

## BARWIENIE MIEDZI

Powierzchniom miedzianych przedmiotów można nadać kolor rdzawy, zielononiebieski, ciemnoczerwony, fioletowy, pstry — mieniający się barwami tęczy, ciemnobrązowy lub nawet czarny.

Niestety, większość tych barw jest nietrwała, gdyż związki o tym zabarwieniu wytworzone na powierzchni miedzi mają charakter przejściowy i ulegają różnym przemianom pod wpływem tlenu, wilgoci itp.

Aby utrwalić daną barwę wytworzoną na powierzchni miedzi, przedmiot pokrywa się przezroczystym lakierem caponowym.

Wyjątek stanowi barwa czarna, ciemnobrązowa oraz zielononiebieska. Tak zabarwiona miedź jest bardzo trwała i nie wymaga żadnego zabezpieczenia lakierem.

Zielonkawoniebieski nalot, doskonale związany z miedzią wytwarza się sam pod wpływem działania czynników atmosferycznych. Stare przedmioty miedziane bądź brązowe, a więc dachy kościołów, posągi 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 bardzo 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 i dzięki temu pokrywają one szczelną

warstewką powierzchnię danego przedmiotu. Ponadto powolne powstawanie tych związków zapewnia tworzenie się specyficznej, drobno-kryształicznej struktury. Na to jednak, aby w zwykłych warunkach na miedzi czy brązie wytworzyła się naturalna powłoczka patyny, trzeba czekać co najmniej kilkanaście lat.

Spośród najróżniejszych metod sztucznego i szybkiego wytwarzania patyny, stosunkowo najlepsze wyniki daje następujący zabieg.

Przeznaczone do barwienia powierzchni przedmiotów, po wyszlifowaniu i ewentualnym wypolerowaniu, należy odtłuścić i wytrawić. Odtłuszczenia dokonamy przemywając powierzchnie gałką nasycyconym „tri” lub nacierając papką z wodorotlenku wapniowego zarobionego wodą. Po tym zabiegu przedmiot należy dokładnie wypłukać w wodzie.

Trawienie wykonamy dwustopniowo:

- a) 1 l  $\text{HNO}_3$  stęż. + 10 ml  $\text{HCl}$  stęż. temperatura pokojowa. Czas trawienia 2—4 min.
- b) 1 l  $\text{HNO}_3$  stęż. + 1 l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stęż. + 10 g sadzy, temperatura pokojowa. Czas trawienia 2—5 sek.

Po wytrawieniu metalowe przedmioty należy bardzo dokładnie opłukać w gorącej wodzie i natychmiast je barwić. Tak przygotowane powierzchnie zwilża się 30—40% roztworem kwasu octowego. Następnie zwilżony przedmiot umieszcza się w przestrzni bogatej w dwutlenek węgla.

Zabieg ten wykonać należy w następujący sposób: zwilżone kwasem octowym przedmioty zawieszają w szczelnie zamkniętej drewnianej skrzyni lub dużym słoju szklanym,

a na jego dnie stawia się głęboki talerz z kredą polaną obficie kwasem octowym. Pod wpływem działania kwasu octowego na kredę, wydzielają się stosunkowo duże ilości dwutlenku węgla. Kwas octowy i dwutlenek węgla powodują wytwarzanie się na powierzchni miedzi zasadowego węglanu miedziowego i octanu miedziowego. Mieszanina tych związków w kontakcie z miedzią wyglądem swym bardzo przypomina naturalną patynę.

Przedmioty powinny pozostawać w skrzyni lub słoju przez 3—4 dni. Następnie wyjmuje się je, suszy i ponownie umieszcza w skrzyni odnowiwszy poprzednio w naczyniu porcję kredy z kwasem octowym.

Po trzykrotnym powtarzaniu takiego zabiegu na przedmiotach powstanie już ładna i trwała powłoka sztucznej patyny.

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

woda	1 litr.
octan miedziowy —	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	20 g,
chlerek amonowy, salmiak	
— $\text{NH}_4\text{Cl}$	20 g,
kwas octowy 80% (esencja)	20 ml:

albo

woda	1 litr,
chlerek amonowy — $\text{NH}_4\text{Cl}$	10 g,
azotan miedziowy —	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	30 g.

Roztworami tymi za pomocą szmatki lub tamponu z waty zwilża się równomiernie przedmioty, unikając nadmiaru gazu. Po każdorazowym zwilżeniu przedmiot musi całkowicie wyschnąć i dopiero wtedy można go zwilżać ponownie. Zabieg ten powtarza się 5—6 razy.

W przypadku wytwarzania sztucznej patyny polerowanie przedmiotu jest zbędne.

Brązowe zabarwienie miedzi, o różnych odcieniach, otrzymujemy stosując roztwór o następującym składzie:

woda	10 ml
siarczan miedziowy —	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13 g
chloran potasowy — $\text{KClO}_3$	6 g
nadmanganian potasowy —	
$\text{KMnO}_4$	0,3 g

Odpowiednio już przygotowane przedmioty miedziane zanurza się w podanym roztworze na przeciąg 1 doby. Roztworem tym ogrzanym do 50°C można za pomocą szmatki nacierać barwione przedmioty unikając w ten sposób zanurzania. Dzięki podwyższonej temperaturze zabieg trwa zaledwie kilkanaście minut.

Z chwilą gdy chcemy otrzymać zabarwienie miedzi brunatne z lekkim odcieniem zielonym, stosuje się roztwór o składzie:

woda	100 ml.
octan amonowy —	
$\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$	5 g,
octan miedziowy —	
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3 g,
chlerek amonowy —	
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,3 g.

Po rozpuszczeniu się już wszystkich składników, do całości należy dodać 1—2 krople wodorotlenku amonowego ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) i całość ogrzać 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 ml
siarczan miedziowy —	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 g
chloran potasowy — $\text{KClO}_3$	6 g

Czas barwienia w tym roztworze trwa tylko kilka minut, potem przedmiot płucze się dokładnie w

zimnej wodzie, a następnie w gorącej i suszy. Suche już przedmioty przeczyścić należy miękką szczotką, a następnie natłuścić.

Miedź bardzo łatwo, ładnie i trwale daje się barwić na kolor czarny. W tym celu należy sporządzić roztwór o składzie:

woda	100 ml,
azotan miedziowy —	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	20 g,
azotan srebrowy — $\text{AgNO}_3$	0,2 g.

Roztwór ten wykonuje się w następujący sposób. W 80 ml wody destylowanej rozpuszcza się azotan miedziowy, a osobno w 20 ml wody destylowanej azotan srebrowy. Bezpośrednio przed czernieniem oba te roztwory zlewa się razem, miesza i umoczoną w powstałej cieczy szmatką zwilża odpowiednio już przygotowane przedmioty miedziane. Po zwilżeniu całego przedmiotu opala się go ponad ogniem, np. nad świecącym płomieniem gazowym. Początkowo przedmiot należy ogrzewać powoli, następnie zaś nad silnym płomieniem.

Przedmiot należy ogrzewać tak długo, aż utworzone początkowo zielone zabarwienie przybierze kolor czarny. Po ostygnięciu przedmioty czyści się miękką szczotką, a jeśli cała ich powierzchnia nie uzyskała równomiernego koloru czarnego, zwinia się je roztworem ponownie i znów opala. Na zakończenie procesu obróbki, po wyszczotkowaniu (bez mycia), przedmioty naciera się lekko oliwą lub wazeliną.

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

woda	100 ml,
wielosiarzeczek potasowy —	
$\text{K}_2\text{S}_4$	3 g,
chlerek amonowy — $\text{NH}_4\text{Cl}$	1 g,

Odpowiednio przygotowane przedmioty naciera się tym roztworem i chwilę czeka. Początkowo, natych-

miast po zwilżeniu miedź nabiera barwy ciemnoszarej, która jednak szybko przechodzi w głęboką czerń.

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

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

roztwór 1:

woda	100 ml,
tiosiarczan sodowy —	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	13 g;

roztwór 2:

woda	100 ml,
octan ołowiu —	
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4 g.

Oba roztwory zlewa się razem i w powstałej cieczy zanurza barwiony przedmiot. Trzeba nim poruszać w roztworze, a co kilkanaście sekund wyjmować, aby sprawdzić otrzymaną barwę.

Początkowo, i to już po kilkunastu sekundach, powierzchnia miedzi stanie się pstra i mieniąca 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.

**Mgr Stefan Sękowski**