



Dzisiaj, w dobie używania jeśli nie komputerów, to chociaż długopisów, mówienie o atramentach, a tym bardziej ich używanie, jest czymś prawie abstrakcyjnym. Ot, bezwartościowy relikwyt dawnych czasów niemający obecnie zastosowania.

Ale przecież są wyjątki. Atrament jest dziś używany w prestiżowych okolicznościach. Prezydent podpisuje nominację premierowi albo ministrom. Kamery telewizyjne i fotoreporterzy śledzą każdy ruch ręki głowy państwa. A ten wiecznym piórem podpisuje np. akt nominacji lub międzynarodową umowę. Prezydent wręcza potem taki dokument, czasem razem z wiecznym

Od galasy do inkaustu

Stefan Sękowski



1 Wieczne pióro

piórem. Kiedy indziej takie pióro wystawiane jest na aukcji, z której dochód zasila jakiś charytatywny cel.

Żeby takie używane przez VIP-a wieczne pióro pisało, musi być napełnione odpowiednim atramentem. Takim atramentem stosowanym przez bardzo niewielką część społeczeństwa zajmować się nie będziemy. Również nie miałyby sensu opisywanie wyrobu atramentów zwykłych, które kiedyś, gdzieś do połowy XX wieku były używane w szkołach, domach, urzędach. Dziś zastąpiły je długopisy. Ich niska cena nie zachęca do samodzielnego wytwarzania stosowanych w nich tuszy.

A jednak w ankiecie rozpisanej przez nasze piśmo jeden z czytelników zadał pytanie o atramenty i galasy. I miał rację, to jest właściwy temat dla współczesnego młodego chemika. Bo gdyby nie galasy, nie byłoby przodka atramentu – inkaustu. A warto się dowiedzieć, że inkaust jest tak trwały, iż pisane nim księgi przetrwały bez wyblaknięcia dziesiątki wieków.

Właśnie dziś zajmiemy się inkaustem, bo tak się dobrze składa, że w listopadzie spadają liście z drzew, a więc i z dębów, a na nich często znajdują się interesujące nas galasy, potocznie nazywane galasówkami. W zależności od pory roku zmienia się ich wielkość i barwa. Początkowo są małe i zielone, później wyraźnie rosną, lecz barwa się nie zmienia. Dopiero jesienią, gdy liście zaczynają schnąć, kuleczki jakby bieleją, lekko żółkną, a nawet pojawiają się na nich czasem czerwone rumieńce.

Naciśnięte nogą albo ściśnięte palcami galasówek pękają. Ich przełom przypomina jabłko. Przy pękaniu pojawia się sok. Jednak nie radzimy próbować tych minijabłuszek ani ich soku. Nie zawierają co prawda piorunującej trucizny z rodzaju kurary czy cyjanku, ale smak mają bardzo niemiły, ostry, piekący.

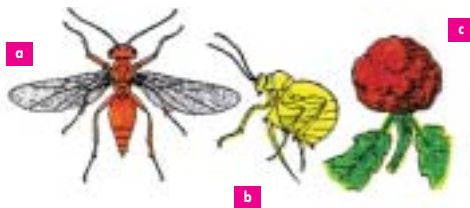
CZYM WŁAŚCIWIE SĄ GALASÓWKI I SKĄD SIĘ BIORĄ?

Otóż te kuliste narośla powstają na liściach dębowych na ich spodniej stronie, po nakłuciu liścia i złożeniu jajek przez owada zwanego galasówką albo dębianką. Tak więc prawidłowa nazwa brzmi: galasy. (Jest to rzeczonik rodzaju męskiego, a więc liczba pojedyncza – ten galas). Potocznie często nazywane są te kuleczki dębiankami lub galasówkami.

Tworzenie się galasów wywołane jest nienormalnym rozwojem tkanek roślinnych. Jest on zapoczątkowany wydzielinami rozwijającej się larwy.

Jeśli zerwiemy liść z jeszcze zielonym galasem z drzewa i narosł pokroimy, to znajdziemy w niej larwę galasówki – dębianki. Za to na narosłach na opadłych już liściach łatwo zauważyć jeden albo dwa otworki. To właśnie takim otworkiem galasówka opuszczała swoje chlebowadwce.

Pora przejść do składu chemicznego. Galasy zawierają kilka barwników. Są to pochodne taniny – skomplikowane związki zwane glikozydami. Wyodrębnienie z soku galasów samej taniny nie jest sprawą prostą, ponieważ towarzyszą jej różne inne substancje o podobnych właściwościach fizykochemicznych.

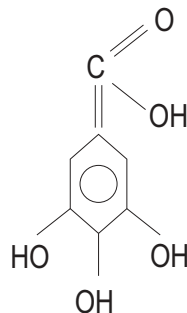


2 Owad galasówka, która składa jajka na dolnej stronie liścia dębu

- owad dorosły
- larwa
- liść dębu z galasem

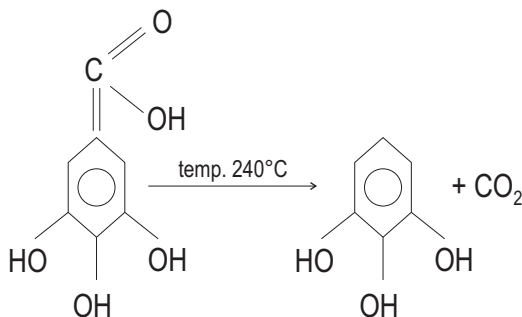
KWAS GALUSOWY I TANINA

Wśród produktów hydrolyzy taniny zawartej w galasach otrzymuje się kwas trójhydroksybenzoesowy, którego potoczna nazwa, właśnie od miejsca odkrycia brzmi: galusowy.



Tylko w listopadzie masz okazję wyprodukować najprawdziwszy inkaust i atrament sympatyczny.

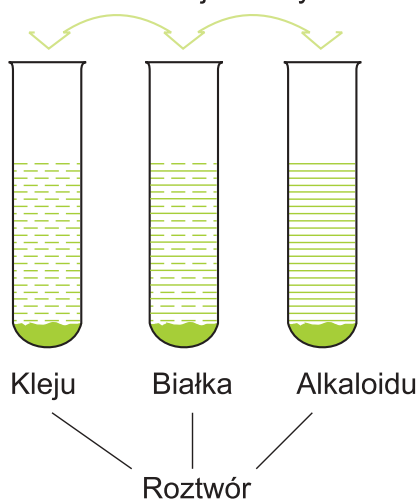
Nasz nowy znajomy jest trudno rozpuszczalny w wodzie – zaledwie 0,7 g kwasu w 100 cm³ wody. Za to o wiele lepiej rozpuszcza się w alkoholu. Kwas galusowy w postaci stałej to bezbarwne albo żółtawe igiełki, topiące się w temperaturze około 240°C. Ogrzany powyżej tej temperatury kwas galusowy wydzielą CO₂ i przechodzi w pirogalol.



Chlorek żelaza (III) FeCl₃ daje z kwasem galusowym niebieskoczarowy osad. Jeżeli do roztworu białka, np. kurzego, roztworu kleju kostnego, żelatyny czy jakiegokolwiek innego alkaloidu, dodamy roztwór kwasu galusowego, to nie wytrąca się żadne osady. Tanina w takich przypadkach zachowuje się zupełnie inaczej. Mianowicie z białkami, klejem i alkaloidami daje obfity osad.

Ogrzejmy w próbówce odrobinę kwasu galusowego z kilkoma kroplami stężonego H₂SO₄. Zaobserwujemy pojawienie się barwy zielonej, a potem czerwonej. Jeżeli teraz taki czerwony roztwór zalkalizujemy, zmieni swoją barwę na niebieską. Amoniakalny roztwór siarczanu miedzi CuSO₄ z kwasem galusowym osadu nie daje.

Tanina daje osady



3

Z jakimi grupami związków roztworu taniny dają osady

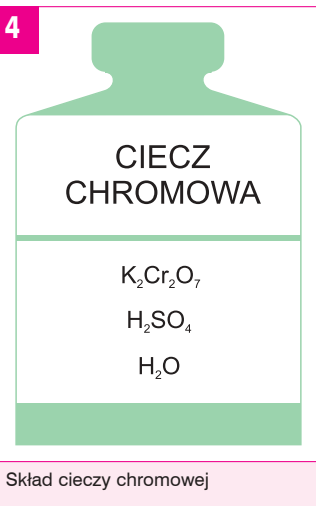
Zapamiętajmy za to, że osady z kwasem galusowym dają:

- wodorotlenek baru Ba(OH)₂ (niebieski),
- wodorotlenek wapnia Ca(OH)₂ (niebieskawo),
- azotan rtęci HgNO₃ (brunatny).

Natomiast roztwory amoniakalne CuSO₄ dają z taniną ciemny osad. Dwuchromian potasu, K₂Cr₂O₇, w przeciwieństwie do kwasu galusowego, z taniną daje osad brunatny.

Warto jeszcze dodać, że jeżeli z jakiejś mieszaniny zamierzamy wydzielić taninę, to dodajemy ciepły roztwór octanu ołowiu. Strąci się wtedy osad, który rozkładamy kwasem siarkowym. Jeżeli nie użyjemy go w nadmiarze, to cały H₂SO₄, reagując z związkami ołowiu, utworzy nierozpuszczalny w wodzie osad PbSO₄, a tanina zostanie w roztworze wodnym. Opisane reakcje możemy z powodzeniem wykonać, stosując jako surowiec mocną esencję herbacianą. Herbata przecież, oprócz alkaloidu teiny, zawiera sporo interesującej nas taniny.

4



NASZ WSPÓŁPRACOWNIK – FeCl₃

Niektórzy już się zaczynają denerwować. To wszystko jest oczywiście ciekawe, ale dla amatora chemika najważniejsze jest pytanie – jakie ciekawe doświadczenie można wykonać z galasami i jak dojść do obiecanego inkaustu.

Już niedługo zrealizujemy ten cel.

Dawny zapis chlorku żelaza (II) – FeCl₂

5

Napełnijmy próbówkę do 1/3 wodnym roztworem chlorku żelaza (III) FeCl₃. Tutaj szczególną uwagę trzeba zwrócić na

Dawny zapis chlorku żelaza (III) – FeCl₃

6

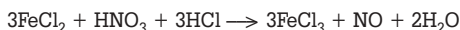


rzymską liczbę III umieszczoną w nawiasie. Oznacza ona, że mamy tu do czynienia z trójchlokiem żelaza, czyli związkiem żelaza trójwartościowego Fe^{3+} . I to jest sprawa bardzo ważna, bo mamy przecież i chlorek żelaza (II) FeCl_2 , pochodną żelaza dwuwartościowego Fe^{2+} . FeCl_2 jest związkiem bardzo popularnym. Łatwo go można otrzymać, rozpuszczając żelazo w kwasie solnym:



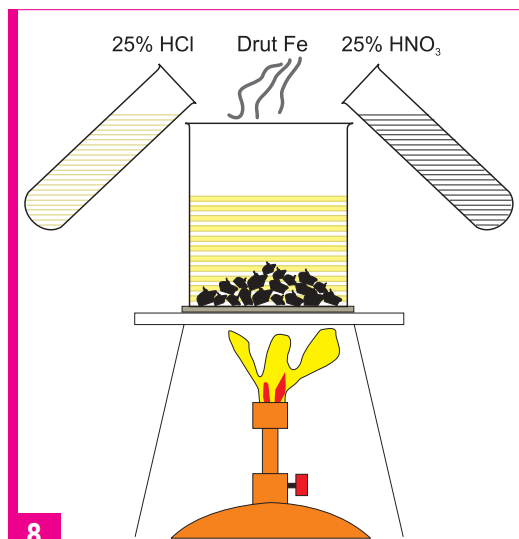
Niestety, do doświadczeń, które będziemy przeprowadzać z galasami, ten związek się nie nadaje. Użyć koniecznie musimy FeCl_3 . Nabycie tego ostatniego nie jest wcale łatwe, dlatego podajemy przepis na jego samodzielne wykonanie. Zaczniemy od wiadomości encyklopedycznych o FeCl_3 . Chlorek żelaza (III) ma postać czarnobrunatnych kryształków. Jego ciężar właściwy to 2,804, topi się w temperaturze 282°C . Wrze w temperaturze 315°C . Rozpuszcza słabo w wodzie, eterze, etanolu i acetonie. Tworzy krystaliczną, higroskopijną sól sześciowodną $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, topniejącą w temperaturze 37°C i wrzącą w temperaturze $280\text{--}285^\circ\text{C}$. Przy 37°C chlorek traci swoją wodę krystaliczną i w tej postaci jest rozpuszczalny w etanolu i w eterze. W wodzie jest zawsze rozpuszczalny.

A teraz podajemy, jak przebiegają reakcje chemiczne podczas otrzymywania FeCl_3 :



Z równania reakcji wynika, że surowcem jest wspomniany przed chwilą chlorek żelaza (II) FeCl_2 , który następnie zostaje utleniony do chlorku żelaza (III).

A my teraz zamiast FeCl_2 użyjemy po prostu drutu stalowego, który rozтворzymy w opisany już sposób w HCl i otrzymamy FeCl_2 . Dopiero tak otrzymany półprodukt utleniamy do FeCl_3 . Bierzymy się do dzieła. Na gorąco rozwarzamy 25 g żelaznego drutu w 50 cm^3 25% kwasu solnego.



8

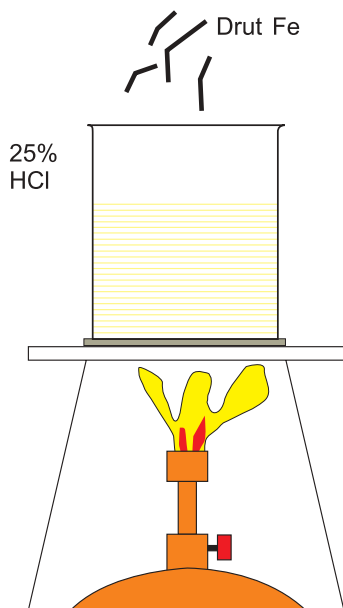
Rozwarzając drut Fe w mieszance kwasu solnego i azotowego otrzymujemy potrzebny nam chlorek żelaza (III) FeCl_3

Otrzymany roztwór sącymy, a pozostałe żelazo ważymy. Na każde 10 g rozтворzonego żelaza dodajemy do przesącza 26 g 25% kwasu solnego i jeszcze 14 g 25% kwasu azotowego. Powstały roztwór ogrzewamy na łaźni wodnej. Roztwór przybiera z początku ciemnobrunatne zabarwienie, później troszkę jaśnieje. Próbką naszego roztworu nie powinna dawać reakcji na azotany.

INKAUST WŁASNEJ PRODUKCJI

Ponieważ dysponujemy już podstawowym odczynnikiem FeCl_3 , możemy przystąpić do doświadczeń z galasami. Do przygotowanej próbówki z wodnym roztworem chlorku żelaza (III) FeCl_3 wpuszczamy kroplę soku galusowego albo wrzucamy kawałek tej narośli. Efekt jest natychmiastowy, prawda? Dodanie soku galusowego do roztworu FeCl_3 wywołuje wytworzenie czarnoniebieskiej cieczy podobnej do atramentu. To nawet nie żadne porównanie czy przenośnia. W próbówce wytworzyliśmy odrobinę prawdziwego atramentu. Tak jest. Przez wiele wieków właśnie z dębowych galasów i związków żelaza wyrabiano doskonały atrament zwany wtedy inkaustem. Dopiero syntetyczne barwniki otrzymane pod koniec XIX wieku wyparły galasy z produkcji atramentów. Tak więc dębowe galasy zawierają sporo garbników. Dla nas najbardziej interesująca jest tanina. To właśnie ona reagując z FeCl_3 daje niebiesko-czarną ciecz stosowaną do wyrobu atramentu. Jasne,

7



Rozwarzając drut Fe w kwasie solnym, otrzymujemy chlorek żelaza (II) FeCl_2

Herbaciana
esencja



Jabłko



Kora
dębowa



9

FeCl_3

Powstawanie granatowego zabarwienia roztworu FeCl_3 dowodzi, że dane produkty zawierają taninę.

że teraz każdy chciałby wzorem średniowiecznych alchemików wykonać chociaż małą porcję inkaustu z galasów. Przepis jest już przygotowany: 15g mazi z pogniecionych galasów zalewamy 50 cm³ zimnej wody, dokładnie mieszamy i pozostawiamy na 48 godzin. Po tym czasie klarowną ciecz z nad osadu delikatnie zlewamy, a osad zalewamy nową porcją 40 cm³ zimnej wody i w ten sposób otrzymamy drugą porcję cieczy. Teraz łączymy oba wyciągi, sączymy i do przesącza dodajemy 2 cm³ płynnego kleju do papieru np. Uhu. W oddzielnym naczyniu przygotowujemy stężony roztwór wodny 6g FeCl_3 i dodajemy do niego przesącza z galasów. Otrzymamy około 100 cm³ niebieskoczarne go atramentu. Wielką jego zaletą jest nieplowienie na słońcu. Natomiast wielką wadą atramentów otrzymy-

wanych z tanich barwników syntetycznych jest ich mała odporność chemiczna (np. na wilgoć, na reakcje z papierem i na opary otoczenia) i bardzo duża skłonność do blaknięcia pod wpływem działania światła. Podobnie jest z tuszami w tanich długopisach.

SEKRETNE PISMO

Teraz mając już do dyspozycji sok z galasów, możemy wykonać tajemny atrament, albo – jak nazywają go inni – atrament sympatyczny. Cały efekt i zabawa przy jego stosowaniu polega na tym, że pismo po wyschnięciu jest niewidoczne. Dopiero podziałanie odpowiednim wywoływaczem uczyni pismo dobrze widoczne. Dowolny tekst, a może rysunek, wykonujemy na czystym, gładkim papierze 2-3% wodnym roztworem kwasu galusowego albo sokiem galusowym rozcieńczonym 1:3 wodą. Żeby otrzymać sok galusowy, gniecimy w szklanym naczynku kilkanaście galasów i miazgę zawijamy w poprzednio zmoczoną bardzo gęstą tkaninę, no i silnie wyciskamy. Przez oczka tkaniny przesącza się sok galusowy. Oczywiście daleko mu do czystej taniny, ale jako składnik atramentu sympatycznego może nam dobrze służyć. Dla lepszego zamaskowania atramentu sympatycznego, po jego wyschnięciu, na naszej kartce papieru możemy w tym samym miejscu napisać cokolwiek na maszynie lub kredkami.

Gdy nadejdzie potrzeba odczytania „tajnego” tekstu, na kartkę papieru kładziemy płatek ligniny albo bibułę lekko nasyconą 10% roztworem FeCl_3 . Po kilku sekundach na papierze pojawi się granatowy rysunek lub napis poprzednio wykonany kwasem galusowym czy sokiem z galasów.

Życzymy dobrej zabawy. ●