

Brochwicz, Zbigniew / Wiśniewska, Irena

Właściwości witriolu cynkowego jako środka sykatywującego spoiwa olejne w świetle starych traktatów i badań własnych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 11 (161), 47-64

1987

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
Sztuk Plastycznych

Zbigniew Brochwicz, Irena Wiśniewska

WŁAŚCIWOŚCI WITRIOLU CYNKOWEGO JAKO ŚRODKA SYKATYWUJĄCEGO SPOIWA OLEJNE W ŚWIETLE STARYCH TRAKTATÓW I BADAŃ WŁASNYCH

Zarys treści. Praca poświęcona jest badaniom witriolu cynkowego jako środka sykatywującego olejne spoiwa malarskie. Składa się z części teoretycznej i doświadczalnej. Pierwsza zawiera przegląd starych źródeł pisanych, poczynając od *Manuskryptu Strassburskiego* z XV w., poprzez szereg dzieł późniejszych do XIX-wiecznych włącznie. W części doświadczalnej opisano sposób przygotowania próbek olejów na podstawie starych przepisów oraz badania, jakie przeprowadzono w celu ustalenia ich właściwości.

Stwierdzono ponad wszelką wątpliwość, że olej sykatywowany witriolem cynkowym wysycha znacznie szybciej niż olej surowy. Odnośnie do olejów traktowanych wodnymi roztworami witriolu cynkowego wykazano, że był to sposób oczyszczania, a nie sykatywowania oleju.

W technologii spoiw olejnych dawnych warsztatów malarskich głównym środkiem, używanym do ich sykatywowania, były związki ołowiu, głównie minia ołowiana — ortoołowian ołowiawy Pb_3O_4 , glejta — PbO i biel ołowiana — $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. Z innych związków należy wymienić jeszcze zasadowy octan miedzi — $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2 Cu(OH)_2$, stosowany po stopieniu z żywicą i rozpuszczeniu stopu w oleju przede wszystkim do laserunków na foliach metalicznych, ale również do malowania czarnych szat i draperii w malarstwie holenderskim XVII w.

Poza wyżej wymienionymi związkami ołowiu i miedzi stosowano również związki cynkowe. Pojawiają się one w malarstwie olejnym w drugiej połowie XV w., o czym wspomina *Manuskrypt Strassburski*¹. Wymienia on *Galitzenstein* jako suszkę w kilku rozdziałach, a mianowicie w rozdz. 69, 71, 77 i 87.

¹ *Manuskrypt Strassburski* jest najstarszym źródłem niemieckim, dotyczącym technologii i technik malarskich. Oryginał spalił się w 1870 r. Kopia rękopisu znajduje się w bibliotece National Gallery w Londynie. Tekst *Manuskryptu* znajduje się w książce E. Bergera, *Quellen und Technik der Fresco-Oel- und Tempera-Malerei des Mittelalters*, München 1912.

W rozdziale 69 czytamy:

...A oto jak należy przygotować olej do farb: należy wziąć oleju z nasion lnu lub z nasion konopi lub starego oleju orzechowego tyle ile zechcesz i dodaj do tego starej palonej kości i tyle samo pumeksu i doprowadź to do wrzenia, zdejm i wyrzuć wszystkie szumowiny z oleju, zdejmij go z ognia, pozwól potem przestygnąć i jeśli oleju jest jedna miara, to włóż dwa łuty kamienia galicyjskiego [galitzenstein], który rozpuści się w oleju, a olej stanie się klarowny i czysty, a następnie przecedź olej przez czyste płótno lniane do czystego miedzianego naczynia i wystaw to naczynie z olejem na słońce na okres czterech dni, a olej stanie się gęsty, a także klarowny jak piękny kryształ i taki olej szybko wysycha i sprawia, że wszystkie farby są piękne i klarowne i połyskliwe, a o tym oleju nie wiedzą wszyscy malarze; z powodu swej dobroci zwie się *Oleum preciosum* i jeden łut tego jest wart chyba jednego szylinga; olejem takim rozcierać należy wszystkie farby, a także przygotowywać je i rozcierać na gęsto i przygotowywać jako kleistą masę ani za gęstą, ani za rzadką.

Treść rozdziału 71 jest następująca:

A to są farby olejne i nic więcej; a tu zauważ: te farby należy dobrze rozcierać olejem, a na ostatku należy w każdej farbie rozetrzeć trzy krople werniksu; następnie włóż każdą farbę osobno do czystego naczynia i rób z nią co chcesz; a którą farbę chcesz mieć jaśniejszą niż jest sama w sobie, dodaj do niej bieli ołowianej, a wtedy farby staną się jaśniejsze i na tych jasnych farbach należy cieniować farbami bardziej nasyconymi, a rozjaśniać je należy bielą ołowianą; do wszystkich zaś wcześniej wymienionych farb należy wetrzeć trochę białej, dobrze palonej kości lub trochę białego kamienia galicyjskiego — tyle co ziarnko fasoli, aby farba łatwiej i lepiej wysychała.

W rozdziale 77 czytamy:

...weź dwie trzecie ochry, trzecią część bol armenici i czwartą część minii, wszystko dobrze zmieszaj ze sobą z olejem lnianym na kamieniu do tarcia i rozetrzyj to bardzo dobrze, tak, aby nie było to za gęste ani za rzadkie, takie jak inne farby olejne i wetrzyj w to także białej palonej kości, tyle ile orzech włoski i także jeden glazurowany garnek farby, także tyle kamienia galicyjskiego ile było białej kości, a kiedy wszystko będzie już dobrze utarte, to na ostatku wetrzeć należy w farbę pół muszli werniksu i dobrze go rozetrzeć z farbą; następnie przenieś farbę z kamienia do czystej glazurowanej rynienki i weź kawałek pęcherza i przykryj w sposób tak odpowiedni, aby zakrywał rynienkę i posmaruj ten pęcherz z jednej strony dobrym olejem i połóż ten od góry na farbę; tak więc jesteś w posiadaniu szlachetnej i złotej farby, na którą kładzie się złoto i srebro; one nigdy nie tracą swego połysku i blasku; ten kawałek [pęcherza] kłaść należy zawsze na farbie, a wtedy nie rośnie kożuch na złotej farbie; i tak czynić winienesz ze wszystkimi innymi farbami olejnymi, a pozostaną one długo miękkie i twardnieją szybko.

Ostatni rozdział, 87, w którym mowa jest o „kamieniu galicyjskim”, brzmi następująco:

Jeśli chcesz zrobić ładną złotą farbę, której nigdy nie zmyje żaden płyn i która jest odpowiednią dla żelaza i dla stali, dla cyny i ołowiu i na wszystkie inne rzeczy, tak więc weź dwie części ochry, trzecią część minii i czwartą część bolum armenum i tyleż samo białej palonej kości i tyle kamienia galicyjskiego co orzech laskowy; mieszaninę należy utrzyć dobrze, a następnie ucierać dalej z olejem

lnianym i pięcioma kroplami werniksu, następnie należy przecisnąć to przez płótno, a kiedy pomalujesz tym jakiś przedmiot, to pozwól farbie wyschnąć na tyle, aby była trochę wilgotna i powinna być tak gęsta jak miód; jest to najlepsza złota farba jaka może być.

W *Manuskrypcie Sloane*², pochodzącym z drugiej połowy XV w., siarczan cynkowy występuje pod nazwą *C o p e r o e t*. *Manuskrypt* ten zawiera trzy recepty dotyczące olejów wysychających; wszystkie te recepty zawierają w swoim składzie obok oleju żywice, związki ołowiu, ochrę i siarczan cynkowy w różnych stosunkach ilościowych. Oleje te służyły jako wytrawy (mikstiony) do złocenia matowego na różnych podłożach oraz jako spoiwa do farb olejnych, stosowanych do malowania na tkaninach. W *Manuskrypcie* tym czytamy m.in.:

...weź 1/2 funta oleju lnianego albo orzechowego, czym jest starszy tym jest lepszy, następnie 1/2 łuta mastyksu, 1 i 1/2 łuta witioliu cynkowego, 1/4 łuta kadzidła³, wszystko sproszkuj i 2 łuty kalafonii [spiegelharz], jak również minię i ugier drobno utarte po 4 łuty. Zmieszaj to wszystko razem. Ale najpierw trzeba olej postawić na ogniu, aby się zagotował i wszystkie przed tym utarte materie wysypuje się do niego i całość miesza się kijkiem, do którego przywiązane są dwie szmatki. Gotowanie musi trwać dwie godziny. I jeśli chce się popробować z czarną lub inną farbą, należy wziąć dwie części oleju lnianego i jedną część opisanej substancji z garnuszka z miarą lub bez miary. I jeśli sukno jest stare lub cienkie należy dodać więcej z garnuszka farby, w przeciwnym razie przejdzie. A jeśli sukno jest nowe i grube to jest to niepotrzebne. Wtedy możesz wypełnić kliszę [Druckstock] tą farbą, jeśli będziesz uważał, że czarnej farby jest dosyć. W zimie, kiedy nie chce dobrze wysychać, dodaj do tej farby trochę witioliu cynkowego, wtedy będzie lepiej wysychać.

*Manuskrypt Marciana*⁴, pochodzący z początku XVI w., wymienia między innymi wysychający olej, który służył jako wytrawa do złocenia na szkle. Wszystkie składniki tej wytrawy ucierane były na zimno z olejem, a przed użyciem rozrzedzone były dalszą ilością oleju aż do uzyskania wytrawy o optymalnej konsystencji, dającej się łatwo rozprowadzić pędzlem. Czytamy na ten temat co następuje:

Wytrawa do złocenia na szkle, wypróbowana przez jednego weneckiego mnicha. Weź nie topionego, lecz dokładnie wysuszonego mastyksu jedną uncję, białego lecz nie szarego witioliu jedną uncję, werniksu w ziarenkach [sandaraku?] jedną uncję. Sproszkuj to razem i ucieraj z dobrze oczyszczonym olejem. A jeśli chcesz to uży-

² Wg R. Keller, *Leinöl als Malmittel*, Maltechnik, 1973, 2, s. 84.

³ Kadzidło zwane inaczej *olibanum* jest gumożywicą, otrzymywaną z *Boswelii* Carter-Birdw i *Boswelii bhaudajina*, drzew z rodziny *Burseraceae*, rosnących przede wszystkim w Afryce Wschodniej. Zawiera 56—70% substancji żywicznych, rozpuszczalnych w 96% etanolu, 20—30% gumy rozpuszczalnej w wodzie, 6—8% substancji węglowodanowych trudno rozpuszczalnych w wodzie (basoryna) i 4—7% olejków eterycznych (Z. Brochwicz i B. Soldenhoff, *Gumożywice jako spoiwa malarskie — ich skład, właściwości oraz identyfikacja*, Materiały Zachodniopomorskie, t. 18, Szczecin 1972, s. 587—588).

⁴ R. Keller, op. cit., s. 84—87.

wać, rozcieńcz to zwykłym olejem lnianym, tak aby było płynne, posmaruj na szkłe i wystaw na umiarkowane słońce. A jeśli słońce byłoby za ciepłe, wystaw w cieniu, gdzie ciepło słoneczne działa pośrednio i pozwól tak długo wysychać aż będzie słabo przylegać do palca, wtedy połóż złoto, pozwól wyschnąć, usuń bawełną nadmiar złota kiedy wszystko jest suche. Powerniksuj złoto i pozwól dobrze wyschnąć.

W *Manuskrypcie Marciana* siarczan cynkowy występuje pod nazwą *coperosa*.

W *Traktacie de Mayerne'a*⁵ związek ten występuje pod nazwą *coupe-rose blanche*. O stosowaniu siarczanu cynkowego do przygotowania szybciej schnącego oleju de Mayerne pisze w pięciu rozdziałach.

W rozdziale 27, zatytułowanym *Barwniki nie mające lub też mające bardzo małą cząsteczkę*, autor pisze:

Farby, które nie wysychają, będą wysychać, jeśli dodać do nich miedzianki, białego witriolu lub szkła kryształowego, zmielonego na bardzo drobny proszek lub przepalonego gaszeniem w wodzie chłodnej, wysuszonego i utartego na bardzo drobny proszek. Lak nigdy sam nie wysycha, należy więc dodać do niego miedzianki. Czerń z pestek brzoskwiniowych i z kości słoniowej nie wysycha bez dodatków. Do czerni z sadzy dodajcie na uncję barwnika z orzech białego witriolu. Jeśli do tego wszystkiego dodać wysychającego oleju, farby będą bardzo dobrze wysychać w krótkim czasie.

W rozdziale 33, zatytułowanym *Najlepiej wysychający olej ze wszystkich*, czytamy co następuje:

Recepta. Wyprażcie ile chcecie białego witriolu na rozpalonym do czerwoności piecu, tak aby on, będący sproszkowany i pieniający się, wysechł i rozsypywał się w proszek.

Recepta. Weźcie oleju lnianego 1 funt i przepalonego witriolu 2 uncje. Ogrzewajcie na powolnym ogniu około godziny, cały czas mieszając. Potem zlejcie wasz olej, który nie tak ciemny jak z glejty i wysycha szybko w dwie lub trzy godziny.

Olej makowy — bardzo jasny olej, który w Niderlandach stosują malarze, malujący delikatne prace, które potrzebują jaskrawych farb, jak np. doniczki, wazy i inne. Olej ten sam trudno wysycha, lecz uciera go się ze szkłem weneckim i potem stawia na okres 3—4 tygodni na słońce w butelce, którą należy wytrząsać co 4 dni; kiedy olej będzie się używać, jasny należy zlać, a pozostałość zostawić w szklance.

W rozdziale 101, zatytułowanym *Rozważanie o lakierze*, zawierającym bardzo dużo treści, znajduje się między innymi wzmianka o stosowaniu siarczanu cynkowego, a mianowicie:

...przydatne dla przygotowania lakieru są oleje lniane i orzechowe. Jeśli przygotowuje się je szybciej wysychającymi przy pomocy glejty lub przy pomocy białego witriolu schną i wytrzymują dowolne płyny. Jeśli w tych olejach rozpuści się żywice, lakiery będą piękne i trwałe. W razie braku tych olejów można posłużyć się olejem konopnym, chociaż jest trochę zielonkawy, a w niektórych miejscach jak *Pays de Gatinois* występuje olej zwykły i sykatywowany z białych maków, przygotowany z nasion przez ich wytłaczanie...

⁵ Theodore Turguet de Mayerne, *Pictoria, sculptoria et quae subalternarum artium*, 1620 (patrz E. Berger, *Istorijs razvitijsa tehniki masljanoj živopisi*, Moskva 1961, s. 253, 257, 296—297, 340—341, 415—416).

W rozdziale 186, zatytułowanym *Mały malarz de St. John*, autor przekazuje nam między innymi następującą informację: „Główne sykatywy do mieszania z farbami to: palony alun, biały witriol (*couperose blanche*), umbra, minia i miedzianka”.

W rozdziale 339, zatytułowanym *Rozmowa z flamandzkim malarzem u milorda Newport 16 września 1633 r. [1638?]*, de Mayerne podaje następującą informację:

Bardzo sykatywowany olej. Ugotujcie na żelaznym piecu niezbyt silnie wysuszony lub na połowę wyprażony witriol cynkowy z olejem lnianym, pozwólcie pogotować, przecedźcie i przechowujcie. Na warstwie tego oleju tworzy się twarda błona, lecz pod nią warstwa jest rzadka. To co widziałem, olej ten jest czerwony zbliżony do brązu.

Porównajcie ten sposób przygotowania ze sposobami kapitana Salle na początku tej książki. Malarz powiedział mi, że olej ten wysycha w ciągu 2 godzin i żeby spowodować szybkie wysychanie laku nic lepszego od tego nie ma. Farba staje się bardziej soczysta i wcale nie psuje się. W podobny sposób można dodawać na palecie do wszystkich trudno wysychających barwników.

Czarny chiński lak przygotowuje się ze wspomnianego wyżej oleju lnianego, gotowanego z białym witriolem cynkowym z dodatkiem atramentowych orzeszków. Mieszanina ta silnie czernieje i powinna być nałożona z prawidłami sztuki na czerń z sadzy...

Francisco Pacheco ⁶ — malarz hiszpański — w swoim dziele z 1649 r., zatytułowanym *Arte de la pintura su antiquedad y grandezas*, wśród wielu przepisów podaje również sposób przygotowania oleju schnącego z minią (gotowanie) bądź też przez ucieranie go z witriolem cynkowym. Jest on według niego dobrym środkiem przyspieszającym schnięcie farb olejnych.

Antonio Palomino ⁷ w dziele *El Museo Pictorico*, wydany w 1715 r. podaje, że do białych i niebieskich farb jako środek przyspieszający wysychanie oleju lnianego powinno się dodawać m.in. siarczan cynku (*caparosa o vitriolo*) utarty z olejem.

J. P. Watin ⁸ w książce *Nauka teoretyczno-praktyczna sztuki malarza, poślaczarza i lakiernika*, wydanej w 1854 r., podaje na temat siarczanu cynkowego następującą wzmiankę:

Witryol [siarczan cynku] w ogólności jest to sól mineralna. Są jego trzy gatunki: biały, zielony i błękitny — wszakże do osuszania olejów używa się tylko witryolu białego, którego trzeba wybrać w kawałkach wielkich, białych, twardych, czystych, podobnych do cukru, jakie trzeba suszyć, jeśli są wilgotne, a nie trzeba

⁶ Francisco Pacheco, *Arte dela Pintura, Su antiguedad y grandezas*, Sevilla 1649 (patrz E. Berger, *Istoriya razvitiya...*, s. 212—213).

⁷ Antonio Palomino, *El Museo Pictorico*, wyd. 1., 1715, E. Berger *Istoriya razvitiya...*, s. 213—218).

⁸ Niemieckie wydanie tej książki (*Der Staffiermaler*) ukazało się w 1779 r. w Lipsku (E. Berger, *Quellen für Maltechnik während der Renaissance und deren Folgezeit*, München 1901, s. 78). Wydanie polskie, przetłumaczone z czwartego wydania francuskiego W. Siekierzyński, *Nauka teoretyczno-praktyczna sztuk malarza, poślaczarza i lakiernika*, Wilno 1854, s. 73 i 74.

wdychać wyziewu, który jest duszący, siarkowy w czasie wysuszania. — Dodawać jego z umiarkowaniem, gdyż jego kwasem, jego wilgocią świeża, żółknieje kolor i traci piękność.

W innym miejscu J. P. Watin podaje:

Używając kolorów ciemnych z olejem i rozrabiając ich, na każdy funt koloru wprost dodawać po pół uncji zyberglejt.

Jeśli te kolory są światłe, jako to: biały, perłowy, dodać na każdy funt koloru (rozczyniając to olejem orzechowym lub makowym) trochę witryolu białego, utartego z tymże olejem. Witryol, że nie ma koloru, bo przezroczysty, nie zepsuje tych, z którymi będzie zmieszany.

Cröker⁹, w książce *Der wohlanführende Mahler* z 1753 r., podaje przepis, w którym związki ołowiu i manganu są głównymi środkami przyspieszającymi wysychanie oleju lnianego. W przepisie tym czytamy:

Bierze się dwa funty czystego oleju lnianego, jeden funt złotej gładzi, jedną czwartą funta potłuczonej umbry, jedną czwartą funta białego witiolu, wsyp te składniki do oleju lnianego i gotuj dobrą godzinę na wolnym ogniu. Wtedy przedcedź przez czysty ręcznik do czystej butelki, w ten sposób jest dobry do użycia.

N.N. *The Handmaid*¹⁰, dzieło pochodzące z 1764 r., poleca stosowanie jako środki przyspieszające wysychanie oleju — złotą i srebrną gładź, siarczan cynkowy i cukier ołowiowy.

Dreme¹¹ (1821) zaleca następujący sposób przygotowania oleju lnianego z siarczanem cynkowym: olej lniany ogrzewa się w łaźni wodnej do temperatury 100°C. Związek metalu, każdorazowo sproszkowany, umieszczony w woreczku, zawiesza się w oleju. Autor ten dowodzi, że olej lniany ogrzany z witiolem cynkowym jest najjaśniejszy. W dalszej kolejności zaleca on tak spreparowany olej wystawić na dwa tygodnie na słońce lub umieścić go w ciepłym miejscu, aby w ten sposób osiadły środki suszące.

Wilson Neil¹² w swojej pracy pochodzącej również z początku XIX w. opisuje sposób odbielenia oleju lnianego za pomocą wodnego roztworu siarczanu cynkowego, z którym olej lniany bądź to wytrząsa się na zimno, bądź też gotuje się. Po tym zabiegu olej wystawia się na słońce. Autor ten o sposobie przygotowania oleju lnianego pisze szczegółowo co następuje:

Do 4 pint czystej miękkiej wody dodaje się 2 uncje zagranicznego (niemieckiego) białego witiolu. Wodę ogrzewa się w naczyniu glazurowanym lub miedzianym do momentu, gdy witiol rozpuści się całkowicie. Roztwór wlewa się do szklanej lub fajansowej butelki o pojemności około 3 galonów (=24 pinty) i dodaje się 1 i 1/2 galonu (=12 pint) oleju makowego. Butelkę zamyka się i wytrząsa zawartość przynajmniej 2 godziny. Następnie wylewa się całość do szerokiej miski i pozostawia na osiem dni. Na powierzchni olej jest klarowny i można go zebrać gąbką i chochlą. W szklanej butelce wystawia się go na kilka tygodni na słońce. Olej staje się klarowny i bezbarwny.

⁹ R. Keller, op. cit, s. 86.

¹⁰ J. Hopliński, *Farby i spoiwa malarskie*, Wrocław—Kraków 1959, s. 118—120.

¹¹ R. Keller, op. cit, s. 85.

¹² Ibid.

Drugi przepis tego samego autora, mówiący o gotowaniu oleju, przedstawia się następująco:

Rozpuszcza się 1 uncję białego witrliolu w trzech funtach czystej wody, do tego dodaje się 2 funty oleju makowego lub innego i całość stawia się na ogniu. Gdy woda zostanie odparowana do połowy lub 1/3 pierwotnej objętości, pozostałą zawartość wlewa się do miski fajansowej i pozostawia się, aż olej będzie klarowny. Wówczas oddziela go się od wody i pozostawia na kilka tygodni w spokoju. Po upływie tego czasu jest on czysty i jasny jak woda.

Według R. Keller w obydwóch wyżej wymienionych przepisach chodzi o proces oczyszczania oleju.

Winkler¹³ (1860 r.) podaje następującą informację, dotyczącą przygotowania oleju sykatywowanego: do 25 funtów klarownego oleju lnianego dodaje się 1/2 funta gładzi srebrnej i 1 łut białego sproszkowanego witrliolu. Całość ogrzewa się tak długo, aż na powierzchni powstanie skórka (błonka), znak, że olej wysycha.

Witriol cynkowy, jak pisze R. Keller, podobnie jak grynszpan, glejta, minia i umbra, jest środkiem przyspieszającym wysychanie oleju. Dodaje się go na palecie do tych farb, które źle wysychają.

Zarówno Eastlake¹⁴ jak i Merrifield¹⁵ dowodzą, że Van Eyckowie stosowali witriol cynkowy jako środek sykatywujący olejne spoiwa malarские i że użycie go należy uznać jako jedno z udoskonaleń techniki malarskiej przez tych wielkich malarzy niderlandzkich.

*

* *

Jak wynika z niniejszego przeglądu starych źródeł pisanych, technologia sykatywowania olejnych spoiw malarskich była dość różnorodna. Za dwie podstawowe metody należy uznać sykatywowanie na zimno i na gorąco.

W pierwszej metodzie siarczan cynkowy, prawdopodobnie witriol cynkowy w postaci uwodnionej, a więc jako $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, był ucierany najpierw na zimno z olejem i dopiero po tym wprowadzany był do przygotowanych wcześniej farb olejnych. Tego rodzaju tok postępowania opisuje Pacheco (XVII w.), Palomino (XVII/XVIII) i Watin (poł. XVIII w.). Palomino zaleca, by w ten sposób przygotowaną suszkę stosować do białych i niebieskich farb olejnych, natomiast Watin do farb białych i perłowych.

Nieco inny sposób przygotowania farby olejnej z dodatkiem witrliolu cynkowego zaleca de Mayerne (§ 27). Píše on między innymi, że czerń z sadzy należy utrzyć najpierw z witrlolem, a dopiero po tym zmieszać z olejem.

¹³ Ibid., s. 86.

¹⁴ Ibid., s. 86—87.

¹⁵ Ibid., s. 87.

W *Manuskrypcie Marciana* (XVI w.) poszczególne składniki, w tym i witriol cynkowy, ucierano z olejem również na zimno. Ponieważ kompozycja ta stosowana była jako wytrawa do złocenia na szkło, należy przypuszczać, że ucieranie było długotrwałe i bardzo dokładne, w przeciwnym bowiem razie mogłyby wystąpić bardzo drobne grudki, które w wytrawie pod złocenia są niedopuszczalne. Nawet przy najlepszym utarciu wytrawa taka powinna być przepuszczona przez płótno.

Zupełnie inny sposób podaje autor *Manuskryptu Strassburskiego* (druga poł. XV w.). W rozdz. 71, 77 i 87 zaleca on ucieranie kamienia galicyjskiego (galitzenstein) z farbami olejnymi wcześniej przygotowanymi.

W drugiej metodzie sykatywowania, prowadzonej na gorąco, łączenie siarczanu cynkowego następowało z olejem w trakcie jego ogrzewania w przedziale niskich bądź wysokich temperatur. W tym ostatnim przypadku, kiedy olej doprowadzony był do temperatur 250—280°C, łączenie się cynku z olejem było najbardziej wydajne, tworzyły się bowiem wówczas mydła cynkowe z dużą wydajnością.

Witriol cynkowy — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ był z reguły prażony przed wprowadzeniem go do oleju w celu usunięcia wody krystalizacyjnej. Całkowicie odwodniony, jako ZnSO_4 , mógł być następnie stapiany z olejem w temperaturach powyżej 200°C. Jeśli stapianie przeprowadzano w temperaturach bliskich gotowania oleju, wówczas bezwodny siarczan cynkowy nie powodował pienienia się i przyskania oleju.

W *Manuskrypcie Strassburskim*, w rozdz. 69, autor pisze, że kamień galicyjski, prawdopodobnie bezwodny siarczan cynkowy, występujący w takiej postaci w przyrodzie, dodawany był po ogrzaniu oleju, w trakcie jego stygnięcia, razem z pumeksem i proszkiem z palonych kości.

O łączeniu siarczanu cynkowego z olejem na gorąco pisze również między innymi w swoim traktacie de Mayerne w § 33 i 33g. W jednym przypadku pisze on o użyciu witriolu cynkowego prażonego, w drugim zaś prażonego tylko częściowo.

Z informacji tych można wyciągnąć logiczne wnioski, że temperatura sykatywowania oleju przebiegała w pierwszym przypadku w temperaturze powyżej 200°C i proces ten trwał stosunkowo krótko, w drugim zaś trwał znacznie dłużej i ogrzewanie oleju do temperatury powyżej 200°C było bardzo powolne.

O podobnym sposobie sykatywowania oleju pisze również Dreme (1821), nie podaje on jednak, czy witriol był prażony i w jakim stopniu pozbawiony był wody krystalizacyjnej przed wprowadzeniem go do oleju. Sądząc po niezbyt wysokiej temperaturze ogrzewania oleju (100°C) mógł być to witriol częściowo tylko wyprażony, a być może tylko osuszony z wody higroskopijnej.

Cröker (1753 r.) i Winkler (1860 r.) sykatywują oleje również na gorąco, z tym, że obok witriolu cynkowego wprowadzają inne jeszcze do-

datki sykatywujące, a mianowicie gładź srebrną¹⁶ i umbrę (Cröker), bądź też tylko gładź srebrną (Winkler). Mamy tu więc do czynienia z olejami o podwójnym i potrójnym działaniu środków sykatywujących. Oleje takie, w zależności od ilości tych środków, musiały odpowiednio krócej wysychać — im tych środków w sensie ich różnorodności było więcej, tym oleje takie krócej wysychały.

Istotnym, dość ważnym, zagadnieniem wynikającym z przeglądu materiałów źródłowych, jest sprawa tzw. „oczyszczania” olejów wodnymi roztworami witriolu cynkowego, opisanymi przez Neila (pocz. XIX w.). Autor ten, jak już wyżej podano, proces ten prowadzi zarówno na zimno, jak i na ciepło. Jeśli rzeczywiście miał to być tylko zabieg polegający na „oczyszczeniu” oleju, to należałoby wyjaśnić, na czym ten proces polegał w sensie fizyczno-chemicznym.

Rodzi się dość zasadnicze, naszym zdaniem bardzo istotne pytanie, czy w wyniku tego procesu nie zachodziło przede wszystkim sykatywowanie olejów. Nasze wątpliwości i przypuszczenia powinny być rozstrzygnięte na drodze eksperymentu technologicznego, bowiem hipoteza nasza w sensie teoretycznym, a być może i praktycznym, posiada wiele elementów prawdopodobieństwa.

*
* *

WŁAŚCIWOŚCI SIARCZANU CYNKOWEGO

Siarczan cynkowy o wzorze ZnSO_4 i ciężarze cząsteczkowym 161, 45 jest solą pochodną kwasu siarkowego, występującą w przyrodzie pod nazwą kamienia galicyjskiego¹⁷, spotykanego na ogół rzadko (Hiszpania). Posiada zabarwienie białe. W wodzie w temperaturze 100°C rozpuszcza się w ilości 44,7 g w 100 g wody. Rozpuszczalny jest również w glicerynie, trudno natomiast rozpuszcza się w alkoholu etylowym.

Uwodniony siarczan cynkowy o wzorze $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, zwany jeszcze inaczej białym kamieniem, białym witriolem, witriolem cynkowym, koperwasem cynkowym lub jeszcze niksem, krystalizujący z 7 cząsteczkami wody w postaci kryształów rombów, występuje w przyrodzie jako minerał pod nazwą goslaryt¹⁸. Spotyka go się w postaci nalotów, wykwitów, ziarnistych agregatów, naskorupień i stalaktytów utworzonych przez osobniki włókniste. Jest minerałem kruchym, twardość waha się w granicach od 2,0 do 2,5; ciężar cząsteczkowy wynosi 287,55, a ciężar właściwy

¹⁶ Gładź srebrna jest glectą — PbO . Otrzymywana była w średniowieczu w metalurgii ogniowej jako produkt uboczny przy odsrebrzaniu rud ołowiu. Była świadomie stosowana przede wszystkim jako środek sykatywujący w produkcji szybko schnących pokostów. Jej znaczenie jako barwnika malarskiego było niewielkie.

¹⁷ *Słownik Towaroznawczy*, t. 2, Warszawa 1953, s. 530.

¹⁸ A. Bolewski, *Mineralogia szczegółowa*, Warszawa 1965, s. 349.

1,978. Posiada połysk szklisty lub jedwabisty. Jest bezbarwny lub lekko zabarwiony i przezroczysty. W wodzie w temperaturze 0°C rozpuszcza się w ilości 41,9 g w 100 g wody.

Trudno rozpuszczalny jest w alkoholu, natomiast nie rozpuszcza się w acetonie. Teoretycznie zawiera 28,30% ZnO i 27,84% SO_3 . Może zawierać domieszki kationów dwuwartościowych. Odmiana goslarytu zasobna w Cu nosi nazwę goslaryt miedziowy (kuprogoslaryt) ¹⁹.

Goslaryt jest minerałem wtórnym, tworzącym się pospolicie w strefie utlenienia kruszców Zn. Występuje w wielu kopalniach. Należy do grupy witrioli ²⁰.

Odwodniony siarczan cynkowy otrzymuje się w warunkach laboratoryjnych przez odwodnienie siedmiowodnego siarczanu cynkowego w temperaturze około 200°C . W tej temperaturze może również nastąpić jego częściowy rozpad. W wyższych temperaturach następuje całkowity rozpad na bezwodnik kwasu siarkowego, siarkawego, tlen i czysty tlenek cynku. Ogrzany bardzo silnie z węglem ulega redukcji do cynku metalicznego.

W handlu spotyka się następujące gatunki:

- siarczan cynkowy krystaliczny technicznie czysty,
- siarczan cynkowy odwodniony technicznie czysty,
- siarczan cynkowy krystaliczny techniczny,
- siarczan cynkowy odwodniony techniczny,
- siarczan cynkowy czysty do analizy (cz.d.a.).

Z a s t o s o w a n i e

Siarczan cynkowy jest stosowany do wyrobu litoponu i innych barwników cynkowych (np. żółcień cynkowa — ZnCrO_4), jako bejca w przemyśle farbiarskim, do konserwowania drewna budulcowego, słupów telegraficznych, kopalniaków, tkanin, skór, preparatów zwierzęcych, jako środek przeciw pleśniom drzewnym, do klarowania olejów, do otrzymywania werniksów, do matowania przedmiotów metalowych, do złocenia i brązowania oraz do dezynfekcji (szczególnie silnie działa w stężonych roztworach; w stężonych roztworach ścina białko).

C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

BADANIE OLEJU LNIANEGO GOTOWANEGO Z WITRIOLEM CYNKOWYM

W celu zbadania wpływu witriolu cynkowego $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na szybkość wysychania oleju lnianego przygotowano 7 próbek. Olej ogrzewano w cią-

¹⁹ Ibid. s. 349.

²⁰ K. Maślankiewicz, *Mineralogia szczegółowa*, wyd. 2, Wrocław—Warszawa 1966, s. 189—190; „Grupa witrioli. Do grupy tej należą uwodnione siarczany Mg, Mn, Fe, Zn, Ni, Co, Cu, które określa się nazwą witrioli. Są to minerały zawierające 5 i 7 cząsteczek wody krystalizacyjnej, rzadziej 6”.

gu jednej godziny z witrliem w różnych temperaturach. Przed włożeniem witrliu do oleju ogrzewano go na palniku w temperaturze ok. 100°C w celu usunięcia wody krystalizacyjnej.

Dysponowano następującymi próbkami olejów:

- I — olej ogrzewany z witrliem w temp. 120—130°C,
- II — olej ogrzewany z witrliem w temp. 150—180°C,
- III — olej gotowany z witrliem w temp. 250°C,
- IV — olej ogrzewany w temp. 120—130°C (bez witrliu),
- V — olej ogrzewany w temp. 150—180°C (bez witrliu),
- VI — olej gotowany w temp. 250°C (bez witrliu),
- VII — olej surowy.

Tabela 1

Czas wysychania błon oleju lnianego sykatywowanego siarczanem cynkowym, ogrzewanego bez witrliu i oleju surowego

Nr próbki	Rodzaj oleju	Czas zupełnego wyschnięcia błon olejnych	
		Temp. 15°C	Temp. 23°C
I	olej + ZnSO ₄ 120—130°C	12 dni	96 godz.
II	olej + ZnSO ₄ 150—180°C	10 dni	86 godz.
III	olej + ZnSO ₄ 250°C	7 dni	70 godz.
IV	olej 120—130°C	15 dni	96 godz.
V	olej 150—180°C	13 dni	96 godz.
VI	olej 250°C	13 dni	96 godz.
VII	olej surowy	15 dni	108 godz.

Wszystkie rodzaje olejów, z wyjątkiem III, miały podobną jasną barwę, zbliżoną do oleju surowego. Barwa ich odpowiadała mniej więcej pierwszemu stopniowi skali jodometrycznej²¹. Próbka nr III posiadała barwę ciemniejszą, odpowiadającą drugiemu stopniowi skali jodometrycznej²².

²¹ A. J. Drinberg, *Technologia substancji błonotwórczych*, Warszawa 1953, s. 296 — I stopień skali jodometrycznej — do 130 mg jodu na 1 litr roztworu.

²² Ibid. — II stopień skali jodometrycznej — 290 mg jodu na 1 litr roztworu.

Stwierdzono, że olej z dodatkiem witriolu cynkowego wysycha o wiele szybciej niż olej surowy. Dowodem na to jest obserwacja procesu wysychania 2 błon olejnych, a mianowicie: błony z oleju surowego i błony z oleju sykatywowanego. Proces wysychania zależy oczywiście od temperatury, ale niezależnie od tego różnica jest zawsze widoczna. Czas wysychania błon wykonanych z posiadanych próbek olejów (I—VII) ilustruje tab. 1.

Reasumując, czas wysychania błony sykatywowanej jest w każdym przypadku krótszy niż czas wysychania błony z oleju surowego czy też z oleju gotowanego bez witriolu cynkowego. Maksymalne przyspieszenie wysychania nastąpiło w próbce nr III, a więc w oleju gotowanym z ZnSO_4 w temperaturze 250°C .

Wyżej opisane próbki poddano następującym badaniom: oznaczono barwę, gęstość, liczbę jodową, liczbę kwasową, liczbę zmydlania, liczbę tlenową. Uzyskane wyniki ilustruje tab. 2.

Tabela 2

Wartości charakterystyczne oleju lnianego sykatywowanego siarczanem cynkowym, ogrzewanego bez witriolu i oleju surowego

Nr próbki	Rodzaj oleju	Barwa	Gęstość (20°C)	LJ	LK	LZ	LT
I	olej + ZnSO_4 $120-130^\circ\text{C}$	I stop. skali jodometrycz.	0,932	185	0,26	213,9	12,6%
II	olej + ZnSO_4 $150-180^\circ\text{C}$	„	0,934	176	0,25	197,8	26,5%
III	olej + ZnSO_4 250°C	II stop. skali jodometrycz.	0,939	175,5	0,72	207,6	19,2%
IV	olej $120-130^\circ\text{C}$	I stop. skali jodometrycz.	0,934	188,5	0,24	192,2	18,2%
V	olej $150-180^\circ\text{C}$	„	0,936	176,5	0,21	200,6	17,9%
VI	olej 250°C	„	0,946	164,5	0,16	185,2	13,3%
VII	olej surowy	„	0,933	185,5	0,21	196,4	12%

Przeprowadzono również reakcje na identyfikację jonu Zn^{2+} w wyschniętych błonach olejnych. Dokonano tego dwiema metodami — mikrokrystaloskopową i spektrograficzną. W celu przeprowadzenia analizy mikrokrystaloskopowej błonę olejną spalono, popiół rozpuszczono w 2 n HCl. Następnie kwas solny odparowano, dodano kroplę 2 n kwasu octowego oraz kroplę roztworu rodanortęcianu amonowego. Otrzymano charakterystyczne kryształy rodanortęcianu cynku w postaci dendrytów. Obecność jonu cynkowego w spalonej błonie olejnej potwierdziły również badania spektrograficzne, przeprowadzone w Instytucie Chemii.

Oznaczanie gęstości oleju

Gęstość oleju oznaczano za pomocą piknometru. Metoda ta polega na tym, że do piknometru o dokładnie zbadanej pojemności wlewa się badany olej i waży. Odejmując od tej wartości wagę pustego piknometru uzyskuje się ciężar oleju, który podzielony przez objętość daje nam gęstość. Badanie gęstości olejów przeprowadzono za pomocą piknometru o pojemności 50 ml, w temperaturze 20°C.

Oznaczanie liczby tlenowej

Liczbą tlenową pozorną nazywamy stosunek maksymalnego przyrostu ciężaru oleju (błony) w czasie procesu schnięcia do ciężaru pierwotnego oleju (błony) wyrażonego w procentach.

$$LT = \frac{a_{max} - a_0}{a_0} \cdot 100$$

a_{max} — waga maksymalna powłoki olejowej,

a_0 — ciężar początkowy.

Oznaczenie przeprowadzamy w sposób następujący. Na suche odtłuszczone szkło przedmiotowe наносimy trzy krople oleju, rozprowadzając wzdłuż i wszerz płytki. Tak przygotowaną płytkę ważymy i odstawiamy w suche, wolne od kurzu, miejsce. Co kilka dni ważymy płytkę, stwierdzając najpierw przyrost ciężaru błony, który po pewnym czasie osiąga maximum, następnie ciężar się zmniejsza, jest on jednak wyraźnie wyższy od początkowego. Mając początkowy ciężar błony olejnej oraz uzyskując w sposób opisany wyżej ciężar maksymalny możemy obliczyć LT.

Oznaczanie liczby kwasowej

Liczbą kwasową (zobojętniania) nazywamy ilość miligramów wodorotlenku potasowego potrzebną do zobojętnienia wolnych kwasów tłuszczowych zawartych w jednym gramie badanego oleju.

Oznaczenie przeprowadzamy następująco:

W kolbie stożkowej odważamy 12 g badanego oleju, próbkę rozpuszczamy w 50 ml rozpuszczalnika, alkohol etylowy — benzen (1 : 2), następnie miareczkujemy 0,1 n KOH wobec fenoloftaleiny (do wystąpienia lekko różowego zabarwienia). Celem wprowadzenia poprawki na kwasowość miareczkujemy oddzielnie sam rozpuszczalnik (próba ślepa).

Liczbę kwasową obliczamy ze wzoru:

$$LK = \frac{5,611 \cdot (a - b) \cdot x}{c}$$

- a — ilość ml 0,1 n KOH zużyta do zmiareczkowania oleju,
 b — ilość ml 0,1 n KOH zużyta do zmiareczkowania próby ślepej,
 c — ciężar badanego oleju,
 x — normalność zasady potasowej.

Oznaczanie liczby jodowej

Liczbą jodową nazywamy ilość gramów jodu, jaka może przyłączyć się do 100 gramów badanego oleju.

W celu wyznaczenia liczby jodowej odważamy w naczynku 0,1—0,15 g badanego oleju, wkładamy do ciemnej butelki i wprowadzamy 10 ml CCl_4 i 25 ml odczynnika Kaufmana. W ten sam sposób przygotowujemy próbę „ślepa” (bez oleju). Po wymieszaniu zawartości butelek odstawiamy je na jedną godzinę do szafki, po tym okresie dodajemy do butelek po 15 ml 10% KJ. Po wymieszaniu zawartość przelewamy do kolby stożkowej i miareczkujemy nadmiar jodu 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (wobec skrobi).

Liczbę jodową obliczamy ze wzoru:

$$LJ = \frac{1,269 \cdot (a - b)}{c}$$

- a — ilość ml tiosiarczanu zużyta na zmiareczkowanie próby ślepej,
 b — ilość ml tiosiarczanu zużyta na zmiareczkowanie próby badanej,
 c — ciężar oleju.

Oznaczanie liczby zmydlenia

Liczbą zmydlenia nazywamy ilość miligramów wodorotlenku potasowego potrzebną do zobojętnienia wolnych i związanych kwasów tłuszczowych występujących w 1 gramie badanego oleju.

W kolbie odważamy ok. 2 g oleju, dodajemy 25 ml 0,5 n alkoholowego roztworu KOH i ogrzewamy pod chłodnicą powietrzną, zwrotną. Równolegle przygotowujemy próbę ślepa. Ogrzewanie przeprowadzamy na łaźni wodnej przez 30 minut. Następnie roztwory miareczkujemy 0,5 n HCl wobec fenoloftaleiny.

Liczbę zmydlenia obliczamy ze wzoru:

$$LZ = \frac{28,055 \cdot (a - b)}{c}$$

- a — ilość ml 0,5 n HCl zużyta do zmiareczkowania próby ślepej,
 b — ilość ml 0,5 n HCl zużyta do zmiareczkowania oleju,
 c — ciężar oleju.

OCZYSZCZANIE OLEJU NA ZIMNO I GORĄCO Z WODNYM ROZTWOREM SIARCZANU CYNKOWEGO

Opierając się na pracy Neila²³ przygotowano następujące próbki oleju:

Próbka nr 1 — wzięto 20 ml wody, dodano 25 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i rozpuszczono na gorąco. Po ostudzeniu dodano 60 ml oleju i wytrząsano 2 godziny.

Próbka nr 2 — roztwór przygotowany w sposób opisany powyżej pozostawiono do następnego dnia w celu jego rozwarstwienia. Następnie oddzielono wierzchnią warstwę oleju.

Próbka nr 3 — wzięto 51 ml wody i 1,5 g witriolu, rozpuszczono, dodano 34 ml oleju. Roztwór ogrzewano, odparowując wodę do ok. 1/3 obj.

Próbka nr 4 — roztwór przygotowany w sposób opisany powyżej i pozostawiono do następnego dnia. Po rozwarstwieniu się oddzielono górną warstwę oleju.

Próbka nr 5 — surowy olej.

Próbki oleju przygotowane w przedstawiony wyżej sposób naniesiono na szkiełka przedmiotowe w celu obserwacji czasu ich wysychania. Obserwacje te powtarzano trzykrotnie. Za każdym razem stwierdzono brak zasadniczej różnicy w czasie wysychania poszczególnych próbek. Dwukrotnie czas ten wynosił 12—14 dni (dłuższy przy grubszej warstwie oleju), a za trzecim razem, gdy temperatura otoczenia była średnio o 3—4°C wyższa niż przy poprzednich pomiarach, czas wysychania wynosił 8—10 dni.

Ani razu nie stwierdzono więc faktu szybszego wysychania błon olejnych, przygotowanych jak opisano to wyżej (próbki 1—4), w stosunku do oleju surowego (próbka 5). Przygotowanie oleju w taki sposób miało więc na celu widocznie jedynie jego oczyszczenie, a nie sykatywowanie. Natomiast dla sporządzenia oleju mającego właściwość szybszego wysychania w stosunku do oleju surowego, należy go gotować z witriolem w postaci stałej, a nie ogrzewać z wodnym roztworem siarczanu cynkowego.

Ważenie błon olejnych (próbki 1—5) podczas procesu wysychania pozwoliło obliczyć pozorną liczbę tlenową. Uzyskane wyniki nie doprowadziły jednakże do wyciągnięcia jakichś zasadniczych wniosków, gdyż obliczone wartości liczby tlenowej znacznie się różniły między sobą (tab. 3). Nie stwierdzono jakiegokolwiek prawidłowości w uzyskanych wynikach. Być może zostało to spowodowane zbyt dużymi różnicami w ciężarze początkowym poszczególnych błon olejnych, nierównomiernym naniesieniem, pochłanianiem kurzu z otoczenia itd.

Powyższe wartości LT nie są miarodajne również ze względu na możliwość występowania wody w błonach, która wyparowując zmienia ich ciężar niezależnie od procesu wysychania samego oleju (zaobserwowano przypadki, kiedy ciężar błony olejnej w trakcie wysychania zamiast się zwiększać — malał).

²³ R. Keller, op. cit., s. 85.

Tabela 3

Wartości liczby tlenowej błon, uzyskanych z olejów ogrzewanych z wodnymi roztworami wiotriolu cynkowego (wg Neila)

Nr próbki	Wartość liczby tlenowej (‰)
1'	7,1
1''	5,3
2'	24,5
2''	8,5
3'	5,5
3''	14,7
4'	12,5
4''	14,5
5'	16,8
5''	6,6

WNIOSKI

Badania olejów sykatywowanych wiotriolem cynkowym, według starych przepisów, wykazały ponad wszelką wątpliwość, że wysychają one znacznie szybciej niż surowy olej lniany. Dotyczy to szczególnie oleju lnianego gotowanego w ciągu 1 godziny z bezwodnym siarczanem cynkowym. Istotną zaletą tych olejów, w porównaniu z olejami sykatywowanymi związkami ołowiu, jest ich znacznie jaśniejsza barwa niż tych ostatnich, mogły więc one być częściej stosowane w malarstwie artystycznym niż oleje gotowane z minią lub glejtą.

Co prawda związki ołowiu — tlenki i wodorotlenki — dają z wolnymi kwasami tłuszczowymi mydła nie hydrolizujące w środowisku wodnym i błony bardziej odporne na wpływy atmosferyczne, jednak wydaje się, że w malarstwie artystycznym nie miało to tak wielkiego znaczenia. Ta cecha olejów sykatywowanych minią i glejtą mogła być szczególnie wykorzystywana w produkcji wytraw do pozłacania, do malowania w sensie ochronnym przedmiotów metalowych, drewnianych i innych oraz ewentualnie do podmalowań w malarstwie artystycznym. Oleje sykatywowane związkami ołowiu są znacznie ciemniejsze, szczególnie gotowane, stąd prawdopodobnie unikano ich w opracowaniach jasnych partii malarskich. Wszystko przemawia za tym, że olej lniany sykatywowany wiotriolem cynkowym mógł mieć w malarstwie artystycznym szersze zastosowanie niż olej przygotowany z minią lub glejtą. Hipotezę tę potwierdzić powinny prowadzone na szeroką skalę badania obecności wiotriolu cynkowego

w warstwach malarskich obrazów pochodzących z XV—XVIII w. Badania takie, posiadające charakter statystyczny, mogą dostarczyć wiele ciekawego materiału dla historii technik malarskich. Ostatnio rozpoczęto tego rodzaju badania w Zakładzie Technologii i Technik Sztuk Plastycznych. Pierwszym obrazem, w którym za pomocą analizy spektralnej stwierdzono cynk, jest obraz z drugiej poł. XVII w., nieznanego autora, przedstawiający portret Franciszka Łodzińskiego.

Badania zawarte w niniejszej pracy wyjaśniły ostatecznie, że olej lniany traktowany wodnymi roztworami witriolu cynkowego nie zyskuje żadnych właściwości charakterystycznych dla olejów sykatywowanych związkami ołowiu lub cynku w środowisku niewodnym. Można więc z dużą pewnością przyjąć, że wodne roztwory siarczanu cynkowego mogły być stosowane do oczyszczania olejów świeżo tłoczonych, tym bardziej, że stężone roztwory tego związku ścinają białko.

Badania nad wpływem innych związków, przede wszystkim o charakterze tlenków i wodorotlenków, na wysychanie błon olejnych będą kontynuowane. Mamy tu na myśli wapno palone, kości prażone w różnych przedziałach temperatur, szkło ołowiowe (weneckie), szkło kobaltowe (smalta) itd. Wyniki tych badań pozwolą ustalić w sposób obiektywny właściwości dawniej stosowanych olejów, jak również mogą być wykorzystane współcześnie zarówno w malarstwie, jak i w konserwacji dzieł sztuki.

Zbigniew Brochwicz, Irena Wiśniewska

DIE EIGENSCHAFTEN DES ZINKVITRIOLS
ALS SIKKATIVMITTELS DER ÖLBINDER
IM LICHT ALTER TRAKTATE UND EIGENER FORSCHUNGEN

(Zusammenfassung)

Der erste Teil des Artikels stellt eine Übersicht der alten Quellen dar, die der Anwendung des Zinkvitriols zur Sikkatisierung der Gemäldeölbinder gewidmet worden sind. Erwähnt sind dort Zinkvitriol als unentbehrlicher Bestandteil bei der Zubereitung von Ölfarben, schnell trocknender Öle, beim Beizen nach Vergoldung u.s.w.

Aufgrund des gesammelten Materials kann festgestellt werden, daß Zinkvitriol seit dem XV. Jh. ein ziemlich allgemein gebrauchtes Sikkativmittel war. Die Technologie der Zubereitung der Anstrichölbinder verlief verschiedenartig. Die allgemein angewendeten Methoden können im Grunde genommen in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich in kalte und heiße Sikkativisierung.

Im weiteren Teil des Artikels werden die Eigenschaften des Zinksulfats erörtert. Im experimentalen Teil wird dagegen die Zubereitung von 6 Ölproben geschildert, die samt einer Rohölprobe die Grundlage der Forschungen gebildet haben. Darauf wurde der Trocknungsprozeß von zwei Ölfilmen verglichen, nämlich aus Rohöl und mittels Zinkvitriol sikkativisiertem Öl sowie der Verlauf der Ölun-

tersuchung beschrieben: Bestimmung der Farbe, der Dichte, der Jod-, Säure-, Verseifungs-, Sauerstoffzahl, Reaktion auf die Identifizierung des Ions Zn^{+2} .

Die Grundlage für die nächste Untersuchungsetappe bildete das Werk von Neil, in dem er u.a. die Reinigungsmethode des Öls mittels Zinkvitriol beschreibt. Anhand der vom Autor festgelegten Rezeptur wurden 4 Ölproben und zum Vergleich 1 Rohölprobe zubereitet. Die Proben wurden auf Glas aufgetragen und man beobachtete folglich die Trocknungszeit. Berechnet wurde auch die Sauerstoffzahl für einzelne Ölfilme.

Die Analyse der Trocknungszeit und der erhaltenen LI-Werte erlaubte den Schluß zu ziehen, daß die Ölzubereitung auf diese Art seine Reinigung und nicht Sikkativisierung zum Zweck hatte.

Der Schlußteil enthält Schlußfolgerungen.

Man stellte aufgrund der durchgeführten Untersuchungen fest, daß das mittels Zinkvitriol nach alter Rezeptur sikkativisierte Öl bedeutend schneller trocknet, als das rohe Leinöl.

Das kommt besonders beim 1-stündigen Kochen des Öls mit wasserfreiem Zinksulfat zum Vorschein.

Auf diese Weise betonte man die Vorteile der mittels Vitriol sikkativisierten Öle im Vergleich zu Ölen, die mittels Bleuverbindungen sikkativisiert sind und wies auf ihre breitere Anwendung hin. Man zog auch Schlüsse in Bezug auf Öle, die mit wässerigen Lösungen des Zinkvitriols behandelt worden sind — gedeutet wurde das Fehlen an Eigenschaften, die für die mittels Blei- oder Zinkverbindungen im nichtwässerigen Medium sikkativisierten Öle charakteristisch sind.