

SZATHMÁRY LÁSZLÓ (1880–1944): A GRÜNSPAN EGYKORI ELŐÁLLÍTÓI¹

A szöveget és annak digitalizálását ellenőrizte: Gazda István

A grünszan az egyik legrégebbi, zöld színű vízfesték és olajfesték alapanyagául szolgáló vegyi anyag volt, amelyet az ókorban is ismertek. Az egyes kultúrákban nem mindig ugyanazt a vegyi anyagot értették a grünszan név alatt. A grünszan a réznek egy normális, valamit több bázisos ecetsav-sójának összefoglaló megnevezése. Ide sorolandó az ecetsavas réz, és a kék grünszan, amely a bázisos réz-acetátok egyike. A réz-acetátból és réz-arzenitből álló vegyület képezi a schweinfurti vagy császárzöld elnevezésű festék alapanyagát. Összetétele miatt rendkívül mérgező, forgalmazását emiatt be is tiltották. Mindezek alapján elmondható, hogy e témakör történeti áttekintése nem egyszerű.

A grünszan régi magyar nevei:

1544	Krispan	Nádasdy levelezés ²
1584	Grispan	Nádasdy levelezés ³
16. sz.	Crispan	Lugossy-kódex ⁴
1660	Grispany	Kecskeméti
	Grispan	Kecskeméti ⁵
1666	Grispan	Kézirat ⁶
1672	Crispan	Fekete Imre kézirata ⁷
1742	Grünszán	Miskoltzi ⁸
1784	Krispán	Benkő ⁹
1805	Krispán	Fábián ¹⁰

¹ Forrás: Szathmáry Lászlónak a Magyar Vegyészeti Múzeumban őrzött kéziratából. Nyomtatásban most első alkalommal jelenik meg.

² Nádasdy Tamás családi levelezése. Kiad.: Károlyi Árpád, Szalay József. Bp., 1882. p. 41.

³ Uo. p. 49.

⁴ Lugossy-kódex. = Századok, 1877. p. 234.

⁵ Kecskeméti W. Péter ötvöskönyve. Bev.: Ballagi Aladár. Bp., 1884. p. 122.

⁶ OSzK Kézirattára. Oct. Hung. 763.

⁷ OSzK Kézirattára. Quart. Lat. 2194.

⁸ Miskoltzi Ferenc: Manuale chirurgicum avagy chirurgiai uti-társ ... Győr, 1742. p. 440.

⁹ Werner Ábrahám: A köveknek és érczeknek külső megesmértető jegyeikről ... Ford., bőv.: Benkő Ferenc. Kolozsvár, 1784. p. 79.

1857	Krispán	Oroszhegyi
1857	Ecetsavrézéleg	Oroszhegyi ¹¹

A grüspan az egyiptomiak régóta ismerték. Azonban a grüspan elnevezésen nem mindig ecetsavas rezet értettek, hanem örölt malachitot is, amelyet Lipsius szerint a tinai-hegyek bányáiból szereztek be. A 'grüspan' a görögöknél sem volt tisztázott fogalom. Platón ezt mondja: „a rézércek mellett előforduló, belőle lassan kifejlődő földes anyagot grüspannak nevezik”.¹² Grüspanon tehát itt réz-karbonát értendő. A görögök minden zöld vegyületet, ami a rézen képződik, grüspannak neveztek, pl. a rézrozsát is. Ez volt a természetes grüspan.

Dioskorides már mesterséges grüspanról ír, amikor azt állítja, hogy a réz, égetett réz és rézvirág ecettel leöntve grüspant szolgáltat.¹³ Előállítás nagyban úgy történt, hogy egy hordóba erős ecetet öntöttek és fölé rézlemezeket függesztettek. A hordót befedték, s tíz napig állni hagyták. Ezután a lemezekről a grüspan lekaparható lett. Említi azt is, hogy grüspan előállítható úgy is, hogy rézlemez régi, állott bortörkölybe áztatnak. Készíthető továbbá rézből és ecetből, ha azokat rézmozsárban dörzsöljük. Végül említi, hogy horzsakövel, márványporral, réz-vitriollal hamisítják. Plinius kiegészíti Dioskorides feljegyzéseit azzal, hogy a grüspan hevítve laza hamuvá (CuO) alakul át.¹⁴ Azt is említi, hogy ha a réz felületét olajjal, zsírral vagy kátrányos anyaggal bevonják, akkor nem képződik grüspan. Vitruvius a grüspan készítéséről azt mondja, hogy a hordó fenekére rőzsét, gallyat tesznek és azután öntik rá az ecetet.¹⁵

Nálunk a grüspan első emléke Kolozsvári Cementes Jánosnál olvasható. Ő ezt mondja: „Vég rézből veretett pléhet és függeszd egy fazékban, ki mázos legyen és abban tölts erős ecetet és felül csináld be jó erőssen, hogy semmi füst belőle ki ne jöjjön, és hadd állni három hétig avagy négyig, és nyisd meg azután az fazekat és találsz benne jó grispan, ezt híják ebben az könyvben viridisnek. És ezt vakard le az pléhről és az után függeszd megint az fazékban, mint azelőtt, és legyen rajta ecet, mint annak előtte megmondtam, ezt mind addig cselekedjed, az míg az rézpléh grispanná változik.”¹⁶

Kecskeméti Péter ötvös receptje a következő: „Verj igen vékony veres rezet, metéllyed aprón, oltatlan meszet, szőlő egest is vég hozza, erős eczettel csináld össze, szoros szájú korsóban, tedd le ganéban, had álljon húsz napig ott, azután vedd ki onnét és tiszta grispany lészen.”¹⁷ A grüspan további előállítási módját Kováts Mihály (1807) a következőképpen adja meg: „A veresréz leveleket rétegesen (stratum super stratum) a' forrásban lévő szőlő törköly közé rakják, egy darabig így tartják, azután onnét kiszedvén, azokat vízzel megnedvesítik, továbbá egy halmazba rakják, és viszont így tartják egy ideig, végre ezen levelekről a' grispánt levakarják”.¹⁸

Ugyanígy módon írja le a festék készítését Gergelyffi András: „... így a' közönséges krispán, savanyú borral, törköjél, vagy etzettel megemésztetett réz pléhekből származik; az említett réz táblákat, rétenként törköly közé rakják; hoszas üdő múlva, levakarják rólok a' krispánt, de a' táblákat ismét vissza rakják, mind addig, míglen egészen krispányá változnak,

¹⁰ Chaptal: Visgálódó és oktató értekezés a' szőlő-mívelésről. Ford.: Fábián József. 2. köt. Veszprém, 1814. p. 694.

¹¹ Strecker Adolf: A szervényi vegytan rövid kézikönyve. Magyarította Oroszhegyi Józsa. Pest, 1857. p. 72.

¹² Platon: Timäus VI. p. 181.

¹³ Dioskorides: Lib. 5 cap. 89, cap. 92; Lib. 1 cap. 91.

¹⁴ Plinius: Lib. 34 cap. 21, cap. 26, cap. 27; Lib. 15 cap. 8.

¹⁵ Vitruvius: Lib. 2 cap. 12.

¹⁶ Magyar Aranyolvasztók Könyve. Az erdélyi és nagybányai bányászatra, az aranyolvasztásra vonatkozó följegyzések, utasítások. (1570–1699). OSzK Kézirattár. Oct. Hung. 484. p. 4.

¹⁷ Kecskeméti W. Péter ötvöskönyve. Bev.: Ballagi Aladár. Bp., 1884. p. 122.

¹⁸ Gren Fridrik Albert Korlát: Chémia vagy természettitka. Ford.: Kováts Mihály. 4. köt. Buda, 1807. p. 88.

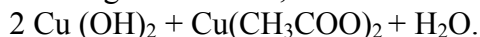
mellyet ha etetben felolvasztván, kipároltattnak, *kristájos krispánt* nyernek.”¹⁹ Ezek a receptek elég világosan megmagyarázzák a grüspan készítését, de annak kémiai szerkezetére is engednek következtetni.

A jelenlegi kémiai ismertek alapján a következő grüspanokat különböztetjük meg:

– a neutrális zöld grüspan, melynek szerkezetét a következő képlet magyarázza:



– a világoszöld színű, kétszer bázikus grüspan, amelynek képlete:



– a kék, egyszer bázikus grüspan, melynek képlete:



– a zöld, félbázikus grüspan, melynek szerkezetét ez a képlet világítja meg:



Eszerint négyféle grüspan ismerünk.²⁰

Kolozsvári szerint vörösréz-lemezeket kell felfüggeszteni egy fazékban, amelyben erős ecet van, azután jól le kell zárni, hogy az ecet el ne párologjon. Három-négy hét múlva a lemeztől lekaparható a képződött grüspan, s a művelet újra kezdődhet. Melegítésre nincs szükség, csak arra, hogy az ecet erős legyen.

Mivel a Kolozsvári idejében gyártott réz, valamint az ismételt desztillálással nyert ecet elég erős volt, a képződött vegyület valóban grüspan lehetett. Csak az a kérdés, hogy melyik.

Tekintettel arra, hogy a fazékban sok víz volt, mert bármily erős volt is az ecet, a 100%-ot meg nem közelítette, és részt vett a vegyfolyamatban, s így Kolozsvári receptje valószínűleg grüspankeverék volt, félbázikus és kétszer bázikus só: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ezt a terméket hasonló módon néhány helyen még gyártják, s hol svéd, hol angol, hol német grüspan néven ismerik.

Ezzel szemben áll Kecskeméti receptje, amelyben az égetett mész, az ecetsav és az éretlen szőlőben bőven található borkósav játszott szerepet. Maga az égetett mész a rezet nem támadja meg, de egyesül az ecetsavval, a borkósavval. Kecskeméti nem ír az arányokról, s így nehéz határozott vegyületekről beszélni, de a rézre a kalcium-acetát és a kalcium-tartarát hathatott. Hogy a két vegyület hatást fejtsen ki, melege volt szükség, ezért helyezte rothadó ganéj közé az edényt. A rothadó ganéj egyenletes melege állandó hőmérsékleten tartotta a keveréket. Mivel kézenfekvőbb a feleslegesen égetett mész alkalmazása – mely a víz elemeivel részben kalcium-hidroxiddá egyesült –, a keletkezett festék nagyon kevert lehetett. Valószínűleg kétszer bázikus só volt, amelyhez sok mész-hidroxid, réz-tartarát és egyéb vegyület keveredett.

A Kováts és Gergelyffi által leírt módszer szintén régi eredetű. Ez egy régi francia eljárás, amelyről N. Lémery,²¹ N. Lefèbvre,²² Montet²³ és mások emlékeznek meg, s amely módszer Montpellier és Grenoble körül azóta is használatos.

¹⁹ Gergelyffi András: *Technologia, vagyis a' mesterségek és némelly alkotmányok rövid leírása*. Pozsony, 1809. p. 169.

²⁰ *Enzyklopädie der technischen Chemie*. Hrsg.: Fritz Ullmann. 5. Bd. p. 16. (A teljes sorozat 12 kötetben jelent meg 1914–1922 között – a szerk. megj.)

²¹ Nicolaus Lemerus: *Cursus chymicus, oder Volkommener Chymist*. Dresden, 1754. p. 195.

²² Nicolas Lefèbvre: *Neuvermehrte-chymische Handleiter und Guldenes Kleinod...* Nürnberg, 1685. p. 760.

²³ Jacques Montet: *Sur le verd-de-gris*. In: *Mémoires de l'Académie des Sciences*. Paris, 1750, 1753, 1776.

Kováts a grüspan szerkezetéről ezt mondja: „A’ grispán egy kevés ecetsavanyból, szénsavanyból, vízből, és tökéletlen veresrézmészből [réz-oxid] álló elegy.”²⁴ Tehát Kováts idejében még tökéletlenül ismerték e sónak az összetételét. Ma tudjuk, hogy az ezzel a módszerrel keletkező grüspan szerkezete: $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

A grüspan ecetsavban feloldódik. Ha az oldatot befőzzük, a neutrális grüspannt kapjuk, amelyet a régiek „crystalli veneris”-nek neveztek, Kováts pedig „letsepegett grispán”-nak.

Minderről N. Lémery²⁵ munkájában részletesen szól.

Az ifjabb Jacquin a grüspannak ecetsavban való oldatát: „Destillirten Grüspan”-nak nevezi, amelynek egyéb nevei: „Aerugo destillata seu crystallisata, Acetis cupri, Cuprum acetatum”.

Magyarországon az első, aki grüspannt gyártott, a hegyaljai szőlőbirtokos, Dercsényi János volt, ott felhalmozott bortörkölyrel gyártotta a grüspannt. Megfigyelte, hogy a tokaji mustot savanyú rézedényben nem szabad főzni. 1796-ban így írt: „Láttam akkor, hogy a’ savanyú mustot, egy réz üstben lefőzték, a’ mikor, a’ mustnak savanyúsága, az üstöt, minekutánna abban, egy darabig állot volna, zölddé tette. Minthogy a’ Mustnak, ilyen lefőzésére, többnyire réz edényekkel élnek, ha a’ must, savanyú talál lenni, annak a’ grispán által lehető megmérgezése, épen nem képtelen.”²⁶ Dercsényi grüspan-gyártásáról a Tudományos Gyűjteményben is szó esik.²⁷

Néhány érdekes adat:

- az 1796. november 20-i jelentés szerint a grüspan ára fontonként két kr helyett két pfennig lett²⁸
 - az óbudai izraelita kékfestők grüspan szükségletüket 1809-ben Bécsből szerezték be²⁹
 - 1809-ben Pozsonyban a „Donau gasse Nr. 605” alatt gyár dolgozott, amely desztillált grüspannt készített. A gyár tulajdonosai Schöninger Iván és Fahrlich Antal gyógyszerészek voltak. Gyártmányaikat Mitterpacher Lajos és Kitaibel Pál vizsgálták meg, és jónak találták³⁰
- a grüspangyártás lelkes pártfogója volt Nendtvich Károly professzor is.

²⁴ Kováts id. fordítása. 4. köt. p. 88.

²⁵ Lemerus id. műve (1795) p. 193.

²⁶ Derczeni Derczeni János: A tokaji bornak termesztéséről, szűréséről és forrásáról. Magyarúl Ö. F. G. P. P. által. Kassa, 1796. p. 3.

²⁷ Tudományos Gyűjtemény, 1823. No. 4. p. 27.

²⁸ Országos Levéltár. Kanc. 2186.

²⁹ Országos Levéltár. Reg. Comm. 1808. fons 14.

³⁰ Országos Levéltár. Reg. Comm. 1809. fons 14.