany Tuttanego, zawierający dwie części cyny i jedną część (33%) bizmutu. Poza tym do wyrobu okrągłych zwierciadeł stosowano stop cyny, bizmutu i rtęci.

⁷⁴ Według podanej recepty stop miał zawierać ok. 53,5% Fe, 26,7% Cu, i 20,0% Sn. Chińczycy do wyrobu zwierciadeł stosowali brąz cynowy o zawartości 50% Sn. Por. B. I. Simpson, *Development of the Metal Casting Industry*, Chicago 1948, s. 24.

V. MATERIAŁY FORNIERSKIE I WYKONYWANIE FORM ODLEWNICZYCH

Do wykonywania form odlewniczych stosowano — według Kluka — „piasek bardzo miałki, pyłowaty, albo mąkowany, przecież jeszcze widome ziarka maiaący, pospolicie biały“. Powinien przy tym być „bardzo czysty i niczym nie pomieszany“ (I, s. 326). Te uwagi zasługują na podkreślenie. Istotnie bowiem piasek fornierski, szczególnie przeznaczony na odlewy z metali nieżelaznych, powinien być bardzo drobny, jednak musi posiadać widoczne „ziarka“, gdyż piasek o konsystencji pyłu wykazuje zbyt niską przepuszczalność dla gazów i utrudnia odpowietrzenie formy.

Piasek ten „przesiewaia... jak najmieley i wodą, w którejby Salemoniak był rozpuszczony, zaprawia: aby się nie rozsypywał, włączają go pomiędzy umyślne na to a pospolicie miedziane ramy i rzecz przedsięwzięta w nim wygniatąją. Gdy wyschnie, wygniecioną rzecz odlewaia“ (I, s. 326). Mamy tu więc opis formowania z modeli w skrzynkach w suszonej masie fornierskiej.

Wspomina jeszcze Kluk (I, s. 327), że do wykonywania form dobry jest gips oraz glina; „naylepszy przecie iest pewny gatunek Marglu. Jest on bardzo miałki; daie się wyrabiać iak glina; i w ogniu upalony, niby nieiakim szkłem się powleka“.

ZAKOŃCZENIE

Z przedstawionego materiału widoczne jest, że dzieło Kluka zawiera wiele interesujących danych o metalurgii końca XVIII wieku. Autor, jak wiadomo, nie był hutnikiem i wydaje się pewne, że z hutnictwem, nawet żelaznym nie zetknął się nigdy bezpośrednio. Wiadomości swe zawdzięcza więc jedynie studiom dzieł autorów zagranicznych. Tym bardziej więc ocenić należy, że w pracy swej, jeśli chodzi o zagadnienia metalurgiczne, nie popełnił poważniejszych błędów. Zasadniczo jedyną pomyłką Kluka jest przedstawienie kupelacji stosowanej w probierstwie jako procesu produkcyjnego w przemyśle. Poza tym w dwóch miejscach (sposób określania zawartości ołowiu i cyny w miedzi oraz sposób wytwarzania stali „przez hartowanie“) tekst nie jest dość jasny i trudno odtworzyć opisane procesy.

Studia K. Kluka, na jakich oparł opis metalurgii w swym dziele, były więc sumienne; zamieścił on bowiem w swej pracy bardzo poważny materiał przedstawiając w zarysie metalurgię z niewielkimi wyjątkami wszystkich metali. Jedynie cynk, kobalt i nikiel, których

produkcja w końcu XVIII w. nie rozwinęła się jeszcze na większą skalę, zostały omówione dość ogólnikowo i pobieżnie.

Dzieło Kluka niewątpliwie ustępuje dokładnością opisu księgom Agricoli *De re metalica*. Nie podaje on np. dokładnych danych liczbowych w odniesieniu do procesów hutniczych, zamieszcza je jedynie przy opisie stopów metali. Również niektóre właściwości metali (ciężar właściwy i wytrzymałość) omówione zostały w sposób zbyt mało dokładny.

Trzeba jednak zwrócić uwagę, że w tym czasie hutnictwo, poza żelaznym, odgrywało niewielką rolę w gospodarce Polski, a dzieło Kluka miało bardzo szeroki zakres tematyki. Stąd nie mógł on metalurgii poświęcić zbyt wiele miejsca tym bardziej, że większy nacisk w tej pracy położył on — niewątpliwie słusznie — na mineralogię i probiernictwo.

Praca Kluka — szczególnie jeśli chodzi o metale nieżelazne — była pierwszym i przez długie lata jedynym podręcznikiem hutnictwa. Jest ona też niewątpliwie interesującym polskim dokumentem, przedstawiającym metalurgię końca XVIII wieku.

Porównując wiadomości podane przez Kluka z różnymi pracami dotyczącymi dawnego hutnictwa możemy stwierdzić, że przedstawił on rzeczywiście zasadnicze procesy i metody stosowane we współczesnym mu hutnictwie. Pominięte zostały jedynie metody prymitywniejsze (np. proces dymarkowy w hutnictwie żelaza), które zachowały się wówczas jeszcze w okolicach oddalonych od poważniejszych ośrodków hutniczych.

Gdy porównamy procesy opisane przez K. Kluka z dziełem Agricoli *De re metallica*, możliwe staje się stwierdzenie postępu technicznego hutnictwa od XVI do XVIII wieku.

Z porównania tego wynika, że na odcinku przygotowania rudy do wytopu postęp był stosunkowo niewielki, podstawowe znaczenie miało nadal kruszenie, płókanie, przebieranie i przesiewanie. Natomiast do prażenia rudy zastosowano nowe udoskonalone typy pieców, pozwalających m. in. na wychwytywanie siarki i arsenu. Dość dokładnie poznane zostały procesy zachodzące podczas prażenia.

Złoto i srebro uzyskiwano z rud głównie przy użyciu rtęci (metoda amalgamacyjna); inne kosztowniejsze metody, stosowane w XVI wieku zostały zarzucone.

Pozostałe metale wytapiano już wyłącznie w piecach szybowych, pieców tyglowych często stosowanych jeszcze w hutnictwie XVI wieku używano tylko w odlewnictwie.

Miedź uzyskiwano przez kolejne prażenie rud siarczkowych i przetapianie ich na kamień a w końcu na miedź surową. Cynę wytapiano przez redukcję kasyterytu, a rtęć otrzymywano przez destylację z cynobru.

Poważniejsze zmiany nastąpiły w metalurgii ołowiu, przy wytapieniu tego metalu stosowano już wyłącznie proces redukcyjny. Proces reakcyjny, jako mniej wydajny, nie znajdował już szerszego zastosowania technicznego.

Poważny postęp nastąpił także w hutnictwie żelaza, które opierało się na procesie wielkopiecowym; dymarki mogły znajdować się jedynie w okolicach technicznie zacofanych.

Nowe metody wprowadzono także do metalurgii bizmutu i antymonu, które uzyskiwano przez wytrącenie z siarczków dodatkiem miedzi lub żelaza. Arsenik zaliczany w XVIII wieku do substancji metalicznych (zwanymi „półmetalami“) wychwytywano przy prażeniu rud zawierających arsen.

Podstawowym paliwem i reduktorem był w hutnictwie XVIII wieku nadal węgiel drzewny.

Do techniki wprowadzono nowe typy stopów, a w szczególności różne odmiany mosiądzu. Znacznie rozwinęła się wiedza o własnościach metali. W dziele K. Kluka widzimy pierwsze próby ilościowego określenia niektórych własności (ciężar właściwy, wytrzymałość na rozciąganie). Jest to związane z rozwojem laboratoryjnych metod badawczych, których początki widoczne są w dziele Agricoli.

Równolegle rozwijała się także teoria budowy metali oraz procesów metalurgicznych, opierająca się jednak w tym okresie na błędnych podstawach istnienia „flogistonu“. Postęp wiedzy o metalach i procesach metalurgicznych oraz udoskonalenie metod badawczych w końcu XVIII wieku stworzyły podstawy do szybkiego rozwoju hutnictwa, jaki nastąpił w XIX wieku.

МЕТАЛЛУРГИЯ КОНЦА XVIII ПО КНИГЕ КШИШТОФА КЛЮКА
„ОСОБЕННО ПРИГОДНЫХ ИСКОПАЕМЫХ ПОИСКИ, ИЗУЧЕНИЕ
И УПОТРЕБЛЕНИЕ” (1781—1782)

Двухтомный труд Кшиштофа Клюка „Особенно пригодных ископаемых поиски, изучение и употребление, изданный в Варшаве в 1781—1782 гг., явился первой книгой на польском языке, в которой наряду со сведениями о минералогии и горном деле содержится много данных о металлургии того времени. В ней можно найти также ряд интересных упоминаний о литейном деле.

Приведенные Клюком сведения позволяют воспроизвести технику металлургии того периода, а сопоставление его книги с работой Г. Агриколы „О горном деле” дает возможность убедиться в прогрессе, достигнутом в области производства металлов от середины XVI до конца XVIII в.

В области подготовки руды к плавке произошел сравнительно небольшой прогресс. Для обжига руды применялись новые более усовершенствованные типы печей. Довольно хорошо были изучены процессы, происходящие во время обжига.

Золото и серебро извлекались из руд главным образом при помощи ртути (амальгамация), другие более дорогостоящие способы, распространенные в XVI в., уже не применялись.

В металлургии меди, олова и ртути более серьезные изменения с середины XVI в. не наблюдались. Медь по-прежнему получали путем очередного обжига сульфидных руд и повторного плавления в камень и наконец в сырую медь. В этом отношении техника не подверглась значительным изменениям по сравнению с второй половиной XVI в. Сохранились те же способы получения олова и ртути, впрочем и в настоящее время основа этого процесса существенным образом не изменилась. Олово получали посредством восстановления кассситета, ртуть же с помощью дистилляции из киновари.

Крупный прогресс произошел в то время в металлургии свинца. При плавке этого металла применялся уже лишь восстановительный процесс. Процесс реакции как менее производительный не находил широкого применения в технике. Значительный прогресс наступил также в металлургии железа, производство которого было основано на доменном процессе. Возможно, что домницы еще сохранились в то время, но ими пользовались лишь в районах особенно сильно отсталых в техническом отношении.

Новые методы были освоены в металлургии бизмута и сурьмы, которые получали путем осаждения их из сульфидов с помощью добавления меди или железа.

Мышьяк извлекали при обжиге мышьяковых руд. В качестве главного топлива и восстановителя в металлургии XVIII в. все еще употреблялся древесный уголь.

В технике были внедрены новые сплавы, в особенности разные виды латуни. Помимо прежнего способа получения латуни путем добавления цинковой руды (гальмея) этот сплав начали производить с помощью смешивания металлургического цинка с медью. В то время еще не знали, что оба эти способа позволяют получить в результате один и тот же сплав.

Значительно расширились в те времена знания о свойствах металлов. В труде К. Клука тоже видны первые попытки дать количественное определение некоторых свойств металлов (удельный вес, сопротивление растяжению). Это было связано с развитием лабораторных методов исследования, упоминаемая о которых впервые содержится в труде Г. Агриколы.

Одновременно получили развитие теория строения металлов и металлургических процессов, которая однако тогда была построена на ошибочной „флогистонной теории”.

Новые достижения в области изучения металлов и металлургических процессов, равно как и улучшение исследовательских методов в конце XVIII в. послужили основой для быстрого развития металлургии в XIX в.

METALLURGY AT THE END OF THE XVIII CENTURY AS TOLD BY KRZYSZTOF KLUK IN HIS WORK "MINING MATTERS ESPECIALLY THE ONES CONNECTED WITH EXPLORATION, RECOGNITION AND UTILIZATION OF THE MOST SUITABLE"

The two volumes of K. Kluk's work "Mining matters especially the ones connected with exploration, recognition and utilization of the most suitable" published in Warsaw in the years 1781—82 is the first book in Polish which beside mineralogy and mining contains many data on metallurgy of that time. We find here also some interesting mentions concerning casting.

The Kluk's paper gives us an idea on the smelting technique of that period and a comparison with A. Agricola's work "De re metallica" reveals the progress that has been made in metallurgy from the middle of the XVI century to the end of the XVIII century.

The preparation of ore for smelting shows but little progress. For roasting ores new improved furnaces have been applied. Processes occurring during roasting have become known pretty well.

Gold and silver were extracted from ores by means of mercury (amalgamation method). Other more costly methods that were in use in the XVI century were abandoned:

No changes worth mentioning occurred in the metallurgy of copper, tin and mercury since the middle of the XVI century. Copper was still obtained by successive roasting of sulphate ores and by melting them into clinker and finally into raw copper. There was no change in methods applied to obtain tin and mercury and the basic process underwent no substantial change even up to date. Tin was obtained by a reduction of tinstone and mercury from cinnabar by distillation.

More considerable changes may be seen in the metallurgy of lead. For smelting this metal a process of reduction was the only one used. The process of reaction being less efficient found but little technical application. A considerable progress was made in iron metallurgy based on blast furnace processes; small smoke furnaces were in use only in these parts of the country which were technically backward.

New methods were introduced into the metallurgy of bismuth and antimony. They were obtained from sulphates through addition of copper and iron. Arsenic was caught when ores containing it were roasted.

The main fuel and reductor in the metallurgy of the XVIII century was still charcoal.

New alloys were introduced into technology, especially new varieties of brass. The old method to make brass by adding zinc ore was supplemented by mixing metallic zinc with copper.

The knowledge of metals properties has been considerably enlarged. K. Kluk's paper contains some attempts to determine the quantitative properties of some metals (specific gravity, tensile strength). This is connected with the development of laboratory research methods the first steps of which are described in the Agricola work.

The theory of metals structure and metallurgic processes has been developing simultaneously. At that time however it was based on the erroneous conception of "Phlogiston" existence.