

# Jerzy Kehl

---

## Usuwanie grynszpanu z papieru

---

Ochrona Zabytków 34/1-2 (132-133), 98-99

---

1981

Artykuł został zdigitalizowany i 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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

cyjną. Pozwoliło to uzyskać zróżnicowany obraz termiczny, zależnie od stopnia uszczelnienia powierzchni środkiem wzmacniającym. Dalszym etapem badań będzie sprawdzenie tych samych efektów na próbkach wzmocnionych strukturalnie.

Bardzo ciekawe i użyteczne są wyniki badania warstw malarskich pod pobiałami. Kamera termowizyjna umożliwiła wyodrębnienie obszarów barwnych na podstawie zróżnicowania temperatury zależnie od rodzaju pigmentu użytego przy sporządzaniu farby.

Podkreślić trzeba, że badane próbki zostały specjalnie spreparowane, tak że każda z nich była modelem obrazującym skutki jednego wybranego zjawiska spośród wielu czynników występujących i nakładających się w warunkach naturalnych. W wypadku obiektu nie znanego powstaje problem opracowania takiego systemu interpre-

tacji termogramów, który pozwoliłby na jednoznaczne określenie występujących czynników. W wypadku braku pewności cenne będzie postawienie hipotezy, którą następnie można potwierdzić innymi metodami konserwatorskimi.

Wydaje się, że metoda termowizyjna służyć może z powodzeniem jako szybka metoda wstępnej oceny stanu zachowania obiektu, a także, jak to wykazały badania próbek odsalanych i nasycanych Paraloidem, jako środek kontroli przeprowadzanych zabiegów konserwatorskich. Planowane jest prowadzenie dalszych badań, zarówno na próbkach, z dążeniem do ilościowego opisu badanych zjawisk, jak i na obiektach *in situ*.

mgr Ewa Derkowska  
Laboratorium Naukowo-Badawcze  
Konserwacji Kamienia i Szkła  
PP PKZ — Oddział w Toruniu

## THE COMPARISON OF STONE SAMPLES BY MEANS OF THE THERMOVISUAL METHOD

A research method known as thermovision finds a broad application in many fields of science and technology. Its main advantage is the possibility to make a quick, remote and non-touching measurement of parameters and to present results in form of thermogram.

The object of this work was to check the usefulness of the method in conservation works and in the first place, to evaluate the condition of historic stone objects. A thermovisual camera might become an instrument for a quick preliminary evaluation of the condition of large structures such as walls, elevations, or vaultings without a need to put up scaffolding and without, which is very important, sample-taking.

The first stage was to carry out investigations on specially prepared samples. They were prepared in such a way that each of them represented a model of one phenomenon chosen out of a number of the factors occurring and overlapping with regard to objects *in situ*. This made easier the interpretation of thermograms obtained.

The samples had the form of plates from 20 cm to 42 cm in length, 20 cm wide and 4—5 cm thick. The material was limestone from „Pińczów” beds and sandstone from „Nietulisko” beds. The studies were carried out by means of a Swedish thermovisual camera (Aga 680). The camera was studied to see its possibility to examine moistness, the presence of salt in stone, homogeneity of the satura-

tion with a reinforcing agent and to find out the coming-off of the plaster and painting layers under whites.

A number of normal black and white, colour isothermic, profile and relief thermograms were received.

In all cases one could notice differences in the temperature field between examined and standard samples (dry, non-salty, non-reinforced). Apart from the examination of moistness, where there is a natural difference of temperatures between dry and wet stone, it was necessary to force the flow of heat by either heating samples in a dryer or by cooling their surfaces through rapid evaporation of extraction naphtha. Salty and superficially reinforced samples proved warmer than standard samples, which is because of a change in the tightness of stone.

Samples taken to examine the coming-off of the plaster were observed during the cooling. Disjointed fragments cool down much quicker than places well adhering to the stone mass, which can be seen on recorded pictures.

Moreover, the thermovisual method made it possible to single out white-covered colour painting layers. Colour zones are much more cooler than the white ones.

The studies made and results obtained can be recognized as positive. It may be supposed that the thermovisual method shall become, next to other harmless methods, a new useful tool in the evaluation of historic properties of stone objects.

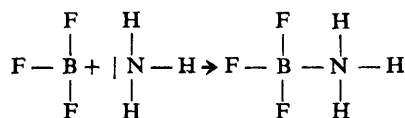
JERZY KEHL

## USUWANIE GRYSZPANU Z PAPIERU

Na dawnych mapach występują brunatnozielone plamy, powodujące rozpad i kruszenie się papieru. Są to pozostałości po zielonych barwach malowanych grynszpanem. Procesu rozpadu niestety cofnąć nie można. Można jedynie usunąć związki miedzi, często już tylko wzmocnić i zdublować szczątki papieru oraz położyć nowy kolor. Usuwanie grynszpanu, a może raczej produktów jego reakcji z celulozą, ze względu na trudną rozpuszczalność tych związków jest zadaniem niezmiernie trudnym. Dotychczasowe próby kończyły się niepowodzeniem. Wydaje się godna rozważenia likwidacja takich plam za pomocą związków kompleksowych.

Związki kompleksowe. Związki te, zwane również koordynacyjnymi lub zespolonymi, tworzą się — mówiąc najbardziej obrazowo — przez przesunięcie wolnej pary elektronowej występującej na atomie centralnym jednego związku do luki elektronowej (niepełnego oktetu)

występującej na atomie centralnym drugiego związku. Przykładem może być reakcja amoniaku z cząsteczką fluorku boru:



(kreska symbolizuje wolną parę elektronową).

Tworzące się wiązanie koordynacyjne różni się od zwykłego wiązania kowalentnego tym, że oba wiążące elektrony pochodzą od jednego atomu. Atom ten określany jest jako atom donorowy, a atom przyjmujący elektrony, w przykładzie atom boru, nazywa się atomem akceptorowym.

Najbardziej znane przykłady donorów elektronów to: obojętne cząsteczki pierwiastków należących do grup VB, VIB, VIIB, np.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NR}_3$ ,  $\text{OH}_2$ ,  $\text{OR}_2$ ,  $\text{SR}_2$ ,  $\text{PF}_3$ ; aniony

pierwiastków należących do grup VB, VIB, VIIB, np.  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , oraz różne inne proste cząsteczki albo jony jak  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ .

Do typowych akceptorów elektronów zalicza się: obojętne cząsteczki pierwiastków grupy III, np.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  i jony pierwiastków przejściowych, np.  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Pt}^{+4}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$ .

Cząsteczki takie, jak fluorek boru albo chlorek glinu, mogą przyjąć tylko jedną parę elektronów, ale jony metali przejściowych mogą przyłączyć kilka grup o charakterze donorów. Liczba grup skoordynowanych nosi nazwę liczby koordynacyjnej.

Niezmiernie dużą rolę w chemii związków kompleksowych odgrywają związki tzw. chelatowe. Powstają one wtedy, gdy akceptor tworzy wiązania nie z kilkoma cząsteczkami, lecz z jedną, mającą kilka, najczęściej dwa atomy posiadające wolne elektrony. Związki takie mają budowę pierścieni. Będą one odgrywały podstawową rolę w niniejszej pracy.

**Związki miedzi.** Miedź metaliczna stosunkowo łatwo tworzy różne sole. W związkach występuje pod postacią miedzi jedno- i dwuwartościowej. Haloidkowe sole  $\text{Cu}^+$  są trudno rozpuszczalne, zaś sole miedzi  $\text{Cu}^{+2}$  rozpuszczają się w wodzie dobrze.  $\text{Cu}^{+2}$  tworzy liczne kompleksy z amoniakiem, hydrokso kwasami organicznymi, EDTA. Uwodnione związki miedzi są również związkami kompleksowymi<sup>1</sup>.

Szczegółowe omawianie związków kompleksowych miedzi wybiega poza ramy niniejszego opracowania. Należy jednak wymienić te ligandy, które tworzą z nią chelaty rozpuszczalne i mogą być brane pod uwagę przy usuwaniu plam powstałych z barwnych związków miedzi. Klasyfikację tych związków przeprowadził już w 1973 r. H. Diehl<sup>2</sup>. Są to:

- kwasy  $\alpha$ -hydroksykarboksylowe lub ich sole (glikolany, salicylany),
- $\alpha$ -hydroksyoksymy,
- kwasy  $\alpha$ -aminokarboksylowe,
- aminoalkohole i aminofenole,
- glioksymy.

Kilkanaście takich związków wymieniają również J. Minczewski i Z. Marczenko<sup>3</sup>. Są to acetyloaceton, benzoilofenylohydroksyloamina,  $\alpha$ -benzoinooksym, kwas chinaldynowy, dwufenylokarbazon, dwuetylodwutiokarbaminian sodowy, dwufenylokarbazon, dwumetyloglioksym, dwupirydyna, hydroksychinolina, salicyloaldoksym, tenoilotrójfluoroaceton, wersenian dwusodowy.

Wszystkie te związki po reakcji z miedzią mogą być ekstrahowane rozpuszczalnikami organicznymi.

**Usuwanie plam ze związków miedzi (grynszpanu).** W badaniach posłużono się:

1) 5-procentowymi roztworami miedzi: grynszpanu, siarczanu miedziowego, azotanu miedziowego i octanu miedziowego;

<sup>1</sup> M. A. Hepworth, K. H. Jack, R. S. Nyholm, „Nature”, 171, 1957.

<sup>2</sup> H. Diehl, „Chem. Revs.”, 21, 1937.

<sup>3</sup> J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna*, PWN, Warszawa 1965.

2) papierem czerpanym z Jeziornej, pomalowanym farbą przygotowaną z grynszpanu w gumie arabskiej; po pomalowaniu papier poddawano starzeniu przez 72 godziny w temp. 105°C (wartość pH tak przygotowanego papieru = 6,3);

3) mapą z oryginalnymi wymalowaniami grynszpanem; w miejscach tych papier wykruszył się (plamy miały pH = 5,3);

4) roztworami ligandów, tworzącymi z solami miedzi rozpuszczalne w wodzie chelaty:

- 5-procentowym wodnym roztworem amoniaku,
- 1-procentowym wodnym roztworem soli dwusodowej EDTA,

- 1-procentowym wodnym roztworem kwasu sulfosalicylowego,

- 1-procentowym wodnym roztworem sulfosalicynianu sodowego,

- 1-procentowym wodnym roztworem acetyloacetonu.

Do roztworów soli miedzi dodawano roztwory ligandów i obserwowano zachodzące zmiany. Po dodaniu roztworów soli dwusodowej EDTA i acetyloacetonu następowała zmiana barwy roztworów, podobnie po dodaniu roztworu amoniaku. Roztwór sulfosalicynianu sodowego nie powodował żadnych zmian, natomiast roztwór kwasu sulfosalicylowego powodował odbarwienie się roztworów. Fakty te świadczą o zachodzących reakcjach: tworzeniu się barwnych lub w ostatnim wypadku kwasu sulfosalicylowego — bezbarwnego kompleksu.

Przygotowany do badań papier z Jeziornej i fragmenty mapy z wymalowaniami grynszpanem zanurzono w roztworach ligandów. Po 7 godzinach kąpieli pod wpływem roztworu kwasu sulfosalicylowego i roztworu amoniaku następowało całkowite odbarwienie papieru. Gorsze wyniki otrzymano z pozostałymi związkami, odbarwienie nie zachodziło całkowicie. Podobne wyniki otrzymano nie na drodze kąpieli, lecz tamponowania.

Odbarwione fragmenty mapy płukano dokładnie i badano pH, które wzrosło z wartości 5,3 przed kąpielą do wartości 6,1.

Wykonano oznaczenia bezwzględnej oporu przedarcia dla papieru Whatman 4, przed i po 12 godzinach kąpieli w 1-procentowym roztworze soli dwusodowej EDTA i 1-procentowym roztworze kwasu sulfosalicylowego. Otrzymano następujące wyniki:

	przed kąpielą	EDTA	kwas sulfosalicylowy
podłużny	89	84	82
poprzeczny	112	104	99

Wartości spadku wytrzymałości nie są większe niż dla normalnych kąpieli bielących i usuwanie grynszpanu ze starych map może być z powodzeniem przeprowadzane za pomocą tych dwóch roztworów, chociaż dla soli dwusodowej EDTA otrzymuje się wyniki gorsze. Roztworu amoniaku, pomimo że daje pozytywne wyniki, nie zaleca się, ponieważ jest kłopotliwy w użyciu.

dr Jerzy Kehl  
Laboratorium Naukowo-Badawcze  
PP PKZ — Oddział w Warszawie

## THE REMOVAL OF VERDIGRIS FROM PAPER

On old maps in verdigris painted places there occur now crumbling and falling-off stains difficult to remove with usual agents. Some ligands, forming soluble chelates in combination with copper, were examined.

The examinations made allowed us to choose the bath in 1% water solution of sulfosalicylic acid or 1% solution of disodium EDTA salt to remove the stains.