

### Część III

Tym razem zajmiemy się chemicznymi metodami barwienia miedzi i jej stopów oraz srebra, cyny i cynku.

#### Barwienie miedzi

Powierzchniom przedmiotów miedzianych można nadać koloryt rdzawy, zielononiebieski, ciemnoczerwony, fioletowy, pstry-mieniający się barwami tęczy, ciemnobrązowy, czy nawet czarny.

Niestety, większość z tych barw jest raczej nietrwała, gdyż związki w tym zabarwieniu wytworzone na powierzchni miedzi mają charakter przejściowy i ulegają różnym przemianom pod wpływem tlenu, wilgoci itp. Sprawia to, że kolor pierwotny z biegiem czasu z zasady ciemnieje. Aby temu zapobiec, to znaczy, aby utrwalić daną barwę wytworzoną na miedzi, przedmiot pokrywa się przezroczystym lakierem caponowym. Wyjątek stanowią barwy: czarna, ciemnobrązowa oraz zielononiebieska. Tak zabarwiona miedź jest bardzo trwała i nie wymaga żadnego zabezpieczenia lakierem.

**Patyna** – sztuczna starość. Zielononiebieskawy nalot doskonale związany z metalem podłoża, wytwarza się pod wpływem działania czynników atmosferycznych. Stare przedmioty miedziane lub brązowe, a więc dachy kościołów, posagi czy różne ozdoby, np. w muzeach, pokryte są miłym dla oka zielonkawoniebieskim nalotem, zwanym patyną.

W powietrzu znajduje się zawsze trochę dwutlenku węgla oraz nieco siarkowodoru. W obecności wilgoci atmosferycznej, z gazów tych na powierzchni miedzi i brązu tworzy się niesłychanie cienka powłoczka zasadowego węglanu oraz siarczku miedziowego. Na skutek działania tlenu atmosferycznego, siarczek miedziowy po wielu latach przechodzi w zasadowy siarczan. Zarówno zasadowy siarczan, jak i zasadowy węglan miedziowy powstają bardzo powoli, a dzięki temu pokrywają one ściśle warstewką powierzchni danego przedmiotu. Ponadto powolne powstawanie tych związków zapewnia tworzenie się specyficznej, drobnokrystalicznej ich konstrukcji. Na to jednak, aby w zwykłych warunkach na miedzi czy brązie wytworzyła się naturalna powłoczka patyny, trzeba czekać co najmniej kilkanaście lat.

Spśród najróżniejszych metod sztucznego i szybkiego wytwarzania patyny, z powodzeniem najlepsze wyniki daje następujące postępowanie. Przedmioty miedziane o odpowiednio starannie przygotowanej powierzchni, to znaczy wytrawione i odtłuszczone, zwilża się 30–40% roztworem kwasu octowego. Następnie zwilżony przedmiot umieszcza się w przestrzeni bogatej w dwutlenek węgla, CO<sub>2</sub>. Zabieg ten należy wykonać w ten sposób: zwilżone kwasem octowym przedmioty zawieszają się w szczelnie zamkniętej drewnianej skrzyni lub dużym słoju szklanym, a na jego dnie stawia się przedtem głęboki talerz z kredą polaną obficie kwasem octowym. Pod wpływem działania kwasu octowego na kredę, wydzielają się stosunkowo duże ilości dwutlenku węgla, CO<sub>2</sub>. Kwas octowy i dwutlenek węgla powodują tworzenie się na powierzchni miedzi zasadowego węglanu miedziowego i octanu miedziowego. Mieszanka tych związków wyglądem swym bardzo przypomina naturalną patynę.

Przedmioty powinny pozostawać w skrzyni lub słoju przez 3–4 dni. Następnie wyjmując je, suszy i ponownie umieszcza w skrzyni, odnowiwszy uprzednio w naczyniu

porcję kredy z kwasem octowym. Po trzykrotnym powtarzaniu takiego zabiegu, na przedmiotach miedzianych powstaje już ładna i trwała powłoka sztucznej patyny.

O wiele szybciej, ale za to z gorszym skutkiem (mniejsza trwałość) można wytwarzać na miedzi lub brązie sztuczną patynę, zwilżając kilkanaście razy przedmioty następującym roztworem:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
octan miedziowy Cu (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	3 g,
chlorek amonu (salmiak) NH <sub>4</sub> Cl	3 g,
kwas octowy 80%, lodowaty	3 cm <sup>3</sup> ,

albo	
woda	100 cm <sup>3</sup> ,
chlorek amonu (salmiak) NH <sub>4</sub> Cl	1,5 g,
azotan miedziowy Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3 g.

Roztworami tymi, za pomocą szmatki lub tamponu z waty zwilża się równomiernie przedmioty, unikając nadmiaru płynu. Po każdorazowym zwilżeniu trzeba dać przedmiotowi całkowicie wyschnąć i dopiero wtedy można go zwilżać ponownie. Zabieg ten powtarza się 5–6 razy.

Jeżeli natomiast chcemy, aby nasza patyna miała zabarwienie turkusowe, a więc bardziej niebieskie, wówczas stosujemy roztwór o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
węglan amonu (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12 g,
chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl	4 g,
skrobia rozpuszczona w wodzie	0,5 g.

W przypadku wytworzenia sztucznej patyny, polerowanie przedmiotu jest oczywiście zbędne.

**Kolor brązowy.** Brązowe zabarwienie miedzi o różnych odcieniach otrzymujemy stosując roztwór o następującym składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	15 g,
chlork potasu KClO <sub>3</sub>	6 g,
nadmanganian potasu KMnO <sub>4</sub>	0,3 g.

Odpowiednio już przygotowane przedmioty miedziane lub miedziane zanurza się w podanym roztworze na przeciąg 1 doby.

Roztworem tym, ogrzewanym do 50°C można za pomocą szmatki nacierać barwione przedmioty, unikając w ten sposób zanurzenia. Dzięki podwyższonej temperaturze, zabieg ten trwa zaledwie kilkanaście minut.

Z chwilą, gdy chcemy otrzymać zabarwienie miedzi **brunatne** z lekkim odcieniem zielonego, stosujemy roztwór o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup>
octan amonu NH <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> COO)	5 g,
octan miedziowy Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	3 g,
chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl	0,3 g.

Po rozpuszczeniu się już wszystkich składników, do całości należy dodać 1–2 krople wody amoniakalnej i całość ogrzewać do wrzenia.

Brązowe zabarwienie powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów można uzyskać szybko i łatwo przez ich zanurzenie we wrzącym roztworze o następującym składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10 g,
chlork potasu KClO <sub>3</sub>	6 g.



Czas barwienia w tym wrzącym roztworze trwa tylko kilka minut, potem przedmiot płucze się dokładnie w zimnej wodzie, a następnie w gorącej i suszy. Suche przedmioty przeszcotkować należy miękką szczotką i natłuścić.

**Kolor czarny.** Miedź bardzo łatwo, ładnie i trwale daje się barwić na kolor czarny. Należy tylko sporządzić roztwór o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup>
azotan miedziowy Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20 g,
azotan srebra AgNO <sub>3</sub>	0,2 g.

Roztwór ten wykonuje się w taki sposób: w 80 cm<sup>3</sup> wody destylowanej rozpuszcza się azotan miedziowy, a osobno w 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej – azotan srebra. Bezpośrednio przed czernieniem oba te roztwory zlewa się razem, miesza i umoczoną w nim szmatką zwilża odpowiednio już przygotowane przedmioty miedziane. Po zwilżeniu całego już przedmiotu, opala się go nad ogniem, np. nad świecącym płomieniem gazu. Początkowo przedmiot należy ogrzewać powoli, następnie zaś już silnym płomieniem. Ogrzewać należy tak długo, aż utworzone początkowo zielone zabarwienie przybierze kolor czarny. Po ostygnięciu przedmioty czyści się miękką szmatką, a jeżeli cała ich powierzchnia nie uzyskała równomiernego koloru czarnego, zwilża się ją roztworem ponownie i znów opala. Na zakończenie procesu obróbki, po wyszcotkowaniu (bez mycia), przedmioty należy lekko natrzeć oliwą lub wazeliną.

Stosując ten przepis musimy pamiętać, iż w skład roztworu do czernienia wchodzi azotan srebra. Związek ten tworzy na skórze, tkaninach czy drewnie bardzo trudne do usunięcia plamy.

Miedź można również czernić bez opalania przez zwykłe nacieranie takim roztworem:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
czterosiarczek potasu K <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	3 g,
chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl	1 g.

Odpowiednio przygotowane przedmioty naciera się tym roztworem i chwilę czeka. Początkowo, natychmiast po zwilżeniu, miedź nabiera barwy ciemnoszarej, która jednak szybko przechodzi w głęboką czerni.

**Zabarwienie ciemnobrązowe,** niemal do czarnego, możemy otrzymać kąpiąc odpowiednio już przygotowane miedziane lub miedziowane przedmioty w roztworze:

woda	100 cm <sup>3</sup>
wielosiarczek potasu K <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	14 g,
(tzw. wątroba siarczana)	0,5 cm <sup>3</sup>
kwas solny	

Temperatura tego roztworu powinna wynosić 30–40°C, zaś czas barwienia zależy od koloru, jaki chcemy uzyskać.

Gdy uzyska się już pożądaną barwę, przedmiot trzeba dokładnie umyć w zimnej, a następnie gorącej wodzie i wysuszyć. Suchy już przedmiot, aby nadać mu piękny połysk oraz dużą odporność na wilgoć, naciera się lekko czarnym woskiem szwajcarskim i przeszcotkuje miękką, włosianą szczotką.

**Kolory różne.** Zabarwienie miedzi na różne kolory, począwszy od złotego, poprzez brązowy, ciemnoniebieski aż do czarnego, można wytworzyć regulując czas zanurzenia barwionych przedmiotów w mieszaninie dwu roztworów o składzie:

roztwór 1 – woda	100 cm <sup>3</sup> ,
tiosiarczan sodu	
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	15 g,
roztwór 2 – woda	100 cm <sup>3</sup> ,

octan ołowiu  
Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 4 g.

Oba roztwory zlewa się 1:1 razem i zanurza barwiony przedmiot.

Przedmiotem trzeba poruszać w roztworze, a co kilka-kilka sekund wyjmować, aby sprawdzić barwę powierzchni. Początkowo, i to już po kilkunastu sekundach, powierzchnia miedzi stanie się pstra i mieniaca wszystkimi kolorami tęczy. Parominutowa kąpiel spowoduje pojawienie się barwy żółtej, dalej brązowej, ciemnoniebieskiej, aż wreszcie, po około godzinie, powierzchnia miedzi stanie się ciemnoszara, prawie czarna. Jedynie ta ostatnia barwa jest trwała.

Jeżeli natomiast chcemy zachować na przedmiotach miedzianych jedną z barw poprzednich, to przedmiot po wypłukaniu w wodzie zimnej, a następnie koniecznie w gorącej, suszy się i pokrywa bezbarwnym lakierem caponowym.

### Barwienie mosiądzu

Z uwagi na zawartość cynku, roztwory do chemicznego barwienia mosiądzu muszą być różne od roztworów, którymi się barwi czystą miedź.

Mosiądz przed barwieniem musi być wypolerowany, odtłuszczone i wytrawiony.

Do trwałego zabarwienia mosiądzu na kolor żółtopomarańczowy wykonuje się roztwór o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	1,5 g,
chlorań potasu KClO <sub>3</sub>	1,5 g.

Roztwór ten ogrzewa się do temperatury 50–60°C i zanurza w nim na parę minut barwione przedmioty mosiężne.

**Barwę czekoladowobrązową** na mosiądzu otrzymujemy gotując przedmioty przez 15 minut w roztworze o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
octan miedziowy Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	6,5 g,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	4,5 g,
siarczan glinowo-potasowy	
AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 12H <sub>2</sub> O	2 g.

Po skończonym barwieniu przedmiot płucze się w zimnej, a następnie gorącej wodzie, suszy w trocinach i lekko natłuszcza oliwą.

**Barwa oliwkowozielona.** Dokładnie oczyszczone i odtłuszczone przedmioty mosiężne zanurza się na 3–5 minut do roztworu o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
wodorotlenek sodu NaOH	10 g,
siarczek antymonowy	10 g.

Temperatura kąpeli 70–80 °C. Barwionymi przedmiotami należy często poruszać.

**Barwa ciemnobrunatna.** Mosiężne przedmioty dokładnie oczyszczone i odtłuszczone zanurza się na 2–5 minut do roztworu o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan nikłowo-amonowy	
NiSO <sub>4</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	4 g,
chlorań potasu KClO <sub>3</sub>	2 g.

Temperatura kąpeli 50–60°C. Zabarwione przedmioty szcotokuje się miękką szczotką i lekko natłuszcza.

**Barwa czarna.** Ze wszystkich rodzajów barwienia mosiądzu, największe znaczenie praktyczne ma czernienie tego stopu. W ten właśnie sposób wykończane są najróżniejsze mosiężne części aparatów pomiarowych, fotograficznych i przyrządów optycznych.

Istnieją zasadniczo 2 sposoby barwienia na czarno mosiądzu – z polyskiem oraz matowy. W pierwszym



przypadku, gdy zależy na połysku, przedmiot musi być najpierw bardzo starannie wypolerowany. Czernienie z polyskiem przeprowadza się przez kąpanie w roztworze o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
węglan miedziowy CuCO <sub>3</sub>	70 g,
woda amoniakalna stęż.	40 cm <sup>3</sup> .

Roztwór ten ogrzewa się do temperatury 40°C i kąpie w nim czernione mosiężne przedmioty przez 10–15 minut. Podczas czernienia przedmiotami należy często poruszać.

Gdy natomiast zależy na tym, aby czerniony mosiężny przedmiot nie powodował odbicia światła (np. wewnątrz części aparatu fotograficznego lub powiększalnik), wówczas trzeba stosować czernienie matowe. Nie polerowane przedmioty (ale oczywiście odtłuszczone i wytrawione) naciera się gorącym roztworem o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
azotan miedziowy Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	250 g,
azotan srebra AgNO <sub>3</sub>	1,5 g.

Azotan miedziowy należy rozpuścić w 90 cm<sup>3</sup> destylowanej wody, a osobno, w 10 cm<sup>3</sup> destylowanej wody – azotan srebra. Oba roztwory dopiero przed czernieniem zlewa się razem i ogrzewa do 50°C. W roztworze tym zwilża się tampon z waty i naciera nim czerniony przedmiot.

#### Barwienie srebra

**Barwa brązowa.** Oczyszczone, odtłuszczone i wytrawione wyroby srebrne, w celu nadania im barwy brązowej, zanurza się w kąpeli o składzie:

kwas octowy (30%)	10 cm <sup>3</sup> ,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub>	10 g,
chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl	10 g,
woda do objętości	250 cm <sup>3</sup> .

Po uzyskaniu żądanej barwy, przedmiot srebrny płucze się bardzo starannie po czym suszy i lekko natłuszcza.

**Barwa szara.** W celu nadania srebru barwy szarej z lekkim odcieniem niebieskiego, sporządza się dwie kąpiele:

Kąpiel I – chlorek żelazowy FeCl <sub>3</sub>	6 g,
woda do objętości	100 cm <sup>3</sup> .
Kąpiel II – wodorotlenek sodu NaOH	7 g,
siarczan ołowiu PbSO <sub>4</sub>	1 g,
woda do objętości	100 cm <sup>3</sup> .

Przedmiot srebrny zanurza się na 5 minut do kąpeli I, ogrzanej do temperatury 40–50°C, płucze w wodzie, po czym zanurza na 3–8 sekund do kąpeli II o temperaturze pokojowej. Tą właśnie metodą barwiona jest biżuteria i inne artystyczne wyroby srebrne. Po zabarwieniu przedmiot należy dokładnie wypłukać w wodzie zimnej i gorącej, następnie starannie wysuszyć i lekko natłuszczyć.

**Barwa niebieskoczarzna.** Oczyszczone i odtłuszczone przedmioty srebrne zanurza się do kąpeli o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup>
siarczan amonu (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5 g,
lub wielosiarczek potasu K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2,5 g.

Temperatura kąpeli wynosi 70–80°C. Czas barwienia zależy od rodzaju barwy i odcienia, jaki chcemy uzyskać. I tak, już po kilku sekundach otrzymujemy piękną niebieskawą barwę o tęczowym połysku. Natomiast po paru minutach przedmioty uzyskują trwałą barwę niebieskoczarzną. Po zabarwieniu przedmioty dokładnie się płucze, suszy, szcztokuje miękką szcztoką i lekko natłuszcza. Podany roztwór jest nietrwały i sporządza się go bezpośrednio przed barwieniem.

**Barwa czarna.** Oczyszczone, odtłuszczone i wytrawione wyroby srebrne zanurza się na 2–3 minuty do ogrzanej

do 40°C kąpeli o składzie:

wielosiarczek potasu K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3 g,
węglan amonu (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,5 g,
woda do objętości	100 cm <sup>3</sup> .

Po wypłukaniu w wodzie zimnej i gorącej, i po wysuszeniu w celu nadania wyrobom większej plastyczności, z powierzchni wypukłych ściera się mechanicznie zabarwioną powłokę. W ten sposób uzyskuje się bardzo estetyczną i efektowną grę półcieni.

#### Barwienie cynku

**Barwa brązowa.** Barwę tę uzyskuje się przez nacieranie przedmiotów cynkowych lub cynkowanych szmatą czy pędzelkiem zwilżonym roztworem o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup>
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	6 g,
woda amoniakalna stęż.	5 cm <sup>3</sup> .
chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl	3 g.

Przedmioty zwilża się powyższym roztworem i suszy. Gdy zabarwienie okaże się za słabe, zwilża się ponownie 2–3 razy.

**Barwy różne przejściowe.** Na przedmiotach cynkowych i cynkowanych możemy uzyskać różne barwy przejściowe przez kąpiel w roztworze o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan niklawo-amonowy NiSO <sub>4</sub> · (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · SO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	6 g,
chlorek amonu NH <sub>4</sub> Cl	6 g.

Temperatura kąpeli 25–30°C. Czas kąpeli zależy od koloru, jaki chcemy uzyskać. I tak już po kilkunastu sekundach pojawia się barwa ciemnożółta, która stopniowo przechodzi poprzez brązową, czerwono-fioletową, w ciemnoniebieską.

Po uzyskaniu pożądanego koloru przedmiot płucze się dokładnie wodą i suszy. Zabawienie jest tak trwałe, że można stosować szcztokowanie miękką szcztoką.

**Barwa czarna.** Głęboko czarną barwę uzyskuje się na cynku zanurzając wykonaną z niego przedmioty w roztworze o składzie:

woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	15 g,
chlorkan potasu KClO <sub>3</sub>	8 g.

Temperatura kąpeli 18–25°C, czas barwienia 1–2 minuty. Zabawione przedmioty płucze się dokładnie wodą, suszy w trocinach lub suszarce, po czym lekko przeciera miękką flanelką.

#### Barwienie cyny

**Barwa sztucznego brązu.** Przedmiotom wykonanym z cyny, stopów wysokocynowych lub cynowanym można nadać barwę antycznego brązu przez zanurzenie kolejne w dwu kąpielach o składzie:

Kąpiel I – woda	100 cm <sup>3</sup> ,
siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	5 g
siarczan żelazowy FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5 g.
Kąpiel II – kwas octowy lodowaty	100 cm <sup>3</sup> ,
octan miedziowy	25 g.

Temperatura kąpeli wynosi 18–25°C, czas barwienia 1–2 minuty. Po zabarwieniu przedmioty suszy się, szcztokuje miękką szcztoką w celu usunięcia z powierzchni nietrwałego ciemnego nalotu, po czym zanurza na kilkanaście sekund do ogrzanej do temperatury 50–60°C kąpeli II. Po wyjściu z kąpeli II i dokładnym opłukaniu, przedmiot suszy się, po czym lekko szcztokuje miękką szcztoką.

**Uwaga:** Nie należy stosować natłuszczenia.