

KARLOVA UNIVERZITA V PRAZE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA
KATEDRA CHEMIE A DIDAKTIKY CHEMIE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Duběnkový inkoust

Vypracovala:

Hana Zemanová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Mgr. Štěpánka Kučková, Ph.D.

Studijní obor:

Biologie, geologie a envirom.-chemie

V Praze dne 20. března 2010

Tato bakalářská práce byla vypracována na Katedře chemie a didaktiky chemie Pedagogické fakulty Univerzity Karlovy v Praze v období listopad 2009-březen 2010 pod vedením Ing. Mgr. Štěpánky Kučkové, Ph.D., které tímto děkuji za její cenné rady a připomínky a za trpělivost, kterou se mnou měla.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Praze dne 20.března 2010

SOUHRN

Tato bakalářská práce se zaměřuje na duběnkový inkoust - po více než osm století nejpoužívanější prostředek ke psaní. Obsahuje informace o jednotlivých složkách tohoto inkoustu a vysvětluje, za jakým účelem byly do inkoustu přidávány. Objasňuje chemické principy vedoucí ke vzniku barevného pigmentu, další chování směsi při nanesení na podklad a při vystavení působení vzdušného kyslíku. Součástí práce je i praktická příprava dvou duběnkových inkoustů podle různých středověkých receptur a hodnocení jejich kvality.

SUMMARY

This work is focused on history and preparation of gall-nut ink – the most common agents of writing for more than eight centuries. This thesis contains information about each component of the ink and explains the reason why it was added to the ink. The work also explains the chemical principles, that are responsible for the formation of the pigment and for the behaviour of the mixture when it is applied on the substrate and exposed to atmospheric oxygen. Experimental part of this work focuses on practical preparation of two gall-nut inks by medieval recipes and their quality tests.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 HISTORIE	8
2.2 SLOŽENÍ DUBĚNKOVÝCH INKOUSTŮ.....	12
2.2.1 <i>Duběnky (Galae)</i>	12
2.2.2 <i>Kyselina galová</i>	14
2.2.3 <i>Síran železnatý (FeSO₄·7 H₂O)</i>	16
2.2.4 <i>Arabská guma</i>	16
2.2.5 <i>Tekutiny přidávané do inkoustů</i>	17
2.2.6 <i>Ostatní přísady</i>	18
2.3 VLASTNOSTI DUBĚNKOVÉHO INKOUSTU	19
2.3.1 <i>Chemické reakce</i>	19
2.3.2 <i>Stálost inkoustu</i>	20
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	22
3.1 HISTORICKÉ RECEPTY	22
3.1.1 <i>Recept I</i>	22
3.1.2 <i>Recept II</i>	22
3.2 VLASTNÍ PŘÍPRAVA.....	23
3.2.1 <i>Použité materiály a chemikálie</i>	23
3.2.2 <i>Pracovní postupy</i>	24
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	26
5. ZÁVĚR	29
6. LITERATURA	30

1. ÚVOD

Tato práce se zabývá duběnkovým inkoustem, patřícím do skupiny železito-galitých inkoustů, nejpoužívanějších inkoustů středověku, které postupně nahradily do té doby používaný, ale méně kvalitní inkoust ze sazí.

Receptů na přípravu těchto inkoustů v průběhu staletí vznikalo nespočet. Podstatou je však reakce mezi kyselinou galovou a železnatými ionty, kdy vzniká nerozpustný černý komplex pyrogalolu železitého. Kyselina galová se získává z různých zdrojů, nejrozšířenější jsou však právě duběnky, což jsou háčky, vznikající na dubech působením larev žlabatky listové (*Cynips quercifolii*).

Dva ze středověkých receptů na výrobu duběnkového inkoustu byly také v rámci praktické části této práce připraveny a vyzkoušeny.

Práce by měla sloužit všem zájemcům, kteří se chtějí o duběnkovém inkoustu dozvědět bližší informace. Není mi známo u nás vydané dílo, které by se zabývalo výhradně tímto tématem.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 HISTORIE

Historie psaní inkoustem začíná již kolem roku 2 500 před našim letopočtem, kdy byl poprvé použit inkoust na bázi uhlíku. Ten se vyráběl ze sazí vzniklých spálením oleje, pryskyřice nebo dehtu a přidáním vody nebo octa. [1]

Přesné datum přechodu z inkoustu vyráběného ze sazí na železito-galitě inkousty není možné stanovit. Letité inkousty je totiž od sebe velmi těžké odlišit. Vizuální průzkum sám o sobě neposkytuje dostatečné informace k určení inkoustu. Málo kvalitní inkoust ze sazí obsahuje velké množství dehtového materiálu, který vytváří hnědou barvu. Na druhou stranu se i po staletích může železito-galitý inkoust na pergamentu jevit tmavě černý a může tedy být snadno zaměněn za inkoust ze sazí. Vhodná metoda na rozlišení železito-galitěho inkoustu od ostatních je kvantitativní test na přítomnost železa. Přesto však mohou i jiné inkousty prokazovat stopy železa, obsah totiž záleží i na metodách výroby i uchování materiálu. [2]

Reakce mezi taninem a železem (tedy hlavními princip duběnkového inkoustu) je známa již z Antiky. Gaius Plinius Secundus (23-79 n.l.) popsal pokus, kdy papyrus, který se nejprve ponořil do odvaru z duběnek, a poté se potřísnil směsí obsahující soli železa, ihned zčernal. Tímto způsobem také dokazoval například falšování měděnky příměsí síranu železnatého. [3]

Okolo roku 420 n.l. napsal v Kartágu Marcianus Capella sérii knih o Sedmi svobodných uměních a nachází se zde i jeden z raných receptů na výrobu železito-galitěho inkoustu. Capella zde jako psací inkoust popsal "Galarum gummeosque commixtio", tedy směs duběnek a klovatiny. [2]

Jeden z posledních záznamů v Talmudu, patřící údajně do šestého století našeho letopočtu, zmiňuje duběnky a zelenou skalici jako složky, ze kterých musí být vyráběn inkoust z hálek. [1]

Ve středověku si mniši ústně a později i písemně sdělovali své metody výroby všech druhů inkoustu, aby je mohli jejich mladší bratři uchovat. Všechny tradiční a praktické znalosti, které ovládali, byly zhuštěny do manuskript (obr. 1). Přidáváním dalších dodatků, které obsahovaly četné barvířské recepty, se tyto rukopisy za čas mnohonásobily tak, že bylo potřeba je svázat dohromady, a pak obíhaly mezi zasvěcenými pod názvem "Secreta". Starší z těchto spisů, pocházející ze 6. století obsahují recepty, podle kterých se dal inkoust připravit pouze s katastrofálními výsledky, zvláště co se stálosti týče. [1]



Obr. 1. Iluminovaný manuskript.[7]

Recepty na černý inkoust z osmého století však již vykazují výrazné zlepšení, pokud jde o složení. Jeden z nich obsahující modrou skalici, droždí, vinné kaly, víno a kůru z granátového jablka přinesl dokonce výsledek podobný duběnkovému inkoustu. Jeho použití jako inkoustu je potvrzeno na dokumentu, který se zachoval z doby vlády Karla Velkého. Vzorky inkoustu z granátového jablka, obsahující tatiny stejně jako duběnkový inkoust, jsou v menším počtu zachovány v Britském muzeu i z konce 14. století. [1]

„Secretas“ z dvanáctého století již naznačují mnohé změny, co se týče výroby inkoustu. Časté zmínky o duběnkách, zvláště pak o duběnkách z města Aleppo v Sýrii, jenž byly ve středověku zvláště žádané, zelené a modré skalici, vinných kalech, cukru, klišu a spoustě dalších látkách, jako o příměsích v černém inkoustu. Kombinace některých látek byly formulovány do receptů a jedno z nejdůležitějších bylo spojení duběnek a zelené skalice, tvořících jediný základ pro všechny inkousty obsahující kyselinu galovou. [1]

Soukromé i veřejné dokumenty, které se zachovaly z doby okolo roku 1126 n.l., jsou psány inkoustem podobného typu a potvrzují tím v pozoruhodné míře návody uvedené v „Secreta“. Určují také, že v první polovině dvanáctého století začíná epocha, v níž přišel do módy duběnkový inkoust. [1]

Zatímco „Secreta“, která obsahuje návod na duběnkový inkoust, je italského původu, vynález tohoto inkoustu pochází z asijských zemí, odkud se prostřednictvím Arábie, Španělska a Francie dostala do Říma. Odtud byly prostřednictvím církve informace o něm předány všude tam, kde existovala tehdejší civilizace. [1]

Můžeme se domnívat, že vliv, který měla církev v průběhu let v souvislosti s inkoustem, musel být velký. Snažili se ve prospěch dalších generací udržovat o něm v knižních i jiných formách vědomosti a šířit je pak po celém světě. Většina těchto zdrojů však postupně mizela za doby reformace, která začala v první čtvrtině šestnáctého století v Německu a spolu s ní začaly i přibližně osmdesát let trvající náboženské války. Během této doby byly vypáleny klášterní knihovny po celé Evropě mimo Itálii. Přesto však návody na výrobu železito-galitých inkoustů zůstaly známé. [1]

Roku 1626 pak francouzská vláda uzavírá smlouvu s chemikem Guyotem smlouvu na výrobu duběnkového inkoustu bez přídavku barev, aby tak zajistila větší jednotnost ve vlastnostech inkoustu, který používala. Ostatní vlády časem částečně tyto vzorce přejaly a například v Německu byla tato specifikace pro inkoust používaný na oficiální dokumenty platná až do roku 1974. Záznamy psané inkoustem podobného charakteru jsou známy nejen z Evropy, ale i z Ameriky. [1]

Památky psané železito-galitým, a tedy i duběnkovým inkoustem, pokrývají ohromné území. Inkoust byl denně užíván k psaní běžných dopisů, knih, ale i úředních dokumentů. Bylo s ním napsáno mnoho významných právních i politických dokumentů, jako například Royal Commission of Assent nebo Ústava Spojených států. Dokonce i Svitky od Mrtvého moře byly napsány železito-galitým inkoustem. [4]

Leonardo da Vinci s železito-galickým inkoustem psal své poznámky či kreslil obrazy. Při tvorbě vzácných děl jej používali i další slavní malíři jakými byli Michelangelo Buonarroti, Rembrandt, Raphael nebo Vincent van Gogh. [5] Svá díla s ním napsali spisovatelé jako Victor Hugo, Charles Dickens nebo Hans Christian Andersen, ale i skladatelé jako Johann Sebastian Bach. Byl také oblíbený mezi mistry kaligrafie během zlatého věku okrasné kaligrafie v Americe v letech 1850 až 1925.

Duběnkový inkoust byl masově používán až do dvacátého století, kdy jej postupně nahradila syntetická barviva.

2.2 SLOŽENÍ DUBĚNKOVÝCH INKOUSTŮ

2.2.1 Duběnky (*Galae*)

Duběnky (obr. 2) jsou patologické novotvary – tzv. háčky, které se vyskytují na listech a větévkách dubů. Jsou způsobené parazitující larvou žlabatky listové (*Cynips quercifolii*) (kap. 2.2.1.1), která vytváří na dubech dva odlišné typy hálek. Podzimní háčka je mnohem nápadnější než jarní. Dospělí jedinci žlabatky poletují v



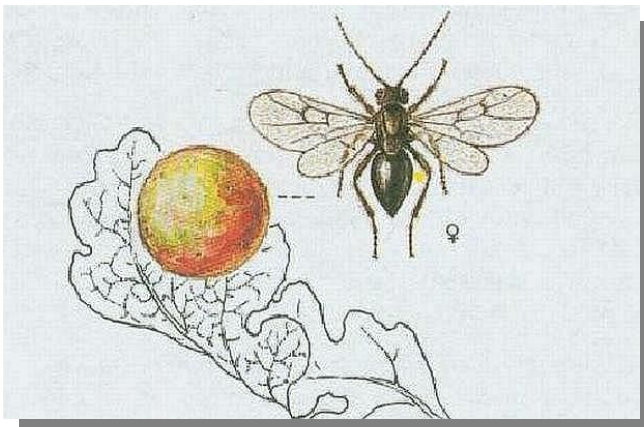
Obr. 2. Duběnky - háčky žlabatky dubové.

květnu až červnu a samičky v této době kladou oplodněná vajíčka zespodu do žilek listů dubu. Larvy, které se vylíhnou, dráždí při svém růstu okolní pletivo, takže se vytvářejí na listech útvary – háčky ("duběnky") tvaru koule o průměru až 26 mm, které hmyz používá jako úkryt i jako potravu. Někdy bývají umístěny jednotlivě, jindy je více hálek pohromadě. Háčky jsou vždy jednoduší, zpočátku zelené, později žluté, na osluněné straně červené. Na podzim opadávají spolu s listím. Od prosince do února se z nich líhnou samobřezí samičky, které kladou vajíčka do pupenů dubu, ty pak přetvářejí na háčky o délce až 4 mm. Tyto zimní háčky dozrávají na jaře. Probíhá v nich vývoj samečů a samiček, které se objevují během dubna a května. [8,9]

Duběnky obsahují velké množství tříslovin, a proto se používají k výrobě taninu nebo se jich užívá v koželužství, dříve se též používaly k výrobě zmiňovaného duběnkového inkoustu. V současné době je nejvíce ceněná duběnková tinktura, která má výrazné hojivé a dezinfekční účinky na zanícené dásně a sliznici. Aplikace získávané látky způsobí sevření a vytvoření ochranné vrstvy na místě, kde byla aplikována. Toho se využívá zejména při omrzlinách, ekzémech, hemeroidech a i při pocení nohou. Pro farmaceutické účely se používají a více cení duběnky, které obsahují ještě se vyvíjející žlabatky. [9]

2.2.1.1 Nadčeleď žlabatky (*Cynipoidea*)

Žlabatky jsou drobné vosičky o délce kolem 3–4 mm s velmi vysokým, ze stran zploštělým zadečkem. Mají dlouhá tykadla a jsou většinou vybaveny dlouhými křídly s velmi charakteristickou žilnatinou. U několika druhů jsou však křídla zakrnělá. Nejznámější jsou příslušníci podčeledi *Cynipinae*, kteří vytvářejí háčky na různých rostlinách.



Obr. 3. Žlabatka dubová (*Cynips quercifolii*). [10]

U mnoha žlabatek bylo zjištěno střídání oboupohlavní generace – sexuální, s generací jednopohlavní – agammní, spojené s vytvářením různých hálek každým pokolením, i s morfologickými změnami těla. Určování druhů podle hálek je dost snadné, zatímco dospělé žlabatky některých druhů jsou si tak podobné, že přesné určení bez háčky je nemožné. U nás žije několik set druhů žlabatek. [8]

2.2.2 Kyselina galová

Kyselina galová (vzorec 1) se nachází v duběnkách, ořeších, dubové kůře, čajových lístcích a v dalších rostlinách, kde se nachází buď volná, nebo vázaná do taninů.

Systematický název: 3,4,5-trihydroxybenzoová kyselina

Triviální název: kyselina galová, kyselina duběnková

Sumární vzorec: $C_7H_6O_5$

CAS číslo: 149-91-7

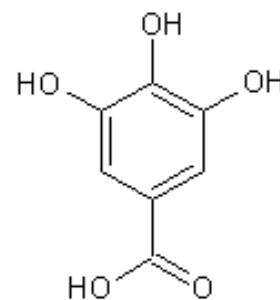
Molární hmotnost: 170,12 g/mol

Hustota: 1,69 g/cm³

Bod tání: 253 °C

Vzhled: bílé až nažloutlé krystaly

Rozpustnost: 1 g se rozpouští v 87 ml vody, ve 3 ml vroucí vody, 6 ml alkoholu, 100 ml eteru. Prakticky nerozpustná v benzenu a chloroformu.



Vzorec 1. Kyselina galová.

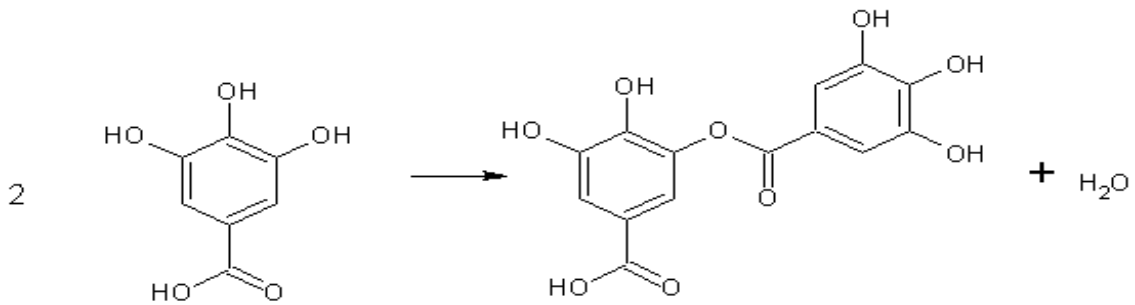
Tato kyselina je výchozí látkou pro výrobu esterů kyseliny galové a pyrogalolu. Kyselina galová působí proti virům, mikrobům, houbám a nachází taktéž hojně využití v medicíně, protože působí jako antioxidant a pomáhá tak chránit buňky před oxidativním poškozením. Dále se kyselina galová využívá jako astringent „agent“, který má schopnost zmenšovat sliznice a otevřené nebo odřené povrchy a vysušovat vylučované tekutiny v případě vnitřních krvácení. Kyselina galová se též používá k léčbě diabetu a albuminurie. Také některé masti k léčbě lupénky a vnějších hemoroidů obsahují kyselinu galovou.

V raných počátcích fotografie (první polovině 19. století) se používala i jako vývojka.

Kyselina galová patří mezi jedovaté látky, její LD₅₀ při subkutánním podání krysám má hodnotu 4 g/kg. U pokusných zvířat bylo po vysokých dávkách pozorováno snížení tělesné teploty, slabost a někdy křeče. U lidí je systémová toxicita nízká, účinky jsou podobné fenolu a lokální dráždění je mírné. Perorální podání (p.o.) 2-10 g způsobují minimální toxické účinky, smrtelná dávka p.o. pro dospělé je asi 20 g. [2,3,12]

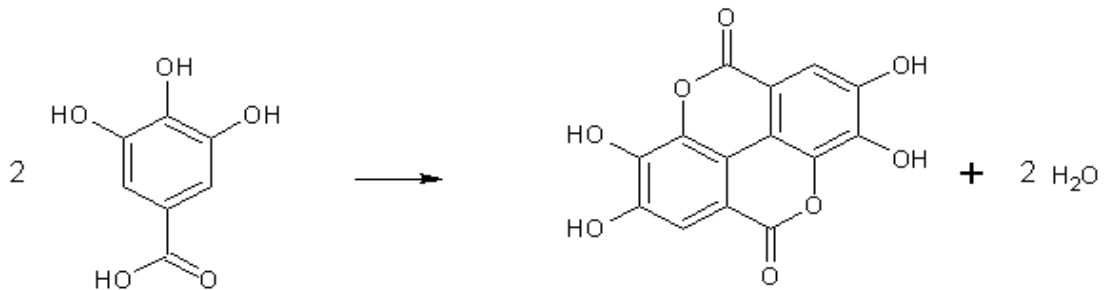
Reakce [12]

- Hydrolýzou (nejlépe kyselou) galotaninů, které obvykle obsahují esterově vázaný cukr, vzniká kyselina galová.
- Molekuly kyseliny galové se na sebe váží též navzájem, a to esterovou vazbou, kdy vzniká kyselina *m*-digalová, viz rovnice 1.



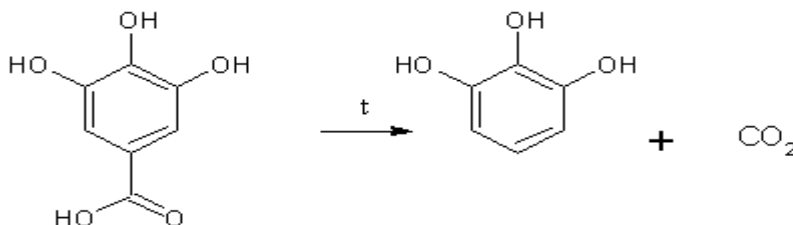
Rovnice 1. Vznik kyseliny *m*-digalové.

- Nebo se na sebe molekuly kyseliny galové vážou C-C vazbou a vzniká kyselina elagová, (hexahydroxydifenová), viz rovnice 2.



Rovnice 2. Vznik kyseliny elagové.

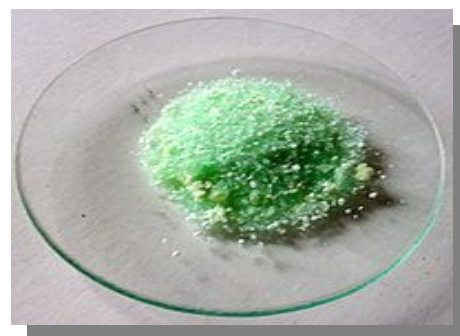
- Odštěpením CO_2 (například zvýšením teploty) vzniká pyrogallol (rovnice 3).



Rovnice 3. Vznik pyrogalolu.

2.2.3 Síran železnatý ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

Heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (obr. 4) je znám také pod triviálním názvem zelená skalice, zelený vitriol, sal martis, sulfát železa (mědi), římská skalice a vitriolum hungaricum. V Antice se také nazýval chacantum nebo attramentum. [2]



Obr. 4. Síran železnatý ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

Heptahydrát síranu železnatého tvoří jemné světle zelené krystalky, které při delším skladování na vzduchu ztrácejí vodu (větrají), postupně tvrdnou a vlivem povrchové oxidace dvojmocného železa na trojmocné mění barvu do žlutého až hnědého odstínu. Roztoky této látky delším stáním taktéž hnědnou kvůli vznikající železité soli. V přírodě vzniká samovolně zvětráváním pyritu (FeS_2), kde se pak nachází v několika stupních hydratace. [13]

Používá se k úpravě pitných, povrchových a technologických vod, k čištění odpadních vod, hubení mechu, ochraně dřeva, výrobě hnojiv, odchromování cementu nebo při léčbě anémie. [14]

2.2.4 Arabská guma

Arabská guma (obr. 5) je pryskyřice, která se získává z mízy některých druhů akácií, zejména z *Acacia senegal*, *Acacia arabica* nebo *Acacia seyal*, které rostou v subsaharské Africe, Ománu, Pákistánu a severozápadní Indii. [15]



Obr. 5. Arabská guma.

Jde o složitou, ale dobře stravitelnou směs sacharidů a glykoproteinů rozpustnou ve vodě. Pryskyřice proniká ze stromu a vytváří kuličky, někdy velké až jako vlašský ořech. Vzhledem se podobá jantaru a její barva je od světle žluté až po tmavě oranžovou. [2]

Tato pryskyřice je dobře známa již z dob starého Egypta, kde se používala k balzamování mumií. [15] Dnes se používá především v potravinářství jako stabilizátor (E 414) či v lékařství jako součást různých léčiv.

Pro své dobré pojivové vlastnosti se ale využívá i k výrobě lepidel či fixativů, akvarelových barev nebo k pogumování tiskových desek. Slouží též jako významné pojidlo tekutých látek, zejména éterických olejů. Jelikož snadno přebírá vonné vlastnosti jiných látek, používá se i jako součást bylinných vykuřovadel.

Při výrobě duběnkového inkoustu se používá k udržení suspenze nerozpustných pigmentových částic. Také mění jeho viskozitu.

2.2.5 Tekutiny přidávané do inkoustů

Většina inkoustů je vyráběna z vody. Protože se však čistota vody v přírodních zdrojích velmi liší a voda z kohoutku může být kontaminována chlorem, kovy z potrubí, vápenatými ionty dalšími solemi, recepty často doporučují používat čerstvou dešťovou vodu. V současnosti je nejlepší pro přípravu inkoustu voda destilovaná. Někdy se ze stejného důvodu místo vody používalo víno, pivo nebo ocet, které byly považovány za čistší. [2]

Alkohol navíc může také v zimě zabránit zmrznutí inkoustu, ale existují i jiná vysvětlení pro jeho použití. Snižuje též povrchové napětí inkoustu, což umožňuje rychlejší vsáknutí do vláken papíru. [2]

Velké množství alkoholu nebo octa může mít také konzervační účinky a zabraňuje růstu plísní na hotovém inkoustu. Ocet zase zmírňuje předčasné srážení komplexů v inkoustu. V mnoha receptech je jako ředidlo používán ocet místo vody, aby se zabránilo snížení intenzity barev inkoustu. Ve skutečnosti není barva snížena přidáním vody o nic víc, než přidáním octa. Zato ale lesk (získaný díky arabské gumě) je méně patrný při použití vody, než při použití octa. [2]

2.2.6 Ostatní přísady

Do duběnkových inkoustů se přidávaly i další přísady, aby bylo dosaženo například zvýšení kontrastu nebo zjasnění barvy.

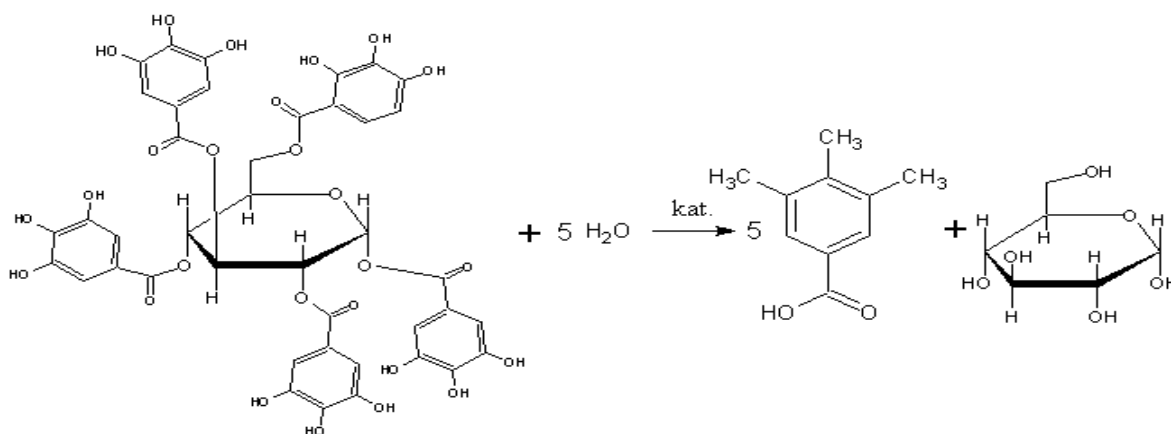
- Pro zvýšení viditelnosti čerstvě připraveného inkoustu se přidávala přírodní barviva, jako je indigo, nebo barviva syntetická, jako jsou třeba anilinová barviva.
- Pro zvýšení obsahu taninů se přidávala kůra granátových jablek, slupky z vlašských ořechů a kůra z různých částí různých druhů dubů a hálek.
- Duběnky byly též nahrazovány extraktem z dubové či smrkové kůry nebo koňského kaštanu.
- Kyseliny se přidávaly pro zjasnění barvy, zpomalení růstu plísní i pro zmírnění předčasného srážení komplexů v inkoustu. V kyselém prostředí jsou totiž ionty vodíku v kyselině galové těžko nahrazovány železnatými a nízké pH brzdí proces oxidace, který je zodpovědný za tvorbu železitého komplexu.
- Cukr, med, pivo nebo guma byly přidávány pro změkčení, jako pojivo a na vytvoření pomalu schnoucího inkoustu.
- Hřebíček, různé soli nebo kamence se používaly ke konzervaci.
- Přidáním peroxidu vodíku se vyráběl hnědý inkoust s patinou stáří.

2.3 VLASTNOSTI DUBĚNKOVĚHO INKOSTU

Svou povahou je duběnkový inkoust organokovová sloučenina rozptýlená v podobě suspenze v roztoku. Aby byl duběnkový inkoust kvalitní, musí projít celou řadou chemických reakcí (kap. 2.3.1).

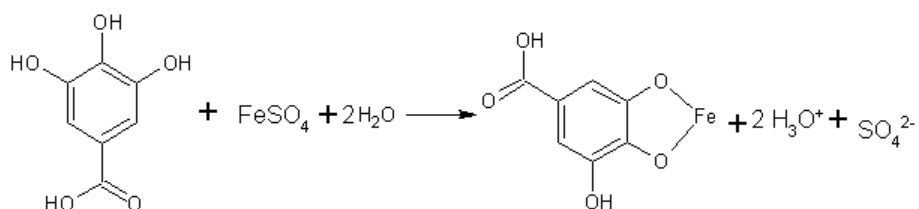
2.3.1 Chemické reakce

Hálky, ze kterých se inkoust vyrábí obsahují různé množství kyseliny galové a dalších taninů. Většinou je však hlavní složkou taninová kyselina, kterou je potřeba nejprve hydrolyzou převést na kyselinu galovou (rovnice 4), čehož lze dosáhnout dvěma způsoby. Prvním způsobem je kvašení, kdy štěpení kyseliny katalyzuje enzym tanasa, tím druhým pak var taninové kyseliny v kyselém prostředí.[6,18]



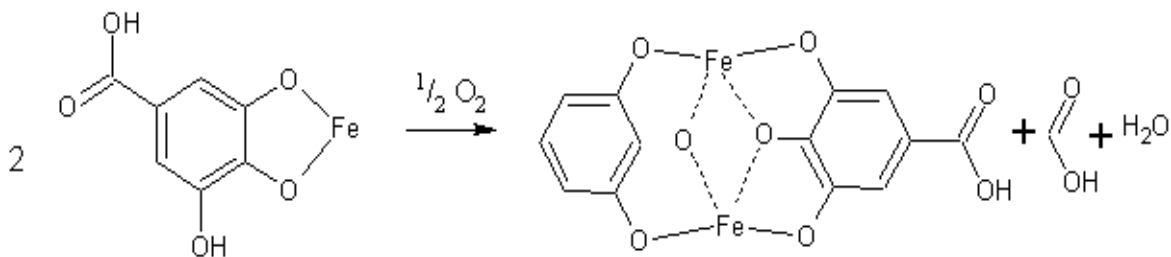
Rovnice 4. Hydrolyza taninové kyseliny za vzniku kyseliny galové.

Podstatou duběnkového inkoustu je chemická reakce mezi kyselinou galovou a železnatými ionty ve vodném roztoku (rovnice 5). Jde o reakci Lewisovy kyseliny a báze za vzniku barevného, ve vodě rozpustného, galátu železnatého. [18]



Rovnice 5. Reakce kyseliny galové se síranem železnatým za přítomnosti vody.

Oxidací galátu železnatého vzniká černý nerozpustný komplex pyrogalolu železitého, tvořeného železitými ionty, navázanými na dvě kyseliny galové (rovnice 6). [18]



Rovnice 6. Vznik pyrogalátu železitého a vody oxidací dvou molekul galátu železnatého.

Malé množství pigmentu je tvořeno reakcí s kyslíkem obsaženým ve vodě, ale většina pigmentu vzniká až po nanesení inkoustu na papír a vystavení působení vzdušného kyslíku. Inkoust tedy tmavne až postupně a proto se často přidávalo ještě jiné barvivo. [2]

Pokud byl inkoust vyroben přímo ze soli trojmocného železa, měl ihned fialovočernou barvu.

2.3.2 Stálost inkoustu

I když byl duběnkový inkoust po staletí ceněný pro svou trvanlivost a bohaté barvy, je známo, že je chemicky nestabilní a agresivní vůči papíru.

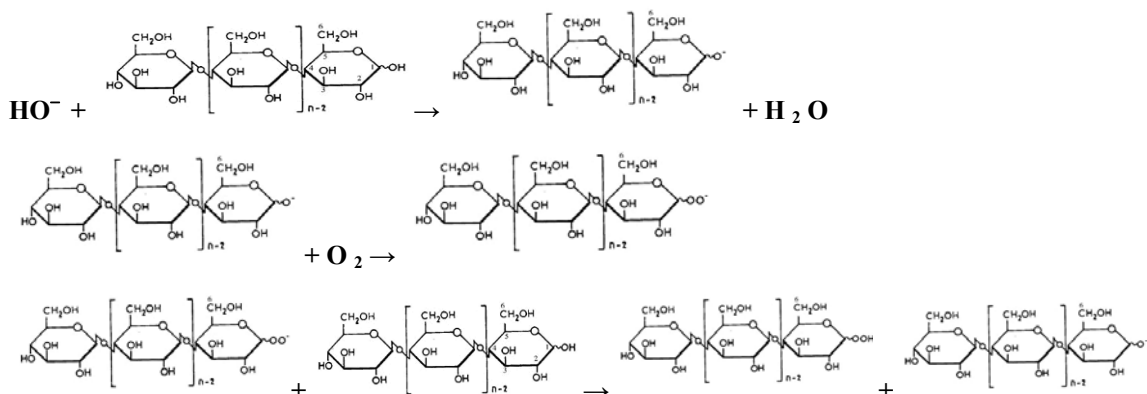
Inkoust totiž většinou obsahuje přebytek železnatých iontů, které reagují se vzdušným kyslíkem a vzniká světlý oxid železitý, což způsobuje zesvětlení barvy inkoustu. Část železnatých iontů způsobuje spolu s kyslíkem a vodíkovými ionty obsaženými v inkoustu řetězovou reakci, kdy nejprve oxidačně-redukční reakcí vznikají železité kationty a peroxidové anionty (rovnice 7a). Z těchto aniontů s dalšími vodíkovými kationty vzniká peroxid vodíku (rovnice 7b), který se Fentonovou reakcí s železnatými ionty rozkládá na hydroxidové anionty a železnaté kationty se oxidují na železité (rovnice 7c). Hydroxidové anionty pak atakují celulosová vlákna v podkladu a přerušují tak mnoho vazeb, které mohou způsobovat proděravění papíru.

Vznikající celulosové radikály spolu ale také reagují a naopak další vazby i vznikají. Poškozený podklad je však méně hydrofilní a proto také sušší a křehčí. [6,18]

Podobně jako železnaté ionty působí i ionty mědi, pokud jsou v inkoustu obsaženy.



Rovnice 7. Vznik hydroxidových aniontů v duběnkovém inkoustu s přebytkem železnatých kationtů.



Rovnice 8. Působení hydroxidových aniontů na celulosu a vznik řetězové reakce.

Síraný a vodíkové ionty, obsažené v inkoustu, mohou vytvářet kyselinu sírovou, která narušuje papír. Inkoust pak prorůstá na druhou stranu a poškozená místa mohou i vypadnout. Tento proces urychluje přímé osvětlení a zvláště ultrafialová složka denního i zářivkového světla. Inkoust má též korozivní účinky na psací nástroje. [2]

Komplex vzniklý smícháním taninových kyselin a sulfátu železa ve vodě je vodou rozpustný a je tedy schopen proniknout na povrch podkladu. Při nanášení na papír se pevně váže do vláken celulózy, při psaní na pergamen se váže na kolagenní vlákna, díky čemuž se nestírá. Vzhledem k mechanismu adheze se dá seškrábat, tím se však poškozuje horní vrstva. Pergamen, ze kterého byl původní text seškrábán se nazývá palimpsest. [2]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jelikož byl duběnkový inkoust nejpoužívanějším inkoustem nejméně po dobu pěti století, je způsobů jeho přípravy nespočet. Některé jsou univerzální, jiné byly naopak připravovány pouze pro psaní na určitý podklad. Liší se proto nejen složením, ale i způsobem přípravy, což mělo ovlivnit hlavně takové vlastnosti, jakými byla barva, konzistence nebo stálost.

3.1 HISTORICKÉ RECEPTY

3.1.1 *Recept I*

Dobry inkoust (Mathioli)

„Chceš-li výborný černý inkoust udělati, vezmi menších kulek duběnkových a tvrdých, zhruba pět lotů, vitriolum tři loty, gummi arabské dva loty, soli půl čtvrtce. Vsyp všechno do polévaného hrnce, nalij na to půl pinty bílého vína vřelého a naplň čistý hrnec. Vystav na slunce a nech státi čtrnáct dnů. Míchej každý den lopatkou a budeš mít výborný inkoust aneb černidlo.“ [16]

3.1.2 *Recept II*

Jak udělat dobré atramentum pro psaní (Jean LeBégue, 15.stol.)

„Vezmi čtyři lahve dobrého vína, bílého nebo červeného, a libru důkladně tlučených duběnek. Duběny nech ve víně 12 dní a každý den je zamíchej tyčinkou. Dvanáctého dne je přeced' přes cedník z jemného lněného plátna, přelij do čisté nádoby, postav na oheň a zahřej, nesmí se však vařit. Pak nádobu odstav a nech jí zchladnout. Až bude voda jenom vlažná, nasyp do ní čtyři unce arabské gummy, která musí být velmi světlá a čistá, a důkladně promíchej. Pak přidej půl libry římského vitriolu a stále to míchej, dokud se vše dobře nespojí. Pak to nech zchladnout a ulož k dalšímu použití. Věz, že inkoust dělaný z vína je pro psaní knih nejlepší, neboť litery jím psané neblednou a z pergamenu jdou spatně vyškrábat. Když ale píšeš inkoustem udělaným z vody, písmena vyškrábeš snadněji, ale může se ti stát, že písmo vybledne.“ [16]

3.2 VLASTNÍ PŘÍPRAVA

Inkousty byly připraveny podle výše uvedených receptur (kap. 3.1).

Aby bylo vyzkoušeno i to, jak přidání dalších přísad ovlivní vlastnosti inkoustu, byla přidána do vzorků inkoustu vyrobeného podle první receptury i kyselina sírová, med a peroxid vodíku.

Jednotky množství použitých látek byly převedeny podle tabulky I. [19]

Tabulka I. Převod dříve používaných hmotnostních a objemových jednotek do SI soustavy jednotek.

<u>Dřívější jednotka</u>	<u>Množství v SI jednotkách</u>
Lot	16 g
Pinta	1,967 l
Libra	513 g
Unce	28,35 g
Čtvrtec	Nenalezeno

3.2.1 Použité materiály a chemikálie

Duběnky.....	SANDRAGON s.r.o.
Víno.....	Vetlínské zelené, Mikulov
Arabská guma.....	PedF UK, původ neznámý
FeSO ₄ · 7 H ₂ O.....	PedF UK, původ neznámý
NaCl.....	PedF UK, původ neznámý
Med.....	domácí výroba
H ₂ SO ₄	Lachema, Brno
H ₂ O ₂	PedF UK

3.2.2 Pracovní postupy

Recept I. (Inkoust I.)

V třecí misce bylo co nejjemněji rozdrceno 50 g duběnek (obr. 6), následně byly přesypány do připravené kádinky. Poté bylo přidáno 32 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, který byl také rozdrcen na jemný prášek. Dále byla přidána rozdrcená čistá arabská guma o hmotnosti 20 g, aby se lépe rozpouštěla. Nakonec bylo přidáno 5 g kuchyňské soli a vše bylo důkladně zamícháno. Mezitím bylo v kádince zahříváno 615 ml bílého vína.



Obr. 6. Rozdrcení duběnek v třecí misce.

Jakmile se víno začalo vařit, bylo nalito do kádinky s ostatními přísadami a mícháno tak dlouho, dokud se vše nespojilo. Hotový inkoust byl ponechán 14 dní stát na okně za teploty 21-24 °C. Každý den byl inkoust zamíchán dřevěnou tyčinkou.

Po 14 dnech byl hotový inkoust přecezen přes sítko, důkladně zamíchán a uložen.

Další obměny inkoustu

Z inkoustu připraveného podle prvního receptu bylo do tří lahviček odlito po 20 ml a do každé byla přidána další přísada.

I.a Do první lahvičky byly přidány 2 ml 10% roztoku kyseliny sírové

I.b Do druhé lahvičky byly přidány 2 ml 10% roztoku peroxidu vodíku

I.c Do třetí lahvičky bylo přidáno 8 kapek medu

Poté co byl obsah jednotlivých nádob pečlivě promíchán, byly lahvičky dobře uzavřeny a uloženy.

Recept II. (Inkoust II.)

K 50 g rozdrcených duběnek bylo přidáno 292 ml červeného vína a vše bylo důkladně promícháno (Obr. 7). Směs byla ponechána stát 12 dní za teploty 21-24 °C a každý den byla důkladně zamíchána čistou dřevěnou tyčinkou.



Obr. 7. Směs rozdrcených duběnek a vína.

Po 12 dnech byla směs přefiltrována přes bavlněné plátno do kádinky a zahřívána přibližně 3 minuty.

Mezitím, bylo odváženo 11 g čisté arabské gumy a 25 g síranu železnatého a v třecí misce bylo oboje najemno rozdrceno. Jakmile byla směs vlažná, byla do ní přidána arabská guma a vše bylo důkladně promícháno, dokud se arabská guma nerozpustila. Poté byl přidán síran železnatý. Hotový inkoust byl nalit do nádoby s uzávěrem a uložen.

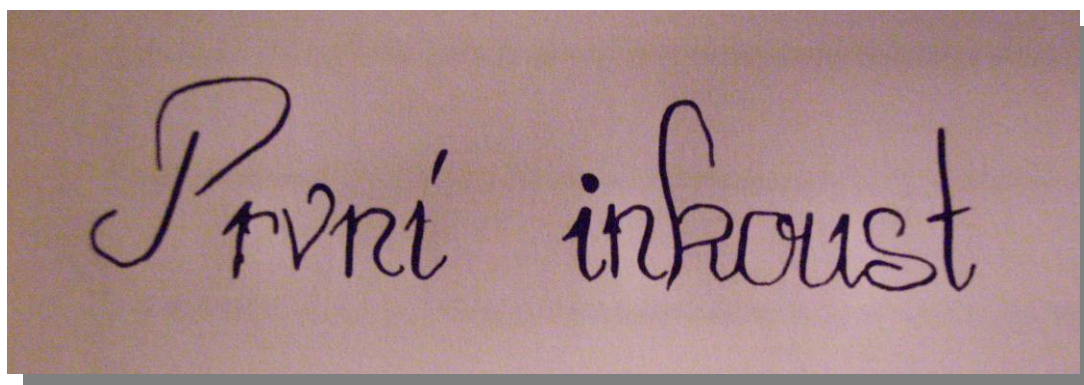
Všechny připravené inkousty byly po třech dnech důkladně promíchány a vyzkoušeny, aby bylo zjištěno, jak píší, jakou mají barvu a konzistenci. Papír s nápisy byl poté ponechán měsíc na denním světle, aby bylo vyzkoušeno, jestli bude některý z inkoustů měnit svou barvu.

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

Připravené inkousty byly vyzkoušeny na papíře a byla sledována rychlost vsakování inkoustu do papíru a počet písmen, které se podařilo napsat na jedno namočení pera - z čehož se dá posoudit hustota inkoustu. Dále pak byla hodnocena barva a sytost jednotlivých inkoustů.

4.1 Inkoust I

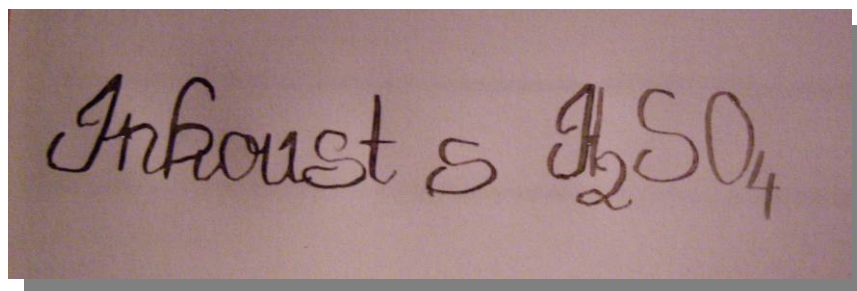
Inkoust měl v nádobě na pohled velmi tmavě modrou až černou barvu, na pisátku se pak držel v poměrně tenké vrstvě. Na jedno namočení s ním bylo možné napsat maximálně dva znaky. Na papíru ulpíval v tenké vrstvě, která se vsakovala během 10-15 vteřin a jen nepatrně se rozpíjela. Inkoust psal sytě černou barvou, která se s časem neměnila (obr. 8).



Obr. 84. Nápis psaný inkoustem připraveným dle prvního receptu.

4.2 Inkoust s 10 % kyselinou sírovou (I.a)

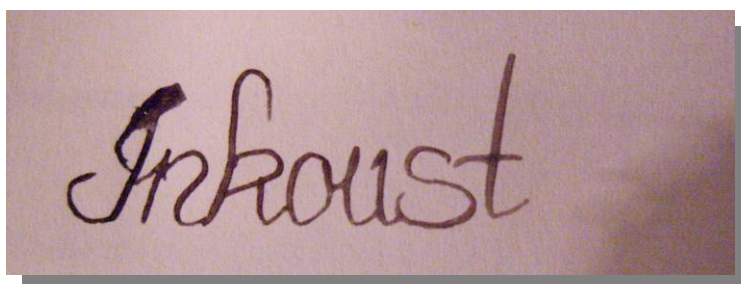
V nádobě byl inkoust velmi tmavě zelený, na okrajích na světle až nahnědlý. Na pisátku zůstával v tenké průhledné vrstvě, která pomalu stékala. Po nanesení na papír tvořil světle zelenou barvu, která pomalu hnědne, až asi do jedné minuty zčerná, ale zůstává světlejší, než u ostatních inkoustů (Obr. 9). Vsakoval se však během 2-3 vteřin. S inkoustem na jedno namočení bylo možné napsat maximálně tři znaky.



Obr. 9. Nápis psaný inkoustem s 10% H₂SO₄.

4.3 Inkoust s 10 % peroxidem vodíku (I.b)

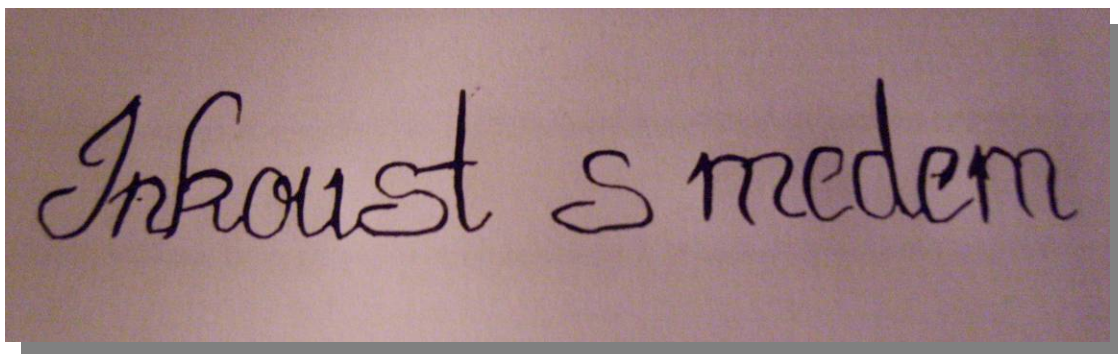
Inkoust v nádobě byl matně černý, na pisátku ulpíval s o něco větší vrstvou, než u předchozího inkoustu (kap. 4.4). Na papíře tvořil tenkou, velmi světle hnědou vrstvu, která velmi rychle tmavla a zasychala (obr. 10). Výsledná sytě černá barva se projevila do půl minuty.



Obr. 10. Nápis, který byl napsán inkoustem s 10% H₂O₂.

4.4 Inkoust s medem (I.c)

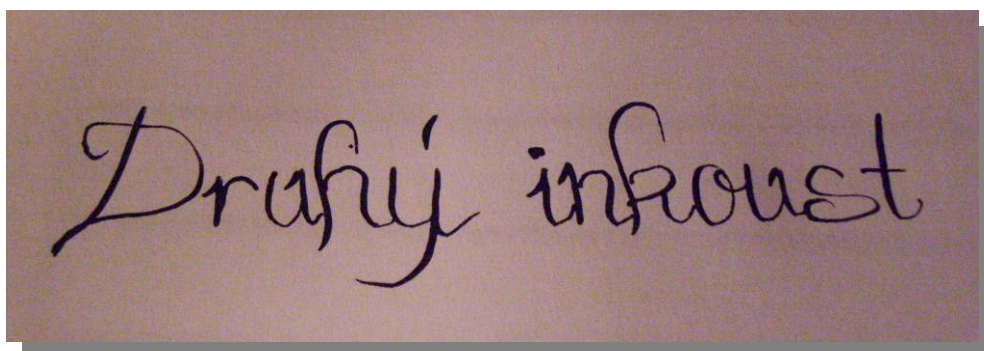
Inkoust byl v lahvičce sytě černý, na pisátku ulpíval ve slabší vrstvě a také tvořil velmi tenkou vrstvu na papíře, která schla déle, než ostatní inkousty. Inkoust z jednoho namočení vydržel na napsání až 10ti znaků stejné barvy a ještě na další dva světlejší znaky (obr. 11). Tato světlejší písmena ještě během několika vteřin ztmavla, ale zůstávala světlejší, než ostatní.



Obr. 11. Nápis psaný inkoustem s medem.

4.5 Inkoust II

Tento inkoust byl v lahvičce na pohled tmavě modrý, na písátku tvořil o něco silnější vrstvu, než předchozí inkoust, která nestékala. Na jedno namočení s ním ale bylo možné napsat pouze jeden znak. Na papíru ulpíval v silnější vrstvě, která se vsakovala během 15-20 vteřin a nerozpíjela se (obr. 12). Psal černou barvou, která po zaschnutí ještě lehce ztmavla, ale dále se již neměnila.



Obr. 12. Nápis psaný pomocí inkoustu připraveného dle druhého receptu.

5. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo vypracovat rešerši o používání duběnkových inkoustů, o kterých nehovoří příliš mnoho literárních pramenů. Ačkoliv se tento inkoust po staletí denně používal, pozornost byla v literatuře věnována hlavně dílům, která byla díky němu vytvořena. V této bakalářské práci se podařila shrnout jak přípravu jednotlivých druhů duběnkových inkoustů, tak i jejich složení a historické použití.

Dalším úkolem této práce bylo připravit duběnkové inkousty podle středověkých receptur a porovnat jejich kvalitu. Bylo zjištěno, že na výsledné vlastnosti inkoustů neměl způsob přípravy téměř žádný patrný vliv. Pouze po přidání medu se s inkoustem psalo lépe, což potvrzuje důvod, proč jej lidé ve středověku do inkoustu přidávali. U kyseliny sírové či peroxidu vodíku se však nepodařilo prokázat změny vlastností inkoustu, pro které byly ve středověku do inkoustů přidávány (kap 2.2.6).

Z časových důvodů nebylo možné posoudit, zda způsob přípravy nebo složení má z dlouhodobého hlediska vliv na jejich vlastnosti. Případné změny se během šesti měsíců po přípravě inkoustů ještě nemohly dostatečně projevit.

6. LITERATURA

1. Carvalho D. N., Forty Centuries of Ink, 1904, dostupná na <http://www.worldwideschool.org/library/books/tech/printing/FortyCenturiesofInk/toc.html> [2010.03.19]
2. Eusman E., Karnes C., The ink corrosion website, <http://www.knaw.nl/ecpa/ink/index.html>; [2010.03.19]
3. Edmonds E. T., An indicator of its time: two millennia of the iron–gall–nut test, The analit prospective, 1998
4. Shelley M., Conservator of Prints and Drawings, <http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v08/bp08-07.html>; [2010.03.04]
5. Kendall L. F. , Iron Gal Ink, článek je součástí učebnice *Real World of Chemistry* 6th ed, Hunt Publishing, dostupný na <http://realscience.breckschool.org/upper/fruen/files/Enrichmentarticles/files/IronGalInk/IronGalInk.html>; [2010.03.12]
6. Mitchell Ch. A., Inks : their composition and manufacture; Griffins Technical Publishing, 1867
7. The holiday zone, <http://www.theholidayzone.com/reformation/illuminated-manuscript-1.jpg>; [2010.02.10]
8. Bouček, Z. 8. nadčeled' Žlabatky – cynipoidea. In Kratochvíl, J.a kol. Klíč zvířeny ČSR, díl II. Nakladatelství ČSAV, Praha, 1957
9. Arboretum Žampach, http://www.uspza.cz/index_sub.php?id=10371; [2010.02.10]
10. Horčíčko P., Lysoněk I., Atlas rostlin a živočichů, 2004, http://www.guh.cz/edu/bi/biologie_bezobratli/html09/foto_134.html; [2010 03.12]
11. Wikipedia.org-duběnkový inkoust http://cs.wikipedia.org/wiki/Dub%C4%9Bnkov%C3%BD_inkoust; [2009.12.27]

12. Encyclopædia Britannica,
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/224366/galic-acid>; [2010.03.12]
13. Wikipedia.org-síran železnatý
http://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADran_%C5%BEeleznat%C3%BD; [2010.02.17]
14. KEMIFLOG,http://www.kemifloc.cz/index2.php?action=show&id_java=x19-34-45x&id=45; [2010.02.17]
15. Avalonia, <http://www.avalonia.cz/zbozi/arabska-guma>; [2010.01.22]
16. Hřebíčková B. A., Recepty starých mistrů aneb Malířské postupy středověku, Computer Press, 2006
17. Thompson D.V.: Materiály středověké malby. Archiv AVU, 1994
18. Farusi G., Klášterní inkoust-propojení chemie a historie
<http://www.scienceinschool.org/2007/issue6/gals>; [2010.03.19]
19. Converter, <http://www.converter.cz/prevody/hmotnost.htm>; [2009.12.27]