Alessandro Gusmano

Storia degli antichi inchiostri per scrittura e per stampa – pag. 5

歷代書寫及印刷墨水之變遷 - 页103

Writing and printing inks through the ages – page 187

Sponsored by

REINOL®

Copyright © 2008 Alessandro Gusmano – Torino – Italy

In memoria di Michelangelo Gippa
ed in celebrazione dei nostri primi 30 anni

In memory of Michelangelo Gippa
and for the celebration of our first 30 years

Indice

Introduzione

1. Generalità
   1.1 Antica fabbricazione cinese
   1.2 Diffusione degli inchiostri nel mondo antico

2. Documentazione di antichi inchiostri

3. Gli inchiostri ferro-gallotannici

4. *Inchiostri tipografici*
   4.1 Moderne analisi sull'inchiostro gutenberghiano
   4.2 Composizione dell'inchiostro gutenberghiano

5. Inchiostri rinascimentali, secenteschi e settecenteschi

6. L'inchiostro litografico

7. Progressi della chimica
   7.1 Fabbricazione ottocentesca degli inchiostri
   7.2 Breve digressione sulle penne metalliche (pennini)
   7.3 Nuovi strumenti scrittori
   7.4 La rivoluzione delle sfere
   7.5 Un nuovo modo di esprimere la scrittura: i pennarelli

8. Nuovi inchiostri per la stampa
   8.1 Inchiostri ad alta viscosità
   8.2 Inchiostri poco viscosi o "liquidi"
   8.3 Inchiostri serigrafici e calcografici
   8.4 Inchiostri speciali

Conclusione

Bibliografia cronologica

Sinossi storico-bibliografica

…non portò voce mai, né scrisse inchiostro,
né fu per fantasia già mai compreso.
Dante, par. 19, 8-10

Introduzione

La scrittura ha prodotto documentazioni che costituiscono il patrimonio storico, spirituale e scientifico dell'umanità, includendo nella scrittura, ovviamente, tutti i tipi di grafemi, ideogrammi, pittogrammi, scritti o dipinti.
L'elaborazione di inchiostri sempre più perfezionati ha consentito alla scrittura di divenire il principale mezzo di comunicazione della storia.
Per molti secoli i *grafemi* (ogni tipo di segno grafico) furono incisi in pietre, su tavolette di materiali vari, in seguito scritti con opportuni mezzi di contrasto ottico (inchiostri) su supporti di derivazione vegetale (papiro, bambù e altri) e animale (pergamene di vario tipo); negli ultimi dieci secoli circa prevalse di gran lunga la scrittura su quel complesso sistema vegetale-minerale che è detto carta.
Le caratteristiche principali degli inchiostri per scrivere, cui hanno mirato i fabbricanti nella plurimillenaria loro esperienza sono: colore, scorrevolezza, adesione e penetrabilità nei supporti, asciugabilità, persistenza nel tempo; è necessario, inoltre, che gli inchiostri siano inodori e non tossici, che non diano luogo ad azioni corrosive per i supporti sui quali vengono deposti.

Dalla metà del XV secolo, con l'invenzione della tipografia, l'industria della stampa (pre-esistente in forma embrionale) ha richiesto nuove formulazioni di inchiostri e la diffusione delle comunicazioni "inchiostrate" è cresciuta esponenzialmente nel tempo.
L'evoluzione storico-tecnica degli inchiostri è ben poco nota al grande pubblico; in sostanza gli inchiostri hanno documentato di tutto, ma esistono pochissime pubblicazioni che trattino delle loro origini e della loro storia; anche la presente trattazione è ben lungi dall'esaurire le investigazioni e gli studi sull'argomento, che per le sue imprescindibili componenti tecniche non è facilmente divulgabile.

1. Generalità

L'archeologia dimostra che si iniziò a scrivere incidendo pietre, tavolette di argilla, tavolette di cera, cortecce d'albero. Ovviamente tali forme espressive non richiedevano mezzi di "contrasto ottico" poiché l'incisione stessa consente una marcata differenza tra i segni (grafismi) da leggere e il piano del supporto.
In seguito la nascita di nuovi supporti scrittori come il papiro, la pergamena e, poi, la carta, rese necessario, per scrivere su di essi, un deposito di materiali di contrasto, mediante pennelli, calami, penne e altro, non esistendo possibilità di incisione.

Il termine *inchiostro,* con cui si definiscono genericamente tali materiali di contrasto, deriva dal greco *enckauston*, che significa *bruciato, cotto*, forse alludendo al nerofumo, principale fonte antica di pigmenti neri, che si produce nella combustione di legni resinosi e scarti vegetali e animali. Tale combustione veniva condotta in recipienti ceramici sormontati da coni di terracotta (in seguito metallici), che raccolgono i fumi e condensano il carbonio in essi contenuto sotto forma di polveri più o meno fini e regolari.
Gli inchiostri per la scrittura sono dunque dei preparati, generalmente liquidi, che permettono di tracciare su carta o su altro supporto idoneo, dei segni ben contrastati otticamente rispetto al supporto stesso, cioè con assorbimento di luce assai marcato, perciò tali segni appaiono scuri, neri, bruni o di altro colore, ma comunque consentono una facile lettura.

In breve, si dicono *pigmenti* i componenti solidi di inchiostri (e di lacche, vernici), suddivisi in particelle o granuli, che rimangono invariati nella loro composizione durante il processo di scrittura o di stampa e anche dopo essiccazione. In antico i pigmenti si ottenevano dalla polverizzazione di minerali e terre colorate, per esempio il blu dal lapislazzuli, il rosso dal cinabro, il giallo dal realgar, il verde dalla malachite, il bruno (in svariate tinte) dalla terra di Siena e da altre terre (fig. 1,2, 3,4,5).
Con il termine *veicolo o legante* si indica la parte fluida, che tiene in "sospensione" il pigmento nell'inchiostro: compito del veicolo è rendere possibile un fluido trasferimento del pigmento dal mezzo di scrittura o dalla forma stampante alla carta insieme al fissaggio sulla carta stessa.

I coloranti sono sostanze naturali o sintetiche si sciolgono nei veicoli impiegati e ovviamente forniscono tinta e saturazione di colore agli inchiostri. I principali, da cui sono ottenibili vaste gamme di colori per miscelazione, sono i rosso-aranciati, gli azzurri e i gialli.

Tra i coloranti vegetali rosso-aranciati solubili in acqua, l'*alizarina* è uno dei principali, insieme alla *purpurina*, presenti entrambi nelle radici della robbia (*Rubia tinctorum*) pianta erbacea perenne (fig. 6,7,8). Già in tempi molto antichi veniva utilizzata in Asia, per tingere i tessuti; gli Egizi la utilizzarono per tingere le stoffe almeno a partire dal 1600 avanti Cristo.

Per ottenere la polvere colorante le radici vengono essiccate e successivamente macinate; la polvere può essere conservata per diversi anni.

Il relativo principio colorante estratto da leguminose della specie *Haematoxylon campechianum* presenti nel sud e nel centro America, l'*ematina*, è detto *Rosso di campeggio* perché questa pianta è originaria della Baia di Campeche nel Messico. Il colorante si estrae tritando la corteccia.

I coloranti azzurri (indaco) si estraevano dalla *Polygonum tinctorium*. (*Persicaria* dei tintori) specie erbacea annuale. L'indaco si ricava pure per estrazione dalle foglie della *Isatis tinctoria* (detta *guado*), pianta biennale, le cui foglie raccolte nel primo anno vengono utilizzate per l'estrazione dell'indaco. Anche la *Isatis indigotica* (*guado cinese o tein-cheing*), specie strettamente correlata, è adatta allo scopo (fig. 9,10,11,12,13).

I coloranti gialli si possono estrarre dalla *Reseda luteola* (*reseda*), pianta erbacea che contiene un principio colorante molto resistente, di un bel giallo vivo, la *luteolina*, impiegato da tempi preistorici soprattutto per la colorazione di fibre tessili e di preferenza della seta (fig. 14,15,16).

1.1 Antica fabbricazione cinese

L'origine di liquidi scrittori, secondo alcuni storici, risalirebbe al terzo millennio a.C. e un inchiostro sarebbe stato inventato dal cinese T'ien Ciù (Tien Tcheu) che visse ai tempi dell'imperatore Hwangti (2500 a.C. circa). Secondo lo storico Chao-Shwo-chi (circa 1000 a.C.) i bastoncini di inchiostro (lacca per scrivere) in uso allora erano formati da colla animale e nerofumo ottenuto da lampade, pestato fino a divenire finissimo. In quel tempo la qualità della lacca per scrivere era addirittura controllata da ispettori dell'imperatore.
Huang Tsung, imperatore dal 713 al 755 d.C., si dilettava nel far inchiostri, ma viene ricordato soprattutto Tsu-Min, ispettore sotto i Tang: la sua fama era tale che il suo nome si ritrova in ricette per inchiostri fino al XIV secolo.

Un'altra leggenda riferisce che nel 620 a. C. un re coreano offrisse all'imperatore cinese alcuni bastoncini di quella lacca; questa storia però non è sorretta da documenti.

La prima formula certa, descritta nel libro *Tsi Min Jao Shu* di Kia-se-che (V o VI secolo d.C.), per la preparazione di inchiostri, si basava su di un veicolo oleoso. Il testo, giunto a noi assai lacunoso, dà le proporzioni per miscelare il nerofumo ottenuto da lampada con tale olio.
Successive ricerche indicano come inventore della formula tal Wein Tsu, tra il terzo e il quinto secolo d.C.

Tale inchiostro, inalterabile, viene fabbricato a partire dal *nerofumo*, (fuliggine del legno), resa compatta tramite l'aggiunta di colla animale ottenuta da substrati del derma, quindi mescolata a olio di sesamo o di *tong* (pianta oleosa, l'*Aleurite fordii*). Ad alcuni inchiostri di qualità venivano incorporati degli additivi come muschio, canfora del Borneo, e perfino polvere d'oro, che conferivano profumo e particolari riflessi nella scrittura.
Si produceva nerofumo bruciando, in presenza di poca aria, legni resinosi (abete, pino), o sostanze come grassi e gelatina animale, pece, tralci di vite, resina, alcuni semi. La combustione veniva effettuata con una lampada posta in larghi recipienti di terra cotta (con piccoli fori per il tiraggio dell'aria), sormontati da coni di terraglia contenenti una scodella piena d'acqua (per il

raffreddamento) destinati a raccogliere il denso fumo, che formava una polvere nera, fine, vellutata, leggera. Essa, unita a leganti liquidi più o meno viscosi dava luogo ad una sospensione utile per scrivere.

Per ottenere l'inchiostro di China classico, in bastoncini, dopo aver preparato il nerofumo, come si è accennato, lo si macinava ed impastava aggiungendo la colla calda. Questa pasta poi si divideva in piccole sfere che erano avvolte in un panno e riscaldate a bagnomaria per 15 minuti. L'operazione successiva consisteva nello sbattere tali sfere, per disperdere il pigmento (il nerofumo) nel veicolo (la colla); più il trattamento era lungo, più il prodotto ottenuto era di buona qualità. A questo punto veniva aggiunta una soluzione di canfora o di acqua di rose e canfora, che veniva incorporata e rammolliva un poco ogni sfera: alla pasta così ottenuta si dava poi forma di bastoncino. Una volta asciutti i bastoncini venivano conservati in un posto non umido, poiché l'umidità avrebbe potuto decomporli, facendo "rinvenire" la colla.

Sui bastoncini d'inchiostro più antichi delle iscrizioni precisavano la cura con cui erano realizzati: "Colla leggera, 10.000 colpi di pestello... o 100.000 colpi!" L'inchiostro più apprezzato proveniva dal sud dell'Anhui, dal distretto di She (She Xian), vicino al Huang Shan (Montagna Gialla), dove crescono pini e abeti resinosi; ma l'inchiostro di Huizhou - i famosi bastoncini *huimo* - nello Hunan ebbe pure grande fama (fig. 17,18,19).

I bastoncini d'inchiostro vengono strofinati lievemente su di una pietra incavata che serve per stemperare in acqua la polvere d'inchiostro che si ricava dai bastoncini; i cinesi usano ancora oggi delle tavolozze di pietra, con incavata una specie di ciotola che serve per contenere l'acqua necessaria. La maggior parte di queste pietre ha le dimensioni di una mano, ma ne esistono di più grandi; quasi tutte sono decorate lungo il bordo superiore, e alcune sono delle vere e proprie opere d'arte. Esistono anche delle tavolozze per inchiostro di porcellana, spesso vengono vendute in custodie di legno e sono assai pregiate.

Le ciotole per inchiostro più costose sono quelle di Duanxi (a circa 100 km da Canton) dove, da 1300 anni, vengono sfruttate le cave nei monti Fuke, sulle rive del Duanxi.

In "*Art et Sagesse en Chine*", Nicole Vandier-Nicolas, (1908-1987) sinologa di fama, ha espresso tutto il virtuosismo e la sconcertante vivacità degli artisti del pennello; il principe dei calligrafi, il generate Wang Xizhi (303-361 d.C.) dichiarava nella sua opera *Prefazione ai poemi composti nel Padiglione delle orchidee*:
"*La carta è il campo di battaglia, il pennello la spada, l'inchiostro la cotta di maglia, il calamaio è il lago che circonda la piazzaforte, l'intuizione è il generale e il talento il suo capo di stato maggiore*".

La leggenda vuole che egli imparasse i rapidi movimenti necessari per muovere il polso nella scrittura cinese da lunghe osservazioni sul muover del collo delle oche selvatiche.

Nel VI secolo a.C. venne inventata la stampa con blocchi di legno inciso, detta *stampa tabellare*, che dette impulso alla fabbricazione dell'inchiostro; tenuta in gran prestigio in tutto l'estremo oriente, vi è praticata anche oggi, insieme a tutta l'arte scrittoria.

1.2 Diffusione degli inchiostri nel mondo antico

Non fu difficile ottenere miscele nere o colorate, per scrivere, anche in paesi come l'Arabia o l'Egitto, dove la tecnica di tintura dei tessuti era abbastanza sviluppata.
Anche in queste aree, per un lungo periodo, l'inchiostro era una semplice mistura di carbone di legno polverizzato o di fuliggine (nerofumo) con acqua, talvolta con aggiunta di gomma vegetale (arabica), gelatina e colle animali per creare un adatto veicolo fluido all'inchiostro.

L'uso del papiro egiziano come supporto scrittorio, le cui più antiche testimonianze risalgono al 2400 a. C., ci assicura che in quel tempo si scriveva con un liquido di colore nero, preparato, almeno nel periodo primitivo, con nerofumo ed olio vegetale. Sembra invece che in seguito fosse composto di nerofumo tenuto in sospensione in una soluzione acquosa di gomma arabica, impiegata come addensante per dare consistenza (corpo) e giusta viscosità all'inchiostro (fig. 20, 21, 22, 23).

Alcuni inchiostri erano resistentissimi, come dimostra la perfetta leggibilità di papiri egiziani ed ercolanensi, ma altri erano assai labili, tanto che l'uso di una spugna bagnata era sufficiente a cancellarli: "dar di spugna" significava infatti cancellare. In tal caso il nerofumo era poco addensato e mancava la gomma arabica, che ha anche una funzione di ancoramento al supporto .

Dall'Egitto questo genere d'inchiostro passò in Grecia e a Roma (descritto in *Dioscoride, III, 36*). Della fabbricazione di inchiostri presso i greci nulla o quasi è noto, solo da una frase di Demostene, sembrerebbe che si siano impiegati pigmenti colorati ottenuti pestando sostanze solide (τὸ μέλαν τρίβειν, Dem. *de Cor.* p.313).

I Romani usarono e fabbricarono inchiostro, che in latino si definisce con il suo colore, *ate*r (nero), donde l'espressione *atramentum scriptorium* o *librarium*. (Hor. *Ep.* ii. 1. 236; Petron. 102; Cic. *ad Qu. Fr.* II. 15.), che si distingueva *dall'atramentum pictorium* o *tectorium* dei pittori, una sorta di vernice (fig. 24, 25, 26,27,28, 29,30).
Oltre l'inchiostro nero i Romani conoscevano anche *l'atramentum rubrum* o *rubramentum,* di colore rosso, e *l'atramentum viride* o *viridamentum,* di colore verde.
Un *atramentum sutorium* era usato dai tintori di pelli; questo prodotto conteneva sostanze tossiche, tant'è che si poteva impiegare come veleno (Cicero *ad Fam.* IX. 21.).
Il colore rosso, ottenuto macinando il cinabro (solfuro di mercurio) o il minio (ossido salino aranciato di piombo) era usato per i titoli e l'inizio dei libri e delle leggi; da *rubrum* deriva anche il termine *rubrica*, elenco redatto appunto con caratteri rossi (ocra rossa, minio).
Il calamaio, detto *atramentarium*, aveva forme diverse, ma prevalentemente semplici: si sostiene che la più diffusa sia stata quella riportata da una figurazione pompeiana, costituita da due recipienti cilindrici saldati insieme, ciascuno corredato del proprio coperchio.

Solitamente per la scrittura su papiro o su pergamena ci si serviva del *calamus*, cioè di una cannuccia flessibile tagliata e appuntita per mezzo dello *scalptrum* (scalpello, temperino); chi non aveva la pazienza di "temperare" il calamus spuntato lo cambiava, perciò nello scrivere si tenevano sempre diversi calami a portata di mano (*fasces calamorum*; Marziale, XIV, 38) che venivano conservati in un astuccio detto *theca libraria*. I calami migliori provenivano dall'Egitto o da Cnido.

Lo scrivano all'opera è ben descritto da Persio (Aulus Persius Flaccus, 34-62 a.C.) poeta latino di origine etrusca:

Persius,III, 10

"Iam liber et positis bicolor membrana capillis inque manus chartae nodosaque venit harundo."	*"Ecco già pronti il libro e la pergamena ben rasa, di due colori; egli ha già tra le mani i fogli e la nodosa cannuccia"* .

Gli antichi conoscevano penne di metallo, con la punta sistemata in modo che fungesse da pennino; è stato ritrovato un discreto numero di tali penne (che erano di bronzo) negli scavi archeologici, ma sappiamo che esse rappresentavano una rara eccezione come strumenti per la scrittura.

Sulle pergamene o sul papiro si scriveva dunque con inchiostro mediante il calamo, che alla maniera dei nostri pennini, aveva la punta divisa in due da un taglio, per aumentarne la flessibilità e favorire l'efflusso dell'inchiostro. La punta era sottile, acuminata, se era destinata ad una scrittura rapida e filiforme, larga quando doveva servire per scritture librarie con chiaroscuro (pieni e filetti).

Il chiaroscuro a sua volta risultava verticale o obliquo a seconda di come il calamo era impugnato (a seconda cioè dell'inclinazione della punta, se era obliqua, parallela al foglio, inclinata rispetto all'asse delle lettere).

Al *calamus* si sostituì poi la penna di volatile (*penna*), per lo più d'oca; anche tale penna era appuntita e con la cima tagliata in due, in modo che la punta avesse più flessibilità. I due strumenti (calamo e penna) vennero utilizzati contemporaneamente fino alla fine del Medioevo e oltre; il termine *calamus,* nelle fonti più recenti, serve infatti ad indicare anche la penna.

Come supporto a volte venivano impiegate delle tavolette simili a quelle cerate, (su cui si incideva con lo *stilo*) ma più sottili e più lisce, quindi adatte alla scrittura con penna e inchiostro. Esse erano di circa cm 18X9, solitamente non più spesse di 1,5 mm, dette *chartae*; dovevano essere tagliate dal tronco di alberi giovani, poi seccate e trattate in modo adatto per accogliere la scrittura ad inchiostro senza che si creassero macchie sulla loro superficie.

Cicerone, *Ad Qu.Jr*. II 14,1

"Calamo et atramento temperato, charta etiam dentata res agetur. Scribis enim te meas litteras superiore vix legere potuisse."	*"Ebbene, farò uso di penne e di inchiostro migliori per scriverti, ed anche di carta di lusso, poiché ti lamenti di non essere quasi riuscito a leggere la mia ultima lettera."*

Sui manifesti di Crasso vi erano lettere in porpora (*Dione Cassio. XL.18*); rosse erano iscrizioni politiche e commercialil sui muri di Pompei; in un periodo più tardo afferma Svetonio, che i poemi consacrati a Giove Capitolino, recitati da Nerone (*Ner. 10*) in Roma erano in parte scritti con lettere d'oro (*aureis litteris*).

Si dovevano evitare incrostazioni d'inchiostro sulla punta della penna; Persio (*Sat. III.14)* rappresenta un frivolo scrittore che stenta a comporre perché …le sue idee non possono scorrere liberamente per questa causa! Egli però teme che l'inchiostro si dissolva versata l'acqua per diluirlo.

Persius, *Sat.* III, 14

"…nigra sed infusa vanescit sepia lympha: dilutas querimur geminet quod fistula guttas."	*"…aggiuntavi acqua però, il nero si scolorisce, e brontoliamo che la penna lascia cadere a due a due le gocce così diluite…"*

Un modo di dire diffuso in epoca imperiale, per rivolgersi a poeti incapaci di produrre risultati apprezzabili era:
"*Cancella tutto con la spugna, noioso uomo, e lascia in pace le Muse*";
Caligola (Svetonio, *De vita Caesarum, Cal*, I. 20) addirittura costringeva i poeti scadenti a cancellare le loro opere leccandole:

"scripta sua spongea linguave delere iussos..."	*"...dovettero cancellare i loro scritti con la spugna o con la lingua..."*

Per ottenere un inchiostro, i pigmenti neri, come accennato, vanno "dispersi" in sostanze *leganti o veicoli*, tali leganti e addensanti della miscela acquosa, sono diversi a seconda delle zone geografiche e delle epoche: colla ricavata da corna e zoccoli, colla di pesce, chiara d'uovo, miele, gomma arabica, olio di lino più o meno cotto. Spesso si aggiungevano dei profumi per coprire i cattivi odori provenienti dalle materie organiche impiegate. Talvolta l'inchiostro era messo in commercio sotto forma di tavolette collose che venivano sciolte, o come si diceva, "stemperate" (ancora oggi esistono i *colori a tempera* solidi) in acqua al momento dell'uso.

Nella tradizione scritturale ebraica si cita una sostanza detta *dejo,* cui si accenna in Geremia (XXXVI, 18: "*Con la bocca Geremia mi dettava tutte queste parole e io le scrivevo con "l'inchiostro*".), la quale potrebbe esser materia scrittoria simile all'inchiostro. Sarebbe, secondo Bernheimer, un liquido nero, diverso però da un altro liquido nero, più noto, chiamato con voce greca *kalkantos.* Il *dejo* ebraico si potrebbe identificare con una *miscela* di nerofumo impastato con resine, che veniva seccato, com'è descritto in tardive redazioni di testi ebraici (fig. 31). Quando bisognava adoperarlo lo si diluiva in acqua. In seguito, alla miscela si aggiunse del miele e perfino della noce di galla.

Erano note anche altre ricette per *materie* scrittorie. Si è accennato alla conoscenza di inchiostri contenenti rossi di cinabro (solfuro di mercurio), di minio (ossido salino di piombo) e di altre sostanze coloranti minerali, difficili da veicolare, perché molto pesanti e quindi facili alla *precipitazione* in un contesto liquido.

L'inchiostro di nerofumo disperso in acqua e gomma arabica fu costantemente e generalmente usato per la scrittura dei papiri, secondo testimonianze di Vitruvio e di Plinio. L'analisi chimica degli inchiostri dei papiri trovati a Ercolano confermò le predette testimonianze.
Secondo Plinio l'atramentum si produceva in vari modi: principalmente con miscele di nerofumo con resine bruciate e pece, in fornaci che non lasciavano uscire il fumo (*Plin. II. N. XXXVI. 5. s. 25*.). Altri producevano un liquido scriptorio facendo bollire e torchiando le fecce del vino, secondo affermazioni di Vitruvio (*Vitruvius VII. 10*). La sostanza nera emessa dalle seppie fu pure usata come atramentum (Cic. *de Nat. Deor.* II. 50 ; Persius, *Sat.* III. 12,13 ; Ausonius, IV. 76.). Plinio fa inoltre osservare che un infuso di assenzio miscelato con atramentum preserva i manoscritti dalle attenzioni dei topi.

2. Documentazioni di antichi inchiostri

Al dire di Plinio (Caio Plinio il Vecchio, 23-79 d.C.), i Romani conoscevano un'embrionale fabbricazione dell'inchiostro ferro-gallico: in una soluzione di un sale di ferro versavano una decozione di noci di *galla* (escrescenze delle querce provocate da insetti) insieme a scorze di melograni, con il risultato di ottenere un pigmento nero utile per scrivere, questa sembra essere la formulazione dell'*Atramentum sutorium* già citato.

Filone di Bisanzio (280 a.C.-220 a.C.) ricorda un inchiostro invisibile (detto anche *simpatico*) costituito da estratti di galla che si adoperava per la scrittura; essa rimaneva invisibile finché il foglio non si aspergeva con una soluzione di sali di ferro. Allora la scrittura assumeva un colore nero, permettendo la lettura. Plinio ricorda il *tithymalum* che ai suoi tempi era chiamato *herba lactaria* o *lactuca caprina,* inchiostro invisibile che funzionava in altro modo: si scriveva col lattice del vegetale in modo invisibile; per rendere poi evidente la scrittura bastava aspergerla con cenere.

Publio Ovidio Nasone (43 a. C.-18 d.C.), nel *De arte amatoria* (*Ars. Am.* III.627) indica un trattamento scrittorio con latte, che si faceva poi apparire passando su la scrittura polvere di carbone che aderiva alla traccia grassa lasciata dal latte.

Ovidio, Ars. Am. III 627-28

"…Tuta quoque est fallique oculos e lacte recenti Littera: carbonis pulvere tange; leges…"	*"…e sicuro è lo scritto e gli occhi inganna: che sia vergato con recente latte;spolvera di carbone, e leggerai…"*

Decimo Magno Ausonio (310 – 395 circa) poeta latino cristiano (*Epist.* XXIII.21), dà il medesimo consiglio.

Quanto all'inchiostro di altri colori, nell'antichità si usò il *sacrum encaustum,* che era pigmento di porpora, che si traeva da molluschi del genere *murex,* disperso in acqua.

Il pigmento che dava origine al colore porpora veniva ricavato dall'essiccazione di murici (*Murex trunculus* e *Murex brandaris*), presenti sulle coste del Mediterraneo. In particolare, dalle due specie di murici si ricavava un succo di colore turchino ed uno di colore rosso chiaro, la cui mescolanza dava origine ad una varietà di colori tutti pregiati. I molluschi venivano tritati e lasciati essiccare al sole per tre giorni, dopodiché il ricavato veniva fatto bollire per 10 giorni in vasi di piombo. Occorrevano circa 12.000 conchiglie per estrarre dalle loro ghiandole qualche grammo di colore, pertanto la porpora fu un bene di gran lusso (fig. 32,33,34,35).

I primi ad utilizzare questo metodo per la creazione del pigmento porpora furono i Fenici, che utilizzavano la porpora per tingere tessuti. I romani utilizzarono la porpora come simbolo del potere, fregiando di drappi rossi i senatori e vestendo l'imperatore di tuniche interamente tinte di questo colore. Anche gli inchiostri rossi di porpora, che usava solo l'imperatore per la propria firma, erano proibiti per i comuni mortali, salvo per i parenti stretti dell'imperatore, cui era consentito.
L'uso del *sacrum encaustum* spettava, nel Medio Evo, ai sovrani; si scrivevano anche gli evangeli su pergamena colorata *purpurea,* con inchiostri pigmentati d'oro e d'argento, che si ottenevano stemperando

polveri finissime dei predetti metalli nel vino (effetto mordenzante) insieme a gomma arabica, oppure con albumina.
Si tinge la pergamena di porpora, di azzurro e perfino di nero. Molti testi degli Evangeli trascritti tra il sec. V e VII sono su fondo purpureo, la cui preparazione è variamente descritta in codici medievali; per esempio, il *Codice miscellaneo 87* dell'Archivio Capitolare di Vercelli, e il *Codice 490* della Biblioteca Capitolare di Lucca e il *Codex Purpureus Rossanensis* proveniente da Rossano Calabro, del V secolo.

Talvolta si *adoperava* il cosiddetto *ceruleo di Alessandria*, cioè polveri di rame metallico trattate con sabbia e salnitro, che dà nitrato di rame, azzurro; nel tempo tale sostanza si carbonata per azione dell'anidride carbonica, con tendenza a divenire verde (malachite), come si osserva anche in antichi affreschi.

L'*Auripigmentum* era invece un succedaneo dell'oro, costituito dal trisolfuro giallo di arsenico (As_2S_3, minerale detto *orpimento),* non velenoso perché insolubile; oppure poteva contenere la sandracca, disolfuro di arsenico di colore oro (As_2S_2, modernamente *detto realgar*), che diventa *orpimento* quando venga riscaldato.

Non si può dimenticare il trattato di Eraclio *De coloribus et artibus romanorum,* molto importante per la storia dei colori e delle arti "tecniche" in generale). Il trattato di Eraclio è diviso in tre libri: i primi due in versi ed il terzo, più lungo di tutti, in prosa.
Il secondo capitolo porta il titolo "*Sull'uso di sughi vegetali freschi nella pittura a miniatura*"; si tratta appunto della preparazione di pigmenti e coloranti per dipingere in miniatura e per inchiostri policromi.

I trattati più antichi sui colori, le pitture, le vernici, redatti nella tarda romanità, sono di difficile inquadramento storico, a causa della scarsità di fonti; l'imperatore Diocleziano aveva infatti ordinato la distruzione di una gran quantità di opere pseudo-alchemiche che sarebbero state di estremo interesse, per impedire che qualcuno potesse contraffare l'oro.

I successivi ricettari trascritti medievali (spesso pervenuti lacunosi) ebbero probabilmente una diffusione limitata, sia perché scritti in latino (di varia qualità), lingua non molto diffusa tra gli artisti (si pensi a Leonardo da Vinci, autodefinitosi, con rammarico, "*homo sanza lettere*", per non conoscere tale lingua), sia perché redatti e copiati in pochi esemplari, conservati in ambienti monastici, di accesso piuttosto ristretto; ciascun copista poteva inoltre introdurre delle varianti in base ai *desiderata* del committente di turno, ingenerando confusioni che si sono tramandate senza difficoltà.

Durante il Medio Evo si impiegarono inchiostri di diversi colori (per esempio nel *codice Vatic. Reg. lat. 129* del sec. IX): rosso, azzurro, giallo, oro, argento, verde, bianco. Si conoscono anche ricette per la preparazione tali inchiostri, che è curioso riportare.
Fra le più antiche giunte a noi sono le formule contenute nella *Schedula diversarum artium* del monaco Teofilo (sec. XI-XII, pubblicata dal Theobold, Berlino, 1933, cap. 30-45). Egli prescrive, per la preparazione *dell'encaustum,* un estratto disseccato e polverizzato della corteccia di alcune piante mescolato con *vetriolo verde* (solfato ferroso), o una miscela di ferro metallico in polvere e tannino; consiglia inoltre di preparare gli inchiostri di oro, di argento e di rame, versando i metalli polverizzati in decozioni di noci di galla, di aceto, di vino, di gomma arabica in acqua. Teofilo conosce

inoltre un “nero di Spagna” adoperato per una specie di lacca simile all'inchiostro di China; per il rosso ricorre al *minio* (ossidi di piombo) ed al *carminio* (cinabro, solfuro di mercurio) e per il bianco alla *biacca* (carbonato di piombo). Queste sostanze sciolte in albume d'uovo, in gomme vegetali (*adragante, latici di linfa gommosa*, ecc., addensanti e disperdenti), in vino o aceto, o in succhi vegetali (con funzioni mordenzanti, utili per migliorare l’adesione), dovevano entrare anche nella composizione di colori per le miniature.
Nel *Codice miscellaneo 87* dell'Archivio Capitolare di Vercelli e nel *Codice 490* di Lucca si trovano analoghe formule relative alla così detta *crisografia,* cioè *alla* scrittura in oro.

Un manoscritto *“Segreti per colori del secolo XV”* si trova nella Biblioteca dell'Università di Bologna. Questo libro dà un'idea dello stato della protochimica tecnica presente in Italia nel XV secolo. L'opera è divisa in otto capitoli; si discorre dell' azzurro e specialmente dell'azzurro di lapislazzuli od oltremare, e dei vari modi di ottenerlo. Nel capitolo terzo, dopo aver descritto il modo di fare degli azzurri coi succhi di varie piante, fra le materie coloranti si ricorda e descrive l'uso dell'indaco, si discorre sui vari modi di produrlo, estraendolo dall'*erba di guado*. Il quarto capitolo insegna vari modi per preparare il verde-rame, fra i quali singolare è quello che raccomanda di “
… mettere lamine di rame in vasi sotto il letame, poi dopo uno o due mesi, trattare il prodotto con aceto fortissimo e rimettere i vasi sotto il letame. Dopo due mesi ancora il verde di rame (acetato basico di rame) *è pronto”*.
In effetti sul rame si conduce una lenta reazione con l’acido acetico presente nell’aceto: si produce un sale verdastro; le esalazioni di acido solfidrico, che si produce nel letamaio possono avere un’azione coadiuvante.

Alla fabbricazione di liquidi scrittori attendevano, nel Medioevo, soprattutto i *monaci*, che hanno anche costituito per secoli le schiere degli amanuensi, cui si deve immensa riconoscenza, per il ricupero storico della massima parte della cultura classica occidentale e la descrizione storica di eventi. Cito ad esempio il lunghissimo pergamenaceo rotolo (sec. XI) detto *Chronicon Novaliciense*, dell’Abbazia della Novalesa (TO), fondata da Carlo Magno (cui si deve, tra l’altro, un forte impulso alla scrittura), che narra le vicende di quel monastero nei secoli definiti “bui” da chi non conosce la storia. Nei monasteri si preparava l'inchiostro secondo formule tradizionali, che rimanevano spesso segrete; anche per la conservazione degli inchiostri esistevano norme precise.

Già a partire dal tardo Medioevo l'inchiostro al nerofumo cominciò a perdere importanza; troviamo notizie su di esso soltanto in trattati di miniatori e pittori dell'epoca che lo utilizzavano, in piccole quantità, come pigmento per dipingere.
L'inchiostro al nerofumo possiede la preziosa proprietà di non essere reattivo, grazie alla inerzia chimica del carbone: non è soggetto, infatti, ad alterazione chimica nel tempo e non contiene alcuna sostanza dannosa per il supporto; inoltre le particelle di carbone non sbiadiscono alla luce (*solidità* alla luce). Tale inchiostro presenta però due aspetti negativi che certamente ne hanno limitato l'utilizzo: può dare macchie con l'umidità perché non penetra in profondità nel supporto e può, quindi, essere rimosso per lavaggio o anche per semplice abrasione da chiunque voglia alterare uno scritto. Quest'ultimo aspetto può aver spinto all’aggiunta di piccole quantità di solfato ferroso; questo sale subisce nel tempo delle trasformazioni che lo portano allo stato di ossidi vari di ferro, dando luogo a incrostazioni di colore marrone scuro. Il solfato ferroso, molto solubile, penetra bene nella carta, e produce

appunto le suddette incrostazioni, che sono difficili da rimuovere; la scrittura è perciò difficilmente cancellabile.

Lavando un documento ottenuto con un tale inchiostro a base mista (nerofumo e sali di ferro), si riusciva ad asportare solo le particelle superficiali di carbone, mentre rimanevano i depositi di sali di ferro. Perfino un'abrasione non è *pienamente* efficace a rimuovere tale scrittura senza danneggiare la superficie del foglio, data le penetrazione in profondità del solfato ferroso.
L'aggiunta di sempre maggior quantità di questo sale portò all'inconveniente che il marrone degli ossidi di ferro si sovrapponesse al nero delle particelle di carbone.
Solo quando si conobbe la reazione tra tannino (acido gallo-tannico) e sale di ferro si poté ovviare a tale difetto; l'aggiunta di noci di galla (contenenti tale tannino) dava al liquido ferroso un colore nero, così, una miscela di inchiostro al nerofumo e ferro-gallotannico non dava luogo a cambiamenti di colore.
Questa è una delle ipotesi sulla nascita degli inchiostri ferro-gallotannici che, quindi, sono sicuramente posteriori agli inchiostri al nerofumo. La loro diffusione si manifesta nel medioevo anche se non mancano testimonianze antecedenti.

3. Gli inchiostri ferro-gallotannici

La reazione chimica tra tannino e sali di ferro (sali *ferrosi*, cioè allo stato di ossidazione inferiore) era nota sino dall'antichità. Nel papiro di Leida e nel papiro di Stoccolma sono conservate le più antiche ricette greche per la sua preparazione. Caio Plinio il Vecchio descrive un esperimento nel quale bagna con una soluzione di sali di ferro un papiro precedentemente impregnato di una soluzione di tannini, con il risultato di ottenere l'immediato annerimento del papiro.
Soltanto alcuni secoli dopo Marziano Minneio Felice Capella (V secolo), avvocato cartaginese divenuto scrittore in età avanzata, elaborò una specie di enciclopedia, il *De nuptiis Mercurii et Philologiae* ("Le nozze di Mercurio e Filologia"), che sarà diffusissima nel Medioevo cristiano, in cui fornisce una formula per la preparazione di un inchiostro, che chiama "*gallarum gummeosque commixtio*". Tale inchiostro si otteneva mescolando, in varie proporzioni, un infuso di *"galle"*, escrescenze ricche di tannini che si sviluppano su alcuni alberi (per esempio la quercia, per effetto della puntura di insetti), vetriolo verde (solfato ferroso) e *gomma arabica* (quest'ultima usata come addensante per mantenere in sospensione il pigmento). Di tal genere è la formula contenuta nel *De rebus metallicis* di Alberto Magno.

Nel Medio Evo l'inchiostro ferro-gallico ebbe una grande diffusione anche se la prima ricetta nota è contenuta nel già citato trattato di Teofilo; il suo uso in Occidente fu quasi universale e infatti esistono moltissime varianti a partire dal XV secolo. L'inchiostro ferrogallico è stato utilizzato per la scrittura di un'enorme quantità di documenti; fu usato anche per la stampa di xilografie.

La colorazione dell'inchiostro è dovuta al suo principale componente, il gallato di ferro, ottenuto dalla reazione di un generico tannino con un sale ferroso. La reazione avviene con le componenti di tannini e sale metallico in quantità precise (*rapporto molare* di 4:1); in tal caso tutto il ferro viene "complessato" dal tannino producendo un inchiostro chimicamente stabile dove il gallato di ferro si comporta come un pigmento. In queste condizioni tuttavia la reazione avviene con una certa lentezza ed occorre tempo perché si svolga completamente; solo se l'inchiostro era usato subito dopo la sua preparazione si comportava come un colorante, divenendo indelebile. Inoltre, con le proporzioni indicate, occorreva qualche secondo di esposizione all'aria per ottenere la completa ossidazione (e relativo annerimento) del ferro nel composto. Per questa ragione si tendeva ad aggiungere un eccesso di sale metallico che, se da una parte rendeva immediato l'annerimento dell'inchiostro, dall'altra parte rendeva instabile il composto. Bisogna inoltre ricordare che mentre il colore dell'inchiostro si manteneva nero per lunghi periodi, in seguito, avvenuta l'ossidazione di tutto il ferro in eccesso, si verificava un viraggio di colore verso il marrone più o meno scuro; tale è il colore che presentano la maggior parte degli antichi manoscritti. L'eccesso di sale ferroso quando si ossida fornisce un colore marrone; in seguito gli ossidi generati tendono a cristallizzare con formazione di ematite (ossidi ferrici salini) in microcristalli caratterizzati da scagliette iridescenti. Le reazioni sopra descritte, insieme alle proprietà acide dell'inchiostro ferrogallico, possono portare al deterioramento della cellulosa della carta del supporto, fino alla completa perforazione nelle aree scritte.

Documenti pubblici e privati scritti al "tannato gallico di ferro", conservati in archivi e biblioteche, confermano l'ampio uso medievale di ferro-gallotannici, che divenne ancor più comune a partire dal XII sec. Tale inchiostro era di

solito “debole” e povero di qualità: un liquido torbido, facilmente soggetto a precipitazione, che si deteriorava spesso. Fu necessario un lungo periodo di esperimenti per modificarne e superarne i difetti, per avere informazioni adeguate sui diversi tannini per le proporzioni di ciascun componente e per creare un metodo corretto di preparazione. Dalle ricette trovate si può affermare che le materie prime e i metodi impiegati erano assai vari e le scelte erano diverse a seconda delle zone geografiche, delle convinzioni personali e dei materiali che si avevano a disposizione (fig. 36,37,38,39,40).

La composizione dei tannini è variabile; alcuni sono fenoli con una struttura moderatamente complessa; altri contengono anche esteri di glucosio o di altri zuccheri. Con l'esposizione alla luce, il colore dei tannini diventa più intenso; sono composti solubili in acqua, infatti l'estrazione del tannino si effettua di solito mediante infusione in acqua o in acqua e etanolo, evaporando i quali, a bassa temperatura, lo si deposita sul fondo.

Una ricetta contenuta in un codice del 1412, pubblicata dall'Ebert *(Zur Handscriftenlkunde,* Leipzig, 1825, pag. 35), consiglia di stemperare in acqua o in birra della polvere di noce di galla, e di sottoporre quindi la miscela alla reazione del vetriolo (solfato ferroso). Questa formula rimase quasi immutata nei secoli successivi e fu applicata spesso empiricamente, senza cioè un razionale dosaggio uniforme delle varie sostanze. Il *Liber illuministarum pro fundamentis auri et coloribus ac consimilibus,* conservato a Monaco di Baviera,nella Staatsbibliothek, redatto nel 1500 circa a Tegernsee (Monaco), contiene una ricetta per inchiostri, *ch*e riassume la formula in un distico:

Integra sit galle, media sit uncia gummi
vitrioli quarta. Apponas octo falerni.

Occorrevano *cioè:* noci di galla (un’oncia intera), gomma arabica (estratta da alcune varietà di acacia e solubile in acqua, mezza oncia); vetriolo di ferro (un quarto di oncia), e otto once del vino Falerno, già celebre presso i romani antichi.
Nel secolo XVI si raggiunse in tutta Europa una certa uniformità nella composizione degli inchiostri ferro-gallici, grazie alla larga opera di omogeneizzazione compiuta con la diffusione di inchiostri fiorentini; nei secoli XIV, XV, XVI, Firenze è infatti al primo posto in Europa nella produzione degli inchiostri, sia quantitativa, sia qualitativa.

Nel Cinquecento, dopo l'avvento della stampa a caratteri mobili e l'impiego più ampio della lingua volgare, i ricettari di vario genere si diffondono in maniera capillare. Un'ipotesi interessante attribuisce questa nuova situazione alla necessità di far uso di manodopera non sufficientemente esperta, come accadeva nel vecchio e rigido sistema di arti e corporazioni, che imponeva un lungo apprendistato. Nel XVI secolo quando la gestione delle risorse artigianali cade nelle mani della borghesia mercantile, i nuovi lavoranti non provengono più da un addestramento di "bottega" di durata pluriennale. Di qui l'esigenza di disporre di una manualistica di rapida consultabilità.

I primi esempi di questi nuovi ricettari in *lingua volgare* appaiono in Germania, ma in Italia si pubblicarono alcuni dei testi più famosi, come "*I segreti del reverendo Alessio Piemontese*" attribuito a Girolamo Ruscelli (Viterbo 1504 - Venezia 1566), che ebbe 104 edizioni in almeno 7 lingue (italiano, latino, inglese, francese, tedesco, spagnolo, fiammingo) nell'arco di

poco più di un secolo. L'attribuzione è sicura perché in un'edizione veneziana del 1567 si legge al frontespizio "*Secreti nuovi di maravigliosa virtù del signor Ieronimo Ruscelli i quali continovando a quelli di donno Alessio,* (cognome finto del detto Ruscelli) *contengono cose di rara esperienza, & di gran giovamento*". Il trattato ebbe un'enorme fortuna, come testimoniato dalle numerosissime ristampe e dal fatto che ha fornito il materiale per molti ricettari pubblicati nel corso del XVII e XVIII secolo.

Un'edizione settecentesca, quella del 1783, stampata a Venezia da Francesco Locatelli con il titolo *"Secreti del reverendo D. Alessio Piemontese, divisi in quattro parti. Nuovamente ristampati e da molti errori ricorretti*" riporta singolari applicazioni di pigmenti e coloranti. Per esempio:

- tingere un colombo bianco in color d'oro: "*Togli zafferano ben pesto, e distemperalo col fiele del pesce Lucio, e con quello tingi l'uccello".* Lo zafferano è costoso, ma meno dell'oro, di cui ha un colore simile, il fiele di un pesce (in questo caso il luccio) ha in effetti un potere collante e, una volta essiccato, lascia una superficie lucida.

- far tinta nera per tinger un cavallo: "*Prendi galla pesta, e fanne acqua distillata, e con questa tingi un Cavallo bianco, o rosso, e diventerà nero; e per far che un Cavallo nero diventi bianco in fronte, piglia sterco di gallina, e mettilo sopra la fronte ben legato per un giorno, e poi levalo, che dove sarà stato lo sterco, sarà bianco.*" I tannini della galla determinano la tintura del manto del cavallo, ma l'effetto dello sterco di gallina lascia il chimico assai dubbioso.

Altri autori, per esempio Leonardo Fioravanti e Domenico Auda ebbero larghissima diffusione e furono copiati ancora nel XIX secolo, ma le ricette da loro proposte furono poco "innovative".

Una ricetta qualsiasi, ad esempio quella di Pietro Maria Canepario, contenuta nel trattato "*De Atramentis cuiuscumque generis*" del 1619 può essere esplicativa della metodologia secentesca di preparazione degli inchiostri gallotannici:

"*si mescolino per quattro giorni quattro libbre di vino bianco, un bicchiere di aceto fortissimo e due once di galla fratturata. Poi si cuociano al fuoco fino alla evaporazione di un quarto di essi. Dopo si colino e alla colatura si può aggiungere due once di gomma arabica tritata e mescolando bene si rimettano al fuoco perché bollano il tempo necessario di dire tre "Pater Noster". Quindi si tolga dal fuoco e si aggiungano tre once di vetriolo romano tritato mescolando continuamente con un bastoncino finché sia quasi freddo. Quindi si riponga in una coppa di vetro ben riparata dalla luce e dall'aria. Dopo che sia stato tempo bello per tre giorni completi si coli e si usi.*"

Come si nota, gli ingredienti principali erano sempre: sostanza tannica, sale di ferro, solvente, emulsionante-sospendente (gomma arabica).
Il metodo di preparazione consiste nell'estrarre l'acido tannico e gallico dalle noci di galla le quali, a tale scopo, erano sminuzzate e poste a macerare per una settimana nel solvente (acqua, vino) e poi bollite. Talvolta venivano bollite senza macerazione. La cottura durava fino a che la soluzione, evaporando, si riduceva a un terzo del volume della soluzione di partenza. Si aggiungeva quindi il sale di ferro che reagiva con l'acido tannico e gallico. A questo punto si addizionava l'emulsionante (talvolta introdotto prima del sale di ferro) per mantenere in sospensione le particelle nere formatesi con la

reazione. All'occorrenza si aggiungevano fluidizzanti, antifermentativi, sostanze odorose, come già ricordato.

Gli inchiostri ottenuti erano comunque eccessivamente acidi; infatti la reazione di formazione del sale ferro-gallotannico libera l'acido solforico del solfato ferroso, che resta in soluzione e, con l'andare del tempo esercita sui supporti, soprattutto sulla carta, un'energica azione corrosiva, fino a perforarla. Questo eccesso di acidità è caratteristico nelle scritture conservate negli archivi italiani, che richiedono urgenti, costosi e non brevi lavori di restauro.
L'aggiunta di aceto, per il contenuto in acido acetico, e l'aggiunta di vino, per il contenuto in alcol etilico erano finalizzate a migliorare la solubilità dei sali gallo-tannici di ferro, per favorirne la penetrazione nella carta, con azione quasi-mordenzante.

Durante il secolo XVI diversi scrittori danno notizie dei metodi e dei procedimenti più noti. Il celebre matematico e grande sperimentatore meccanico Girolamo Cardano (Pavia 1501 – Roma 1576) nel *De subtilitate* libri XXI (Basileae per Lvdovicvm Lvcivm, Anno 1554), e nel *De Rerum variegate,* libri XVII (Basileae 1581, per Sebastianum Henricpetri), suggerisce ricette e qualità di inchiostri neri e colorati, a dimostrazione che gli scienziati rinascimentali si dovevano occupare di un po' di tutto "per tirare a campare" .

Il citato Alessio Piemontese, nella sua opera *De secretis libri septem (*1557) dà ricette per il nero (noce di galla per infuso, vino bianco, vetriolo e gomma arabica), per altri colori (ottenuti da legno del Brasile, ossido di stagno e porporina, bisolfuro di stagno) nonché per vernici d'oro e d'argento (a base di polveri dei detti metalli, oppure di pigmenti di bisolfuri di stagno e solfuro di mercurio).
Spesso si tratta di misture velenose, che alla bisogna potevano contenere veri e propri tossici (per es. sali e ossidi solubili di arsenico, letali, o di antimonio, ricchi di effetti intestinali) e quindi servire per inconfessabili scopi, sceneggiati con dovizia di *suspense* in arcinoti recenti romanzi e *feuilleton* pseudo-storici.
Opera di erudizione e filosofia sui colori, nella loro importanza storica e sociale, si deve ad Antonio Telesio (1482 – 1534) umanista e poeta (Antonii Thylesii Cosentini *Libellus de Coloribus, ubi multa leguntur praeter aliorum opinionem);* in essa l'erudito autore non cita però nulla di tecnologicamente rilevante, limitando la trattazione a improbabili influenze dei colori sugli umani destini.

Giovan Battista della Porta, sperimentatore empirico delle più disparate discipline, non esente da influenze esoteriche *(Magiae naturalis libri viginti,* 1567), consiglia l'infuso di noce di galla per fare comparire la scrittura simpatica eseguita in precedenza con vetriolo romano (solfato ferroso) praticamente invisibile sulla carta, che viene "rivelato" con pennellatura di soluzione ferro-gallica, poiché si forma il citato sale nero, riesumando la ricetta di Plinio il Vecchio. Fra gli inchiostri simpatici egli ricorda alcuni succhi vegetali che divengono visibili se esposti al calore (*cracking*, parziale combustione o degradazione di molecole labili termicamente) per formazione di prodotti catramosi; un liquido incolore che diviene bianco su carta bruciacchiata (probabilmente per disidratazione di un sale incolore allo stato idrato), o nero se si sovrappone ad esso della polvere nera (per adesione della polvere alla traccia, che deve contenere un poco di colla o gelatina o gomma arabica).

Di un inchiostro indelebile fatto con olio e nerofumo parla il Wecker *(De secretis,* Basilea, 1582), formula assai verosimile, essendo notoriamente il nerofumo indelebile se ben ancorato al supporto, per esempio con colla animale aggiunta nel miscuglio o anche ittiocolla sempre addizionata in piccole quantità, per non nuocere alla fluidità del sistema scrivente.

In testi ebraici del secolo XVI si trova qualche ricetta di inchiostri a base gallo-tannica, per esempio un inchiostro composto da un'oncia di gomma arabica sciolta in vino bianco e due once di vetriolo di ferro, a cui si aggiungevano tre once di noce di galla in trenta di vino bianco. La soluzione di vetriolo si faceva bollire e poi vi si versava la soluzione di noce di galla, per ottenere i sali neri. Questa formula, contenente vino, urtava però contro il rituale ebraico e le proibizioni rabbiniche, dunque non era raccomandabile.

Le caratteristiche principali dell'inchiostro ferro-gallotannico rimasero variabili per molti anni finché, nel 1626, il governo francese concluse un accordo con i fabbricanti, per standardizzarne la fabbricazione così da garantirne la qualità. Più tardi anche altri governi adottarono accordi di questo genere.
Dopo di allora andarono perfezionandosi e moltiplicandosi le formule tradizionali, da Otto Tachenius *(Hippocrates Chimicus,* 1666) al notissimo chimico Robert Boyle (celebre la sua legge sui gas), che tentò di spiegare le reazioni prodotte quando il vetriolo è aggiunto a infusi di noci di galla *(Some considerations touching the usefulness of experimental Natural Philosophy,* Oxford, 1763).

Aggiungo allo scopo una tipica formula settecentesca locale autoctona piemontese, per inchiostri per scrittura, da me reperita in un manoscritto di uno sconosciuto religioso, tal padre Brocero, di Savigliano (Torino); essa consiste in:

- *galla romana once 3,*
- *allume di rocca (solfato di alluminio idrato) once 0,5;*
- *gomma arabica once 1;*
- *vetriolo (solfato ferroso idrato) once 2.*

Il tutto, pestato grossolanamente, si pone in una *brenta* (50 litri) d'acqua piovana (praticamente distillata), si lascia giorni diciotto al sole, che provvederà ad una ecologica evaporazione del liquido in eccesso. Si aggiunge poi un poco di spirito (alcool etilico) e si filtra il tutto. L'allume, solfato di alluminio idrato, è usato come mordenzante, per favorire l'ancoraggio dell'inchiostro alle fibre vegetali.

Per concludere, fin dal secolo XVI esisteva comunque in Europa una certa uniformità nella composizione degli inchiostri per scrittura, grazie alla larga opera di omogeneizzazione compiuta da monaci, artigiani, mercanti, sperimentatori alchemici e governi. Nella celebre (1751-1772) *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers* di Diderot-D'Alambert viene illustrata l'arte della bella scrittura con la classica penna d'oca, tuttora apprezzata dai puristi della calligrafia e per usi particolari.

Le proprietà di relativa indelebilità del ferrogallico lo resero di uso universale anche come "inchiostro di sicurezza" a causa della oggettiva difficoltà di eliminarlo totalmente dal supporto scrittorio anche tramite abrasione. La scoperta del potere sbiancante del cloro nel XVIII secolo permise di intervenire (con effetti solo temporanei) sugli inchiostri ferrogallici che

diventavano incolori, ma dopo qualche tempo si ripristina lo stato di ossidazione del ferro per azione dell'ossigeno dell'aria, e ricompare (attenuata) la scrittura .

Per ovviare all'azione del cloro, la ditta svizzera Lehonardi mise a punto una formulazione di un inchiostro di sicurezza che accoppiava le proprietà del gallato di ferro a quelle di coloranti attivi in ambiente acido, che non si scolorano con quell'ossidante.

La diffusione dell' inchiostro ferrogallico si ridusse di molto con l'introduzione all'inizio del XX secolo di inchiostri di china (basati su pigmenti) che non danneggiavano i pennini di ferro (soggetti a corrosione da parte dell'acido solforico presente nel ferrogallico), fino a scomparire con l'invenzione delle penne a sfera (si veda oltre) che impiegano un inchiostro grasso simile a quello tipografico.

Nel 1990 alcuni scienziati russi scoprirono la composizione di un antico (probabilmente seicentesco) e assai pregiato inchiostro per scrivere tibetano, noto come "inchiostro dei sette gioielli" impiegato in manoscritti sacri dei monaci buddisti di quell'inesplorato (nel '600) paese. Si è accertato, con i moderni metodi analitici, che tale inchiostro conteneva oro, argento, rame, corallo, lazurite (componente dei lapislazzuli), malachite e madreperla. Non certamente economico nella formulazione, esso fornisce, su carta che viene laccata in precedenza, una scrittura incredibilmente iridescente.

4. Inchiostri tipografici

La stampa tipografica (fig. 41,42,43,44,45,46,47,48,49), ossia con caratteri o "tipi mobili", nasce probabilmente in Germania per opera di Johan Genfleish detto Gutenberg e dei suoi seguaci intorno al 1440.
Gli inchiostri finora descritti, costituiti da soluzioni acquose di gomma arabica, contenenti in sospensione pigmenti di nerofumo, oppure ferro-gallotannici, sono inapplicabili in modo uniforme su caratteri metallici. Su questi infatti tenderebbero a disporsi in chiazze e granuli invece di spalmarsi uniformemente in modo da rendere trasferibili i segni su un foglio di carta, in modo che questa risulti leggibile.

Gutenberg dovette quindi ricorrere all'uso di oli, che meglio aderiscono a forme metalliche; si pensa che inizialmente gli oli fossero addizionati all'inchiostro ferrogallico, pur non esistendo prove in merito.

Le notizie storiche intorno ai primi inchiostri tipografici sono particolarmente scarse, occorre però sottolineare il fatto che l'inchiostro della celebre Bibbia delle 42 righe (1450-52) è già sostanzialmente perfetto, certamente frutto di una lunga ricerca che collega Gutenberg ai pittori olandesi-fiamminghi, che inventarono la pittura con colori ad olio (di lino) nel XV secolo. Sta di fatto che le prime opere stampate impiegano già inchiostri neri e densi, privi di *nuances* marroni, come capita ancora per molte opere dei secoli seguenti.

Polidoro Virgilio, nella sua *De inventoribus rerum*, sostiene che l'invenzione dell'inchiostro tipografico sia da attribuire allo Schoeffer, ma è certo invece che lo stesso Gutenberg sia l'autore della formulazione, dato che non avrebbe potuto stampare così perfettamente la prima Bibbia senza un adeguato inchiostro, la cui formulazione non si poteva di certo improvvisare.
Secondo un'altra, meno attendibile, tradizione la tipografia fu inventata da L. Coster, olandese, ad Harleem intorno al 1440, che senz'altro avrebbe avuto facili contatti con il mondo della pittura fiamminga.

Gli inchiostri tipografici antichi in genere risultano essenzialmente composti di due elementi: un pigmento solido nero o colorato, e una sostanza fluida, viscosa o pastosa, detta *vernice* che serve a stemperare il pigmento e a creare un veicolo che ne rende possibile l'impiego per l'inchiostrazione di forme tipografiche.
Il pigmento deve poter essere macinato perfettamente, cioè ridotto in finissima polvere e mescolato in maniera omogenea nella vernice.
Se ne ottiene una miscela assai densa, anzi viscosa, che anticamente veniva di volta in volta distesa sui caratteri per mezzo della mano coperta da guanto, e in un secondo tempo per mezzo di uno o più tamponi o cuscinetti di pelle muniti di manico, detti *mazzi*.
I capolettera, all'inizio di un paragrafo, negli incunaboli, furono da principio dipinti a mano con i consueti pigmenti a tempera colorati. Ben presto però si usarono inchiostri rossi e blu, mescolando all'olio di lino il cinabro (per i rossi) e l'oltremare di rame o azzurrite (per i blu).

Un documento della fine del Quattrocento, nel *Diario della Stamperia di Ripoli*, elenca i materiali acquistati da una tipografia gestita dalle monache del convento fiorentino di Ripoli. Sappiamo così che il convento acquistava olio di lino e trementina, ragia, vernice linoleica solida o liquida a seconda della stagione, dal momento che temperatura influisce enormemente sulla viscosità dell'inchiostro tipografico, che dev'essere più viscoso se la temperatura cresce.

La trementina (ottenuta per distillazione da legno e resina di conifere) veniva scaldata per liberare tutta la parte volatile e così ridotta a *colofonia*, una resina detta anche "pece greca", che dà consistenza (corpo) all'inchiostro. In tal modo si evitava il rischio che l'inchiostro si spandesse sulla carta, o che lasciasse grumi neri e macchie; l'eccessiva quantità di colofonia provoca però precoce essiccazione e strappi della carta a causa del "tiro" dell'inchiostro.

Una generica antica ricetta per inchiostri tipografici indica una composizione contenente tre parti di nerofumo da macinare con circa 15 parti in peso di vernice di olio di lino o di noce cotti. Tutte le mattine i torcolieri erano obbligati a prepararsi la quantità di inchiostro nero necessaria per la giornata, perché tale inchiostro essicca in poco tempo, essendo gli oli impiegati (lino e noce) appunto *siccativi*.

Secondo Stoyle, nella premessa al libro di C.H.Bloy *A history of printing inks,* che è importante opera sugli inchiostri tipografici, la scarsità di notizie è da mettere in relazione con una spiccata reticenza dei tipografi a svelare i segreti della loro arte. Ognuna delle più celebri tipografie-editrici manteneva infatti con cura i propri segreti, costringendo sovente i collaboratori a giuramenti e paventando seri guai a chi avesse divulgato le formule aziendali.

La nuova attività imprenditoriale è curiosamente illustrata nell'immagine del *Novo teatro di machine et edificii : per uarie [varie] et sicure operationi; có le loro figure tagliate in rame é la dichiaratione e dimostratione di ciascuna; opera necesaria ad Architetti, et a quelli che di tale studio si dilettano*, pubblicato da Vittorio Zonca a Padova nel 1656. Ovviamente più precise e tecnicamente interessanti le immagini dell' *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, la prima celebre enciclopedia pubblicata un secolo dopo da Diderot e d'Alambert dal 1750 al 1770, relative alla tipografia e alla meccanica del torchio tipografico e dell'attrezzatura relativa, nonché del torchio calcografico.

4.1 Moderne analisi sull'inchiostro gutenberghiano

Le notizie storiche intorno ai primi inchiostri tipografici sono particolarmente scarse. Non ci sono giunte precise ricette di inchiostri che risalgano al periodo sperimentale della stampa, per cui non possiamo stabilire con assoluta certezza la composizione chimica degli inchiostri con i quali furono stampati gli incunaboli.
Recentissime analisi (2003-2004), basate sulle più moderne tecniche, sono state eseguite su fogli originali della Bibbia stampata da Gutenberg nel 1452, la famosa Bibbia delle 42 righe, primo libro completo stampato con tecniche tipografiche.Il risultato di queste ricerche (condotte da Bruno Fabbiani e Alessandro Gusmano già docenti del Politecnico di Torino), per le quali si sono impiegate le tecniche di *spettroscopia IR* nella banda *microRaman* (con strumento reso disponibile dalla prof.ssa M. Carnasciali del Dipartimento di Chimica dell'Università di Genova), consente di affermare che l'inchiostro impiegato da Gutenberg nella Bibbia delle 42 righe contiene proprio olio di lino, olio di noce e nerofumo. L'olio di noce, rispetto a quello di lino, ingiallisce prima, ma, se viene riscaldato, essicca più lentamente, fattore determinante per la produttività tipografica. Di tali studi fu data ampia relazione nel Convegno sulla "*Stampa da Magonza a Subiaco*" tenutosi a

Subiaco nel settembre 2006 e negli Atti che furono poi stampati su quegli studi.

Fin dal 1985 la nota rivista *Scientific American* riportava un articolo di due ricercatori (Thomas Cahill e Richard Schwab) dell'Università di California, che avevano sottoposta la B42 a bombardamento (non distruttivo) con fascio di protoni *(Proton Induced X-ray Emission, PIXE)* e quindi analizzavano lo spettro di fluorescenza a raggi X che si genera. Essi sostennero che l'inchiostro preparato da Gutenberg per la B42 contiene piombo e rame, come evidenziato dalle risultanze di tale spettrometria.

La menzionata analisi consiste nel bombardare un campione della B42 con un flusso di protoni accelerati da un ciclotrone. Nella collisione dei protoni con gli elementi metallici contenuti nel campione si emettono raggi X ed elettroni, che consentono una rivelazione, per fluorescenza dell' emissione (dal campione stesso), dei metalli presenti.

Il rame e il piombo nell'inchiostro risultano, in tali analisi, variabili intorno al 55% e al 36% della quantità di calcio totale (posta uguale a 100) presente nello stampato, con variazioni a seconda delle pagine.
Le quantità in peso di sali di rame e piombo sono del tutto insufficienti per un loro impiego come pigmenti per inchiostri, che ne richiedono quantità ben maggiori, infatti la ricerca americana menziona la presenza di nerofumo come pigmento nell'inchiostro gutenberghiano.
Cahill sostiene però che le variazioni del rapporto rame/piombo che si presentano nelle pagine della B42 sono dovute al fatto che i lavoranti di Gutenberg, pur impiegando una medesima ricetta, fossero approssimativi nell'aggiungere sali minerali di rame e piombo, di cui non spiega la funzione chimico-fisica, all'inchiostro .
La funzione catalitica di metalli pesanti nelle reazioni di ossido-polimerizzazione di oli siccativi, quindi l'aumento della velocità di essiccazione, per esempio per aggiunta di sali (saponi) di cobalto e manganese, è infatti acquisizione recente. Inoltre i sali di rame e piombo per avere tale funzione catalitica devono essere solubili nel veicolo dell'inchiostro; l'aggiunta con tale scopo specifico di sali ti questo tipo, nel 1450 circa, sembra dunque improbabile.

4.2 Composizione dell'inchiostro gutenberghiano

I sali neri di rame e piombo già disponibili al tempo di Gutenberg e impiegabili come pigmenti neri sono il solfuro di piombo (PbS, *galena* in natura, cristallino) e il solfuro di rame (*cupriti* di vario tipo a vario titolo in zolfo, dure, cristalline), che si potevano trovare come tali nelle cospicue miniere germaniche.
Non si capisce però per quale motivo Gutenberg dovesse complicarsi il lavoro impiegando, oltre gli oil e il nerofumo, sostanze costose che, allo stato naturale, possiedono una spiccata cristallinità e durezza, quindi richiedono lungo lavoro di macinazione per ottenere delle polveri fini, che risultano molto pesanti, con un nero finale simile, ma inferiore in qualità, all'economico e disponibilissimo nerofumo.
Infatti le polveri metalliche di cui sopra possiedono una massa volumica elevata, che genera precipitati anche in oli vegetali siccativi parzialmente "cotti", come si usa fare per l'olio di lino, onde eliminare l'acqua presente nell'estratto oleoso dei semi di lino e per aumentare la viscosità dell'olio stesso.

Dunque inutile e pericoloso aggiungere i sali metallici citati in funzione di pigmenti. Sono possibili allora due ipotesi:
- che l'analisi citata abbia rilevato nella B42 tracce di metalli effettivamente presenti nell'inchiostro, derivanti dai caratteri metallici o comunque dalle forme stampanti impiegate da Gutenberg e "incorporate" durante la stampa sulla superficie cartacea, per effetto della pressione;
- che le tracce metalliche rilevate derivino dalla combustione di carbone che le contiene, bruciato per ottenere nerofumo di cui è costituito il pigmento dell'inchiostro, come hanno dimostrato le analisi condotte in IR microRaman.

Il metodo di spettrometria per fluorescenza, ottimo per la ricerca di tracce di metalli, non consente l'individuazione del carbonio (e di elementi di massa atomica inferiore a quella del sodio), quindi il nerofumo, pigmento nero, comunemente usato, non si può vedere né dosare con tale tecnica.

Lo storico francese Guy Bechtel, in un libro titolato *Gutenberg*, editrice la *Librairie Arthème Fayard* (1992), tradotto e pubblicato in Italia dalla SEI nel 1995, riprende le analisi americane con sue aggiunte, sottoscrivendo marchiani errori di carattere chimico.

L'esame dimostra che le minime quantità degli elementi trovati sulla carta della B42 (sodio, silicio, cloro, potassio, calcio, manganese, ferro) sono presenti in quantità identica sulla carta inchiostrata; in quest'ultima però compaiono inoltre zolfo, rame, piombo e tracce di titanio, contenute evidentemente nell'inchiostro.

Molto probabile la derivazione di questi minerali (zolfo, rame, piombo e titanio) dalla composizione dei carboni presenti sul territorio, combusti per ottenere nerofumo o per riscaldamento. Si ricorda che esistevano, ancora in un passato non lontano, dei raccoglitori di nerofumo a domicilio e che gli stessi spazzacamini lo vendevano ai fabbricanti di inchiostri e di lucidi per scarpe.

Da quanto precede deriva il sospetto che Bechtel abbia inteso che i sali metallici di cui sopra abbiano una funzione pigmentante, anche perché non cita la presenza di carbonio nel testo e nelle tabelle pubblicate nel volume (a meno che non sia sottintesa!); in ogni caso non si precisa la fonte che origina i metalli di cui sopra e la loro funzione.

Bechtel, nel testo citato (pag. 459 dell'edizione francese) afferma inoltre che "*il colore ottenuto è sempre lo stesso nonostante variazioni di formula dell'inchiostro* (intese come diverse *ratio* tra i citati metalli pesanti, indicate dall'analisi) *che hanno luogo da un foglio all'altro"*.

A parte il fatto che tali variazioni avrebbero un'influenza pressoché nulla sulla *densità ottica* dell'inchiostro stampato (e qui si dimostra che Betchel crede che i pigmenti siano i citati metalli e non il nerofumo), furono trovate (dagli americani citati) varianti di composizione dei metalli nella miscela dell'inchiostro in pagine diverse, ma se il colore dello stampato non varia, *è ovvio che il medesimo colore non dipende dai metalli citati*, ma da altro, il nerofumo appunto, che ha una "intensità di nero" (scientificamente misurabile come *densità ottica*) variabile con le condizioni di combustione, con la purezza e le caratteristiche di micromacinazione.

Inoltre (fatto fondamentale) il nerofumo, leggerissimo, può fornire sospensioni stabili nei veicoli oleosi senza dar luogo a precipitati, quindi consente ottime inchiostrazioni anche di superfici metalliche.

Nella stessa pagina del citato volume Bechtel afferma infatti che "*In certi giorni si osservano* (nella B42) *notevoli variazioni della percentuale di rame in rapporto al piombo, fatto per noi incomprensibile".* Il fatto si spiega invece benissimo, perché la composizione del nerofumo varia in ragione del tipo di carbone bruciato e dunque la preparazione dell'inchiostro, che doveva essere giornaliera o quasi, per il fatto che indurisce rapidamente se lasciato all'aria (facile ossidazione - polimerizzazione dell'olio di lino o di altri oli siccativi impiegati).

Dunque poteva variare il rapporto rame/piombo con l'impiego giornaliero di nerofumo prodotto con carboni di diversa provenienza territoriale, contenenti diverse percentuali di tali metalli.
Inoltre il citato rapporto tra i metalli, nel nerofumo generato da una stessa partita di carbone, è identico in qualunque giorno venga prodotto.

Se poi si possono determinare nella B42, come afferma Bechtel, 294 sequenze di produzione con inchiostro differente (diverso rapporto rame/piombo, citato ma non riportato), vuol semplicemente dire che si sono miscelate tra loro le diverse polveri di nerofumo e carbone presenti in tipografia, e non aggiunte imprecise di sali metallici.

Sali metallici puri o purificati sono e furono inoltre ben più costosi del nerofumo e difficilmente ottenibili puri in modo sufficiente, in un periodo in cui la chimica è ancora alchimia; dunque non si potevano aggiungere.

Il quantitativo di nerofumo necessario, per ottenere un buon nero è percentualmente assai modesto, intorno al 3-5% perché il nerofumo è leggerissimo.

I metalli di cui sopra si trovano ancora nella B36, sempre stampata da Gutenberg, ma non nella medesima quantità, a conforto della mia tesi, essendo quel nerofumo ottenuto da altri carboni.

Il gruppo di lavoro di Cahill analizzò con lo stesso metodo la Bibbia delle 36 righe (B36) e il frammento noto come *Sibyllenbuch* conservato nel *Gutenberg Museum,* trovando, anche in questo caso un notevole quantitativo di rame e piombo nell'inchiostro, perciò definendo tale circostanza "la firma di Gutenberg"; a mio avviso si tratta invece di fatti incidentali dovuti alla composizione dei combustibili usati per produrre il nerofumo impiegato.

Una diversa essiccazione della miscela d'inchiostro si poteva ottenere ben più facilmente che aggiungendo sali metallici, per esempio con piccole quantità variabili di olio di noce addizionato all'olio di lino, avendo i due diversa siccatività; oppure si poteva procedere con olio di lino cotto più o meno a lungo, con risultanti viscosità diverse, per adattarlo alla temperatura ambientale (estate-inverno) e per variare la velocità d'essiccazione.

Altre opere come il *Sibyllenbuch*, secondo *Guy Bechtel,* presentano una struttura dell'inchiostro assai prossima alla B42, ma non si riporta nessun dato analitico a conforto dell'affermazione; dati presenti invece nei lavori di Cahill, che non possono però avallare l'ipotesi di un'aggiunta *ad hoc* di sali minerali; la loro presenza è dovuta al nerofumo impiegato.

Purtroppo le intrusioni di non esperti, la carenza di analisi scientifiche con strumenti e tecnologie moderne (salvo eccezioni), l'irreperibilità dei cimeli gutenberghiani e l'indisponibilità dei musei (anche per sciovinistici motivi), consentono il perpetuarsi di incertezze sulla genesi della B42 e sull'invenzione dei caratteri tipografici.

5. Inchiostri rinascimentali, secenteschi e settecenteschi

Nel Cinquecento la tipografia raggiunge uno sviluppo grandioso e di eccelsa qualità. Grazie alla raffinatezza dei caratteri ormai disponibili e anche per l'ottima carta di solito impiegata, ottenuta da stracci di cotone, l'editoria di quel secolo costituisce un brillante esempio di sintesi artistico-tecnica.
Nel Seicento, aumentata la domanda di libri a stampa, in un'Europa percorsa da guerre e pestilenze, i tipografi dovettero sacrificare la qualità ai costi, divenuti assai elevati, delle materie prime, perciò le edizioni secentesche sono di norma carenti di buona inchiostrazione e di buone carte.
Un metodo secentesco olandese, per preparare le vernici per inchiostri tipografici, descritto da Joseph Moxon (1627-1700), celebre sperimentatore londinese, autore dei *Mechanical exercices*, in cui si tratta anche della stampa tipografica, richiedeva l'uso di un buon olio di lino. Dopo aver riscaldato l'olio vi si immergeva una cipolla in modo da determinarne la temperatura, in base alla velocità di cottura della medesima, quindi veniva aggiunta *colofonia* (resina ottenuta dalla distillazione secca dei legni di conifera, in precedenza ridotta in polvere in un mortaio). L'olio veniva poi rimesso sul fuoco per omogeneizzare, sciogliere e far concentrare la vernice ottenuta. Quindi si aggiungeva un'oncia di litargirio (ossido di piombo) ogni quattro galloni di vernice, per rischiararla dalle morchie catramose che si erano formate: infatti il pesante ossido agglomera e precipita i residui catramosi presenti. Infine si faceva ribollire a fuoco lento, e, dopo raffreddamento, si filtrava il tutto e lo si lasciava riposare il più a lungo possibile, prima di unirlo ai pigmenti necessari per fare l'inchiostro.

Secondo una ricetta del tipografo francese Martin D. Fertel (1684-1752) invece, l'olio di noce o di lino si faceva bollire per due ore con l'aggiunta di croste di pane per "sgrassarlo", ossia far assorbire dal pane l'olio superfluo, che non si lega in vernice, e le morchie carboniose. Una volta carbonizzate, le croste erano tolte e l'olio veniva fatto bollire a fuoco lento per altre tre ore. Dal momento che l'inverno richiede una vernice più "debole", ossia meno viscosa, a causa delle temperature ambientali di lavoro più basse (non esistevano termosifoni!), Fertel consiglia di aggiungere, alla fine, un uovo (*sic!*); egli sostiene inoltre che l'uso della trementina, per la rapida evaporazione, previene la formazione di aloni intorno alle lettere stampate e migliora il tempo di essiccazione, ma l'abuso di questa sostanza può condurre ad un'essiccazione troppo rapida che, incollando lo stampato ai caratteri, causa lacerazioni della carta al momento del distacco.
Perciò la trementina doveva essere aggiunta all'olio solo in proporzione di uno a dieci. La preparazione della trementina richiedeva una bollitura di altre due ore e si aggiungeva alla vernice mentre entrambe erano ancora calde; l'insieme veniva poi cotto per un altro quarto d'ora. Tempi lunghi - *e gravi pericoli di incendio* - per ottenere buoni prodotti!

Nel Settecento si ebbe una forte ripresa di attività editoriale, di fabbriche di inchiostri ne nacquero un po' ovunque, soprattutto in Inghilterra, Francia, Germania, anche se di tali artigianali aziende si è persa ogni traccia. La prima in ordine di tempo fu, secondo l'autorevole *Annals of printing* curato da W.Turner e H.E. Poole (Londra, 1966), un'azienda organizzata da William Blackwell (un cognome che è un programma), a Londra, King Street, nel 1754.
Altri riferiscono situazioni diverse, ma in assenza di documentazioni sicure, l'indicazione riportata è verosimilmente accettabile.

La chimica illuministica venne in soccorso alla preparazione degli inchiostri con l'esplicitazione in diverse pubblicazioni della tecniche necessarie per produrre pigmenti e veicoli (combustione, distillazione, miscelazione, ecc), espresse in divulgative immagini, in primis nell'*Encyclopedie* di Diderot e d'Alambert.
Per la preparazione del nerofumo si impiegava pursempre un recipiente classico della chimica antica, la *storta* di rame, così detta per la sua forma, nella quale si inserivano oli, pece, catrame, carbone. Riscaldando, si producono per disgregazione e distillazione dei vapori ricchi si carbonio, che vengono incendiati e combusti sotto un'ampia campana metallica, sulla quale si deposita il nerofumo più grossolano. Il carbonio più fine sale in corrente d'aria attraverso un foro praticato al vertice della campana stessa e finisce in una camera fredda sulle cui pareti si deposita.

Una ricetta settecentesca afferma che il nerofumo si amalgama con l'olio di lino "cotto", cioè addensato a vari livelli di viscosità (forte, mezzano, debole, siccativo, secondo le stagioni, la temperatura dei locali e il genere dei lavori) per evaporazione della componente acquosa dell'estratto dei semi di lino, insieme con altre polveri di carbone.
L'amalgama, eliminati i catrami grassi che accompagnano il nerofumo, si fa cuocere in caldaie di rame, fin quando si sviluppano vapori che ardono per qualche istante; in tal modo si otteneva la "vernice alla fiamma". Coperta la caldaia, le fiamme si spengono. L'inchiostro ricavato, assai viscoso, penetra poco nel contesto cartaceo ed essicca più facilmente; per aumentare la viscosità, i fabbricanti aggiungevano in caldaia della colofonia.

Raro, anche nel Settecento, l'impiego di inchiostri colorati (nel periodo eroico della tipografia quasi assente); un manoscritto anonimo del 1706 cita la preparazione di soli cinque colori, ottenuti per miscelazione di polveri di minerali con olio di lino: rosso, arancio, verde, terra di Siena e blu; di norma però ci si limitava a produrre un poco di rosso, per i libri ecclesiastici (detti appunto libri "rossi e neri", per i due inchiostri impiegati). Si ottenevano aggiungendo all'olio di lino più o meno ispessito (cioè reso viscoso) con la cottura (che elimina acqua e provoca una ossido-polimerizzazione delle molecole di olio con formazione di *macromolecole* con catene e reticoli man mano più grandi, che sono via via più consistenti) dei pigmenti minerali finemente macinati del colore che si voleva ottenere. Naturalmente cambiando i lotti di minerale, le provenienze e le purezze dei medesimi, ecc. non si ottenevano inchiostri con colorazioni costanti e il prezzo dei medesimi, per la scarsità dei minerali citati era assai più elevato dell'inchiostro nero.

Un certo alone alchemico seguì comunque per quasi tutto il Seicento e il Settecento la preparazione degli inchiostri; si riporta un esempio di anonima ricetta, per ottenere inchiostro oleoso rosso, reperita dall'autore in antico manoscritto seicentesco.
L'olio di noce si fa cuocere per ispessirlo, addizionando poco per volta la pesante e costosissima polvere di cinabro (solfuro di mercurio, arancio-rosso); si aggiungono alcuni spicchi d'aglio poco pestati (forse per il loro contenuto in prodotti solforati), si fa evaporare l'olio fino alla riduzione di un terzo del volume iniziale, ottenendo un prodotto viscoso e stabile, in grado di supportare il pesante polverino di cinabro. Sono convinto che comunque, nel tempo, il pigmento precipitasse sul fondo del contenitore, ma l'intelligente artigiano avrebbe subito risolto il problema semplicemente con un "agitare il prodotto prima dell'uso". L'arrangiarsi in quei contesti era un imperativo assoluto.

Per ricerche sugli inchiostri si ricorre sovente, per il secolo XVIII soprattutto, all'opera di William Lewis *(Commercium philosophico-technicum,* Oxford, 1763), che può considerarsi il primo lavoro scientifico sulla preparazione degli inchiostri ferrogallici.
L'aggiunta di zucchero agli inchiostri ferrogallici, utilizzata dal fisico-chimico James Watt (1736 -1819), celebre per i suoi studi sulle macchine a vapore, era già conosciuta in precedenza al fine di conferire più brillantezza al tracciato. Lo zucchero (ma anche il miele, la destrina, lo zucchero d'uva, la gomma arabica) permette una migliore adesione dell'inchiostro alla carta e ne rallenta l'essiccazione; in tal modo si poteva anche ottenere una "copia per contatto", per semplice pressione, entro ventiquattr'ore dal momento della scrittura. Esiste infatti un brevetto per "macchine copiative" del Watt e del Boulton del 1780 (Matthew Boulton, 1728 -1809), che funziona su tale principio.

Una formulazione di questo tipo ho reperito in un inchiostro rosso (*rosso dei legatori*) che si otteneva dai legni rossi del Brasile (legni di *campeggio*) macinati e posti in infusione in aceto per tre giorni, quindi portati a ebollizione e filtrati. All'estratto si aggiungeva poi gomma arabica e quantità eguali di allume e di zucchero, per dare corpo (giusta viscosità) e adesione (con allume, solfato di alluminio, usato come mordenzante) dell'inchiostro al supporto.

Interessanti formulazioni vengono da ricettari anonimi, gelosamente custoditi da privati e talvolta fortunosamente reperiti; per esempio riporto una ricetta settecentesca piemontese, da me reperita, per ottenere un colore che imita l'oro.
Si prende della gomma arabica, dodici *grossi* (unità di peso), che si farà fondere; si aggiunge un'oncia di mercurio crudo (metallico) e due once di sale ammonico (solfato). Si pone il tutto in fiala di vetro che si chiuderà a fuoco e scalderà in un'*olla* (contenitore ceramico) piena di cenere, fino alla fusione del predetto sale; si aggiunge poi dell'*orpimento* (solfuro di arsenico, arancio-rosso) e limatura di ottone (lega di rame e zinco), scaldando e mescolando il tutto fino ad amalgama del mercurio con tutto il resto (in una fiala suppongo aperta, per evitare esplosioni). Il risultato di tale procedura mi sembra lontano dall'imitare l'oro, ma un rapido avvelenamento dei fabbricanti è sicuro.

Verso la metà del Settecento si cominciano ad aggiungere dei coloranti agli inchiostri ferro gallici, per rinforzarne il colore e facilitare la scrittura.
Più tardi (1763) Lewis studiò approfonditamente l'estrazione di coloranti naturali (dai vegetali), solubili nelle vernici e nei leganti in genere usati negli inchiostri.
Egli propose come materia prima l'estratto di legno di campeggio (*Haematoxylum campechianum* L., 1753), che tanta importanza avrebbe avuto in seguito. Si tratta di un insieme di coloranti rossastri estratti da un albero dell'America tropicale, che conferisce agli inchiostri una sfumatura violacea.
Seguirono le ricerche del celebre chimico Charles W. Scheele (1742-1786) sui medesimi problemi. Nel frattempo migliorava la metallurgia e la meccanica (soprattutto nel secolo seguente) per la costruzione di torchi da stampa.

A questo punto si deve ricordare l'opera di un altro grande artefice della stampa, Alois Senefelder, inventore della litografia (1798) ma soprattutto di un rivoluzionario inchiostro: l'inchiostro litografico.

6. L’inchiostro litografico

Singolare il parallelo tra la vita di Aloys Senefelder (1771-1834), cui dobbiamo la litografia, e quella di Johan Genfleish detto Gutenberg.
Se Gutenberg definì lapidariamente la sua invenzione “un'avventura e un'arte”, altrettanto si può dire della sequenza di scoperte e invenzioni di Senefelder.
Come spesso capita agli innovatori, l'avventura si concluse per entrambi con un fallimento, anche se il maguntino ebbe globalmente sorte più avversa; l'arte invece si estrinsecò nei due casi in nuove e rilevantissime espressività che della stampa fecero un medium di comunicazione inesauribile.

Nato a Praga il 6 novembre del 1771, a Monaco di Baviera Aloys Senefelder fu avviato agli studi giuridici presso l'Università di Ingolstadt; dopo la morte del padre, decise di dedicarsi all'attività di scrittore di testi teatrali; per poter pubblicare le sue opere, pensò di provvedere in proprio alla stampa, impratichendosi nella composizione tipografica e nell'incisione calcografica.
Per esercitarsi nella scrittura a rovescio, necessaria per realizzare le costose forme da stampa calcografiche senza sprecare lastre di rame, Senefelder utilizzò come succedaneo pietre provenienti dalle cave di Kehlheim, di cui erano lastricate le strade di Monaco.

La tecnica calcografica dell'acquaforte prevede il tracciamento in modo “speculare” o “invertito” del soggetto da riprodurre su una lastra di rame ricoperta con cera o con vernice di asfalto inattaccabile da soluzione
acida; con l'acido si incide poi il tracciato del disegno, in corrispondenza del quale il metallo risulta scoperto. Nella stampa i lati del soggetto si invertono nuovamente e lo stampato si presenta quindi leggibile e “diritto”.

Narra la tradizione che, una mattina del luglio 1796, trovandosi a dover scrivere una lista di spesa per la lavandaia e non disponendo di un pezzo di carta, usò allo scopo una pietra che aveva appena levigato e un inchiostro grasso composto di cera d’api, sapone e nerofumo, che si era fabbricato per proteggere i grafismi dall'attacco dell'acido nell'incisione delle lastre di rame. Tale mistura, ottenuta a temperatura moderata, consente di produrre dei bastoncini di inchiostro (matita litografica) che si possono usare con un porta-mine come una normale matita (di grosso calibro).
Ebbe poi l'idea di far mordere la pietra così scritta dall'acquaforte (acido nitrico diluito) per cinque minuti, ottenendo un percettibile rilievo delle zone scritte coperte dall'inchiostro grasso appena fabbricato. In seguito egli provvide a inchiostrare il rilievo ottenuto e stampare la pietra.

Senefelder proseguì nei suoi esperimenti e notò che che il materiale lapideo, umettato con soluzione acida contenente gomma arabica diventava assai idrofilo, ossia assorbiva con facilità acqua (grazie alla porosità intrinseca della pietra usata), ma non si inchiostrava più con facilità; invece l'inchiostro grasso da lui inventato, scivolando sulle aree umide, aderiva preferenzialmente alle zone già inchiostrate sulla pietra, costituenti il disegno.

La spiegazione chimica si basa sulla scarsa affinità dei grassi (sostanze apolari, dielettriche) per i liquidi polari (ossia provvisti di dipolo elettrico nella molecola) come le soluzioni acquose; perciò un olio o un grasso non si miscela con acqua.
Con una variante di composizione, introducendo un solvente della cera, per esempio trementina, l’inchiostro di Senefelder si può rendere quasi liquido,

trattabile con un pennello, perciò con il metodo litografico si riproducono con la matita i soggetti disegnati e con il pennello i dipinti. Perciò la litografia ebbe un enorme successo tra gli artisti e consentì una immensa diffusione delle immagini a stampa, originali (ossia generate *ad hoc* su pietra dagli autori) e riprodotte da opere esistenti.

Dopo l'esecuzione di un soggetto con l'inchiostro grasso, Senefelder aspergeva la pietra con acido nitrico molto diluito contenente gomma arabica, per rendere le zone non stampanti più "idrofile", quindi inchiostrava con il suo inchiostro grasso e stampava (fig. 50, 51,52,53,54,55,56,57).
Senefelder giunse gradualmente all'ideazione del procedimento litografico vero e proprio, basato sulla "separazione chimica" fra zone stampanti e non stampanti, non più dovuta al rilievo, come avviene per le forme da stampa tipografiche, ma alla diversa affinità chimica dell'inchiostro e dell'acqua per i grafismi e le zone lasciate bianche della pietra, con la separazione dei grafismi mediante l'antagonismo chimico acqua acidulata - inchiostro grasso.
Alternando umidificazione, inchiostrazione e stampa, egli ottenne un'accettabile tiratura (1798): era la scoperta di un nuovo metodo di stampa, che egli denominò "stampa chimica" nel suo trattato apparso, con molto ritardo, solo 1818.

L'inventore dichiara in quella sede di essere in grado di stampare 6000 fogli al giorno con tre presse, il che dimostra come egli avesse risolto anche i problemi tecnici per la pratica dell'impressione litografica.

Elenco due, tra le molte, ricette per fare inchiostro litografico, una celebre e una anonima:

- secondo il grande litografo ottocentesco Lemercier (titolare della più grande litografia di Parigi) occorrono 4 parti di cera gialla, 3 parti di sevo (sego, grasso animale), 13 parti di sapone bianco di Marsiglia, 6 di gommalacca, 3 di nerofumo.

- secondo anonima ricetta piemontese fine '800: cera gialla 400 g, sevo (grasso) 300 g, gommalacca 500 g, mastice in gocce 100 g, sapone bianco purificato 400 g, trementina di Venezia 50 g, olio di oliva 50 g, nerofumo 100 g.

Ecco come procedere per la ricetta anonima.
Si fa sciogliere a caldo il grasso nell'olio, aggiungendovi il nerofumo, che si introduce poco per volta fino ad ottenere una omogenea amalgama, come una crema consistente, che si compatta in forma di un panetto, come fosse burro.
Si fa quindi fondere a parte la cera, una metà del sapone e la gommalacca.
L'autore sottolinea, preoccupato, che:
"…dovrassi ritirare dal fuoco la materia tosto che s'infiamma spontaneamente…la fiamma diventerà più viva e sarà da esser cauti…nel dominarla."
Occorrerà procedere alla miscela poco per volta *"…a piccoli pizzichi gettati successivamente, man mano che fondono…"*
Quando il tutto sarà liquefatto, si spegnerà la fiamma e si introdurrà poco per volta il resto del sapone. Raffreddato il tutto si aggiungerà la trementina (pericolo incendi), si rimesta poi a basso fuoco per omogeneizzare. Per separar le parti catramose si filtra. A questo punto si introduce il panetto ottenuto in precedenza e si scalda con moderazione, rimestando, fino a completa fusione e omogeneità del tutto. Si versa poi l'inchiostro su pietra ingrassata con sevo, ove il medesimo si raffredda e indurisce tanto da poter

essere spartito in tavolette per il commercio o ”gettato” in forme di ottone per fabbricare direttamente mine per le matite litografiche.

G.I. Arneudo, nel suo *Dizionario esegetico, tecnico-storico per le arti grafiche*, stampato a Torino nel 1917, afferma che i litografi impiegano tre diversi tipi di inchiostri: il più “fine” (di maggior qualità) per i lavori alla matita, quello di qualità media per lavori alla penna e pennello, per stampa di immagini, infine un inchiostro meno viscoso (meno “grasso”) per le tirature in macchine più o meno automatizzate e veloci, che rischierebbero di stracciare i fogli di carta.
Negli inchiostri litografici in uso sul fino Ottocento, sempre Arneudo ricorda che vi sono, in proporzioni varie, a seconda dell’uso che se ne deve fare, sapone, mastice in lacrime, gomma lacca bionda, cera vergine, salnitro e nerofumo depurato delle parti oleose, resinose e saline.
Il torchio litografico e l’inchiostro e il metodo di Senefelder restarono inalterati fino all'introduzione della stampa litografica indiretta (offset, 1905); tuttora la stampa con forma in pietra (impiego artistico) non è mutata. Assai diverso è invece l’inchiostro moderno per stampa offset.

7. Progressi della chimica

Nel secolo XIX i progressi della chimica aprirono nuovi orizzonti alla fabbricazione degli inchiostri. Nel 1820 Reid, rifacendosi ad un' esperienza compiuta anche da Bostok, trovò che da una muffa dell'acido tannico si otteneva l'acido gallico puro, il quale col solfato ferrico dà un colore intensamente nero. In seguito incominciarono i tentativi per eliminare dai processi di fabbricazione i sali di ferro, la cui ossidazione danneggiava i manoscritti.

Il famoso chimico svedese Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) sostituì i sali di ferro con vanadato di ammonio (1832), che agendo su la noce di galla produce un liquido nero indelebile, che però ha il difetto di sbiadire se esposto alla luce per lungo tempo.
Il primo vero colorante vegetale utilizzato per gli inchiostri fu l'indaco naturale (estratto dall'*indigofera tinctorium),* e in seguito l'indaco trattato con acido solforico e altri prodotti chimici per migliorarne la solubilità. L'aggiunta di cromato di potassio (dal 1848) rende tale inchiostro di colore rossastro o violetto al momento della scrittura e nero successivamente.

Altri progressi si devono a Runge (1847), che si può considerare il creatore degli inchiostri moderni per scrivere; egli trattava il legno di campeggio con cromato di potassio, fabbricando un inchiostro nero a pH neutro.
Inventore del cosiddetto inchiostro di alizarina, che ebbe tanta fortuna nell'Ottocento, fu Eduard Leonhardi (1826-1905), il cui brevetto risale al 1856. L'alizarina è un colorante rosso estratto anticamente dalla radice della robbia, poi riprodotto sinteticamente dal 1858. Fin allora nella fabbricazione degli inchiostri i sali di ferro erano tenuti in sospensione dall'azione addensante della gomma arabica. Il Leonhardi invece introdusse una nuova formula per cui la reazione con il sale di ferro non avveniva nel liquido, ma sulla carta, per l'azione ossidante dell'aria sui sali ferrosi, che non reagiscono con l'alizarina; dunque non vi era rischio di precipitazione di sali nel calamaio. Il liquido non aveva perciò colore nero, ma quello aranciato del colorante alizarina. La scrittura che con esso si otteneva invece diveniva lentamente nera, appunto per l'ossidazione dei sali ferrosi a ferrici, che con alizarina danno una lacca molto scura.

Il "blu di Prussia, o di Berlino, o di Parigi", pigmento inorganico blu scuro, ottenuto per sintesi, venne scoperto casualmente a Berlino nel 1704 da Diesbach e Dippel; la sua formula chimica è $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ *ferrocianuro ferrico*; venne però impiegato per la produzione d'inchiostri solo verso la metà del XIX secolo.

Numerosi tentativi di produzione d'inchiostri colorati hanno impegnato soprattutto il XIX secolo, ma la vera rivoluzione giunse nel 1856 quando l'inglese William Henry Perkin scoprì accidentalmente un colore malva derivato dall*'anilina*.
L'apparizione di coloranti all'anilina intorno al 1860 ha rivoluzionato il mondo dei colori consentendo la produzione di inchiostri per scrivere a base di coloranti puri che non danno incrostazioni e non corrodono la carta.

Si usarono quindi, per gli inchiostri neri, preparati col nero di insulina, con il *metil-violetto*, con la *nigrosina*. Per i rossi i coloranti sintetici più noti sono la *rodammina e l'eosina.*
Il seguito è storia della moderna industria degli inchiostri, di cui si dirà più avanti.

Con i nuovi coloranti esistono molte possibilità per realizzare inchiostri “simpatici”, costituiti da sostanze che cambiano tinta con il variare della acidità/basicità del supporto (per esempio la *fenolftaleina* con ammoniaca passa da incolore a porpora); molti altri sfruttano vere e proprie reazioni chimiche che danno sali colorati ove si scrive con soluzioni incolori (esempio classico *cloruro di cobalto*, quasi incolore, che con *ferricianuro di potassio* diventa blu).

7.1 Fabbricazione ottocentesca degli inchiostri

La fabbricazione degli inchiostri non richiede delle attrezzature speciali e costose o di funzionamento complesso; si tratta essenzialmente di recipienti in cui si compie la miscelazione delle materie prime solide e liquide, qualche filtro, vasi di deposito nei quali si compie la maturazione che determina l'*affinaggio* del preparato.
I recipienti impiegati furono tini di legno, anche dei semplici fusti, quando la soluzione delle materie prime solide o la loro miscela si realizzava a freddo; se invece veniva richiesto l'intervento del calore, si sostituivano i fusti con delle caldaie metalliche di forma cilindrica con fondo leggermente concavo, di lamiera di ferro. In certi casi, però, il riscaldamento poteva avvenire anche negli stessi tini di legno quando esso si compie non a fuoco diretto ma per mezzo di un generatore di vapore collegato al tino.

Le caldaie e i tini ottocenteschi erano muniti di un agitatore manuale o meccanico per la dispersione o soluzione delle materie prime solide con la miscela dei liquidi.
Se si effettuava una filtrazione, qualora si trattasse di piccole quantità di liquidi torbidi, si faceva uso di comuni filtri di tessuto collocati entro grandi imbuti. Per volumi maggiori si ricorreva, già in fin di secolo XIX, a un filtropressa, apparecchio formato da una serie di telai mobili di legno o di ferro, portanti ciascuno un foglio di buona carta da filtro o una tela di cotone. Il liquido torbido, sospinto in ogni telaio da una pompa, viene filtrato e raccolto limpido in un canale sottostante.

L'acqua impiegata per inchiostri per scrivere ottocenteschi non deve contenere sali di ferro, di manganese, di calcio e di magnesio, infatti i composti del ferro e del manganese possono “offuscare” la tinta di alcuni coloranti all’anilina; i sali di calcio e di magnesio provocano la precipitazione del tannino e anche di molti coloranti. Come è noto, le acque naturali contengono sempre dei sali minerali, soprattutto quelli di calcio e di magnesio.
In natura le acque dure sono assai più abbondanti di quelle dolci, per cui, prima di usarle, si deve addolcirle con trattamenti che ne abbassano la durezza poiché allontanano la maggior parte di sali di calcio e magnesio. In antico era sempre consigliato l’uso di acqua piovana, praticamente distillata.

Raramente gli inchiostri appena preparati sono pronti per il consumo; essi acquistano le loro caratteristiche finali soltanto dopo un certo periodo di riposo, fuori dal contatto con l'aria, durante il quale avvengono dei fenomeni complessi che si comprendono sotto il nome di "maturazione". Buoni inchiostri neri per scrivere venivano lasciati in riposo per 6-12 mesi.

Pietro Lorilleux, stampatore *dell'Imprimerie royale,* fondò nel 1818 una vera fabbrica di inchiostri a Parigi, ed ebbe una così rapida fortuna che, per

soddisfare le richieste che gli giungevano, dovette costruire, oltre la primitiva piccola officina su le rive della Bievre, a Meison Blanche (1820), una seconda grande fabbrica sulla collina di Puteaux (1824).
Nel 1823 il Savage pubblicò un libro che tratta di tutti i principali metodi di produzione dell'inchiostro tipografico nero e in vari colori; in seguito (1848) H.D.Wade, un chimico-farmacista di New York, sperimentò le prime miscele di resine a parziale sostituzione dell'olio di lino.
Intanto nuovi torchi metallici di raffinata costruzione meccanica si presentavano sul mercato (fig. 58), risultato delle migliori lavorazioni meccaniche di fine secolo.

Angelo Belluschi, torcoliere milanese, nel 1816 iniziò una piccola fabbricazione di inchiostri da stampa prendendo a collaborazione due anni dopo Camillo Orsenigo, divenuto poi, nel 1829, socio e quindi nel 1850 proprietario di quello stabilimento, sito in via Moscova 37 a Milano.
Nel 1857 il figlio di Camillo, Francesco Orsenigo introdusse una prima macinatrice a tre cilindri di granito, che sostituiva mortai e pestelli usati in precedenza. La fabbrica Orsenigo divenne assai nota, anche perché fu l'unica fabbrica italiana che brevettò i suoi inchiostri; fu dotata di 20 macchine mosse da vapore per la preparazione di inchiostri tipo-litografici. La ditta preparava anche inchiostri per giornali stampati in rotativa da bobina (una rivoluzione per quei tempi). I prezzi variavano da £ 1 a £ 2 al chilogrammo, a seconda dei colori. Molto successo ebbe una *Tavolozza tipografica,* assai costosa (£ 20) pubblicata dal medesimo Orsenigo.

A Torino la prima produzione autonoma di inchiostri fu impiantata da Francesco Berra, già torcoliere presso la Stamperia Reale. Nel 1829 il Berra presentò alla Pubblica Esposizione vari saggi di stampa in nero e a colori ottenuti con inchiostri di sua produzione; ottenne una medaglia…di rame.
Nel 1831 la fabbrica "Fratelli Berra" chiese una licenza "privativa", per i Regi Stati Sabaudi nel campo della produzione di inchiostri, ma il Consiglio di Commercio emise parere negativo, esistendo già una fabbrica analoga …in Genova! La ditta continuò comunque la produzione, senza quel privilegio, e contribuì ad emancipare il Piemonte dalle importazioni francesi di inchiostri.

A fine Ottocento pigmenti e coloranti vengono prodotti dall'industria chimica in migliaia di tipi e chi fabbrica inchiostri deve soltanto scegliere, per ogni caso, i pigmenti e i coloranti adatti. Le aziende produttrici sfoggiano multicolori etichette stampate in cromolitografia che affascinano i clienti con paesaggi orientali ed esotiche odalische, che ancor oggi si fanno ammirare.
Le principali caratteristiche tecniche richieste ai pigmenti sono: la tinta, la purezza, l'insolubilità in acqua, negli oli e nelle vernici, la resistenza alla luce (fig. 59,60,61,62,63,64,66,67,69,70,71,72,79,83).
Altre caratteristiche sono in relazione alle vernici (veicoli) che si presuppone di usare, e sono: capacità di dare un inchiostro di giusta consistenza (corpo) e viscosità, di conferire buon lucido alle stampe, di conferire una buona resistenza allo sfregamento.

7.2 Breve digressione sulle penne metalliche (pennini)

Anche le penne metalliche, dette "pennini", hanno avuto una loro importanza nello sviluppo della scrittura e nella storia degli inchiostri. Il pennino metallico è di antica costruzione, ma non si conosce con esattezza la data dell'invenzione. Naturalmente secondo l'enciclopedia nazionale francese *Larousse* il pennino fu inventato, nella seconda metà del XVIII secolo da un

meccanico francese, certo J. Arnoux; la rivista anglosassone *Cosmos* (15 settembre 1900) attribuisce l'invenzione all'americano P. Williamson, orafo, intorno al 1800. I tedeschi vantano la paternità del minuscolo (ma importante) arnese con tal professor Burger di Koenigsberg, che nel 1808 pubblicò un resoconto del suo ritrovato. Solo l'inglese James Perry, venuto a conoscenza dell'invenzione, ottenne nel 1830 un brevetto di fabbricazione. Così le sue penne (pennini) si diffusero a milioni nel mondo, per la scolarizzazione di massa prevista in tutti gli Stati europei; Perry divenne rapidamente miliardario.

La "penna metallica", termine con cui si identificava l'asta che porta il pennino metallico, sostituì completamente gli altri dispositivi scrittori per le sue intrinseche qualità. Il "pennino" è duraturo, elastico, dotato di varie punte consente l'imitazione di calligrafie antiche e l'invenzione di nuovi stili calligrafici. Più economici i pennini di ferro (ma tendono ad arrugginirsi), più resistenti quelli nichelati (sembrano dorati), ma molto richiesti anche quelli bronzati, cromati, di acciaio inossidabile, che ovviamente hanno prezzi più elevati. Importanti le marche britanniche, assai diffuse anche in Italia; i nostri nonni ricordavano i famosi pennini *James Perry, John Mitchell, Hinks Wells*. Tra i prodotti francesi ben noti erano i *Blanzy-Poure, Baignol & Fairon, Mallat, Conté*; fra i tedeschi *Heinze & Blankertz* di Berlino, *Brause & C., Soennecke* di Bonn (fig. 65,68,73,75,80,81,82,84,86,88).

In Italia dagli anni '20 del Novecento si distinsero i pennini della *Presbitero, della Legnani, di Ruspi, Locati e Fiore*. Ogni produttore aveva una serie di modelli esclusivi, designati da marchi appositi, per esempio la Ruspi proponeva: *Astoria, Cobaltea, Elettra, Trionfo, Sahara*; la Legnani firmava i modelli *Freccia d'oro, Gloria, Littorina, Serpentina, Impero e Lux*, che ben ricordano il "ventennio". Alcuni pennini sono divertenti per la loro strana foggia, per esempio la "penna reale" che riporta impressa una corona regale, o la "penna antonelliana", pennino che ricorda la Mole torinese.

Molti altri i fabbricanti per l'ampio mercato, fino agli anni '50, quando iniziò l'irrefrenabile ascesa della penna a sfera, che in un primo tempo fu addirittura proibita nelle aule delle scuole elementari, ove si richiedeva di imparare a scrivere con "l'inchiostro"!

7.3 Nuovi strumenti scrittori

Una penna che non richiedesse continui intingimenti nel calamaio costituisce un'antica idea. Le prime notizie storiche di una penna a serbatoio risalgono al decimo secolo. Si tramanda che nel 953 d.C. il sultano dell'Egitto richiedesse una penna che non macchiasse le mani e i vestiti; gli fu costruita una penna con un serbatoio di inchiostro che scendeva sul pennino per gravità, della quale, ovviamente, nulla di più sappiamo.

Tentativi documentati di utilizzare una penna a serbatoio sono assai più recenti: esistono dei disegni di Leonardo da Vinci che descrivono una penna con un serbatoio d'inchiostro; tale penna è stata ricostruita in tempi recenti sulla base dei disegni. Alcuni studiosi sostengono, con un'accurata analisi dei codici leonardeschi, che la scrittura in essi contenuta mostra una regolarità e continuità che è impossibile ottenere dovendo intingere continuamente la penna nell'inchiostro, altrettanto dicasi per i numerosi disegni a penna tracciati nei codici. Tutto ciò rende logica la conclusione che

Leonardo abbia prodotto una tale penna e se ne sia servito per i suoi lavori.
Daniel Schwenter (1585-1636) matematico, inventore, poeta e bibliotecario tedesco, descrive, in *Delicia Physic-Mathematicae*, un dispositivo costituito con due penne d'oca, laddove una serviva da serbatoio per l'inchiostro all'interno dell'altra penna. L'inchiostro era trattenuto nella penna da un sughero e veniva passato alla punta del pennino attraverso un piccolo foro. Penne di questo tipo vennero prodotte nel XVII secolo ma non ne è rimasto alcun esemplare. Inoltre lo sviluppo tecnico per ottenere una penna affidabile è stato lento e significativo solo nel XIX secolo. Ciò fu dovuto soprattutto alla limitata conoscenza del ruolo giocato dalla pressione dell'aria nel funzionamento della penna e alla composizione degli inchiostri ancora altamente corrosivi e con alto tasso di sedimenti.
La storia moderna di questo strumento inizia nel 1780 quando tal Scheller ne sviluppò un prototipo in bronzo e corno di cui poco è noto; solo nel 1827 il governo francese consentì il brevetto di una “penna stilografica”, a seguito dell'invenzione da parte di un giovane rumeno, Petrache Poenaru, fisico e ingegnere (1799-1875, cui si deve anche l’attuale bandiera rumena), che si trovava a Parigi per motivi di studio.

A partire dal 1850 ci fu un costante aumento sia dei brevetti di penne stilografiche sia della produzione di penne stesse; però solo in seguito a tre importanti innovazioni la penna stilografica divenne uno strumento largamente diffuso per la scrittura: il pennino dorato con la punta in iridio, l'*ebanite,* per la costruzione del fusto (sostanza modellabile, ottenuta da Charles Goodyear e Thomas Hancock nel 1843, per vulcanizzazione prolungata da una miscela di gomma naturale e zolfo), la tecnica “a flusso libero” d’inchiostro.

Nel 1870 Duncan MacKinnon, canadese, fabbricò una penna stilografica con un pennino tubolare cavo, con un filo che funzionava come valvola; tecnica adottata per le penne che impiegano inchiostro di china, usate per molto tempo nel disegno tecnico.

In fine secolo cominciò la produzione di massa di questi strumenti di scrittura che divennero uno *status symbol* assai popolare. In questo periodo le penne stilografiche erano ricaricate svitando una sezione della canna o del supporto ed inserendo l'inchiostro con un contagocce; questo sistema era lento e poco efficiente. Le penne tendevano a perdere inchiostro all'interno del cappuccio o attraverso le due sezioni della canna usate per la ricarica. Il problema da risolvere era dunque l'invenzione di un sistema di serbatoio e di ricarica semplice ed efficiente che evitasse macchie e perdite di inchiostro.

La penna stilografica moderna è composta da un serbatoio pieno d'inchiostro che alimenta in modo preciso e costante un pennino. L'inchiostro liquido confluisce al pennino attraverso un sistema di distribuzione che combina gravità e capillarità. L'inchiostro può essere fornito al pennino da cartucce pre-riempite o da un meccanismo simile a un contagocce, oppure da una varietà di ingegnosi sistemi; la maggior parte delle penne stilografiche usano cartucce usa e getta oppure un serbatoio che si ricarica con un meccanismo a vite o a pistone (fig. 95,96).

Il pennino di acciaio cromato viene sostituito nei modelli più costosi (la penna di alta classe è sempre uno *status symbol*) da pennini dorati, con punta di iridio (più resistente all’usura) o anche di platino. Infinite le soluzioni di *design*, ergonomiche e di semplice lusso, applicate a questo diffusissimo oggetto.

Alcune formule di inchiostri per penne stilografiche (desunte dal "Nuovissimo ricettario chimico", 1965) contengono oltre coloranti più o meno pregiati, come violetto di metile, nigrosina, ecc., glicerina, glicole etilenico, acqua distillata, in percentuali variabili. Un ottimo inchiostro è così composto:

acido gallico _____*100 g*
solfato ferroso _____ *150*
acido acetico glaciale _____*10*
blu solubile _____*35*
acqua _____*10 litri.*

Non vi sono stati cambiamenti di rilevo in questo settore negli ultimi anni; il consumo è diminuito per la presenza di nuovi strumenti scrittori, penne a sfera, pennarelli, ecc. Le boccette d'inchiostro stilo si vendono tuttora, e le eleganti bottiglie d'inchiostro stilografico d'epoca, conservate da rari collezionisti come vini di grandi annate, fanno bella mostra di sé da lucide vetrine (fig. 90,91,92,93,94, 97, 98,99).

7.4 La rivoluzione delle sfere

La storia della penna a sfera ebbe un inizio certo, se ci riferiamo ai brevetti documentati. La nascita dell'idea è invece opinabile e di difficile datazione.
Nel 1888 John Loud, un conciatore di pelli americano, brevettò più di un tipo di penna che mediante una sfera sulla sua punta distribuiva un inchiostro denso sul cuoio; esse contenevano una riserva di inchiostro che si applicava attraverso la sfera girevole. La penna di John Loud non fu mai prodotta né utilizzata come strumento scrittorio per la carta. Occorreva però trovare una soluzione al problema delle macchie che le penne stilografiche lasciavano sui fogli, un'esigenza primaria per i *manager* della prorompente "rivoluzione industriale" .

Nel 1891 tal Edward Lambert depositò un analogo brevetto. La penna a sfera che conosciamo, chiamata spesso anche *biro* in molte regioni del mondo, deve il nome al suo vero inventore, il giornalista ungherese *László József Bíró* (1889-1985). In breve, Birò provò a sostituire il tipo di inchiostro che si usava per scrivere con quello delle rotative che stampavano i giornali. Il liquido era però denso e rendeva difficoltosa e poco fluida la scrittura, così Birò ebbe un'altra idea: all'interno di una punta conica forata inserì una piccola pallina metallica che permetteva una distribuzione più omogenea dell'inchiostro. Si narra che Bíró intuì l'idea vedendo un pallone rotolare in una pozzanghera e lasciare una striscia bagnata sull'asfalto.

Le sperimentazioni di Birò vennero interrotte per il precipitare degli eventi storici: ci si avvicinava alla seconda Guerra Mondiale ed egli, assieme alla famiglia, si trasferì prima a Parigi e poi in Argentina. In Argentina iniziò la produzione della sua penna con il contributo di vari esperti; affinché il funzionamento fosse corretto era necessaria una pallina metallica di dimensioni precise che solo una ditta svizzera fu in grado di produrre. Un altro problema era ottenere un inchiostro della giusta viscosità: inizialmente se ne occupò il fratello di Birò, György. Nel 1935 Biro brevettò la sua penna in Ungheria.

Nello stesso anno Frank Klimes e Paul Eisner commercializzano la prima penna a sfera: la *rolpen*. Nel 1939 Biro tenta di produrre la penna in Francia, ma desiste per via della guerra; solo nel 1943 brevetta la sua invenzione e,

finanziato da Henry Martin, inizia a produrre in Argentina la *stratopen*. Nel 1945 il barone italiano, naturalizzato francese, Marcel Bich (Torino 1914 – Parigi 1994) comprò il brevetto dei fratelli Birò ed iniziò a produrre penne in piccoli lotti, poiché non era stata ancora creata una sufficiente tecnologia per l'affinamento del prodotto e una commercializzazione di massa.

Nato da nobile famiglia valdostana trasferitasi dapprima a Torino e poi in Francia, Bich creò un'industria a cui diede il suo cognome privato della 'h' finale; perfezionò la penna e iniziò a produrla con un successo di vendite crescente in tutto il mondo: forse fu il primo oggetto di largo consumo *usa e getta*; Bich ebbe altre due geniali idee: il rasoio e l'accendino usa e getta. Oggi in tutto il mondo, ogni giorno, milioni di persone scrivono, si radono e accendono sigarette con le pratiche, straordinarie, economiche invenzioni di Marcel Bich.

Il primo grande successo commerciale per la penna a sfera si ebbe nell'ottobre del 1945 quando Milton Reynolds vendette in USA le sue penne nei magazzini Gimbels. Una folla di più di 5000 persone si accalcò all'entrata del *Gimbels Department Store* di New York; il giorno prima, astutamente, Gimbels aveva comprato una pagina sul *New York Time*s promuovendo la vendita negli USA. L'inserzione descriveva la nuova penna così: "*Fantastica...miracolosa penna stilografica... garantiti 2 anni di scrittura senza ricaricarla*". Durante il primo giorno di vendite, Gimbels vendette un intero stock di 10.000 penne, al non modico prezzo di $12,50 ciascuna.

Bich divenne ricchissimo, Birò morì invece povero a Buenos Aires nel 1985; in Argentina però si festeggia il "*giorno degli inventori*" il 29 settembre, giorno del compleanno di Birò.

La penna a sfera è costituita da una camera interna (*refill*) riempita con un inchiostro viscoso che viene distribuito sulla carta dalla punta grazie al rotolamento della piccola sfera metallica (del diametro compreso tra 0.1 e 1 millimetro); le penne più economiche hanno diametro maggiore. La sfera è di acciaio o di tungsteno e, nei modelli più costosi, anche di zaffiro. Il contenitore conserva da 0,4 a 0,6 g di inchiostro molto viscoso, con il quale si può idealmente tracciare una linea lunga 15.000-16.000 metri. L'inchiostro si secca quasi immediatamente al contatto della carta (fig. 100, 101, 102).
Poco costose, affidabili e senza necessità di manutenzione, le biro hanno in gran parte rimpiazzato le penne stilografiche.

L'inchiostro non deve colare (cioè fuoriuscire dalla punta metallica dando luogo a macchie), avere regolarità di scrittura, non migrare attraverso lo spessore della carta (così da rendere visibile lo scritto sul verso del foglio); deve altresì mantenere la giusta viscosità anche dopo ore di scrittura e al variare della temperatura.
Inoltre l'inchiostro funge da lubrificante della sfera; le sostanze coloranti contenute sono solubili in olio, coloranti basici dispersi in acidi grassi, coloranti acidi, nigrosina (economica) ma degradabile UV, violetto metile, ftalocianine (più stabili alla luce), pigmenti o grafite disciolti o sospesi in un veicolo di sufficiente viscosità.
Il veicolo può essere un alcool ad alto peso molecolare, un estere, in miscela con piccole quantità di resine naturali o sintetiche. Fino al 1970 circa si impiegava oleina (acido oleico); oggi non più usata perché si ossida, polimerizza e non fluisce più. Attualmente si impiegano esteri come l'isostearato (gliceril) oppure l'oleilsarcosinato o prisorinato, che non si ossidano e non bloccano flusso, insieme a glicoli e poliglicoli, che non danno

ossidopolimerizzazione, anche insieme a resine sintetiche stabili.

Recentemente è avvenuta un'importante innovazione: l'inchiostro oleoso è stato sostituito da inchiostri molto più fluidi detti "gel" che consentono una scorrevole scrittura, molto simile a quella delle stilografiche. Tali inchiostri, che pur fluidi non gocciolano, per un calibrato fenomeno di *tixotropia*, hanno ormai largo mercato. La tixotropia consiste in una aumento istantaneo di viscosità dell'inchiostro quando la penna è ferma, al quale si contrappone un repentino crollo della viscosità medesima quando si scrive; il fenomeno è causato dalla variazione di velocità che l'inchiostro subisce nella scrittura e viene reso possibile da speciali polimeri "associativi" contenuti nella formulazione.

7.5 Un nuovo modo di esprimere la scrittura: i pennarelli

Da oltre trent'anni sono disponibili penne con punta di fibra sintetica, dette "pennarelli", che utilizzano inchiostri a bassa viscosità in grado di defluire agevolmente attraverso la rete di capillari presenti in una punta di fibre poliestere (*fiber tip*) *sinterizzate* (unite per parziale fusione). Se le caratteristiche di fluidità ed essiccamento sono ben regolate, si ottengono *inchiostri* che presentano una buona scorrevolezza e danno un tratto netto più o meno sottile. Essi sono attualmente composti da soluzioni acquose di coloranti, innocui anche per i bambini.
L'aggiunta di liquidi *altobollenti* come il glicol etilenico, nella formulazione di tali inchiostri previene l'asciugatura della punta scrivente, consentendo una vita più lunga ai pennarelli.
Pennarelli indelebili (*permanent marker*) hanno invece veicolo a base di alcoolica e possono scrivere quasi su ogni superficie, con marcatura indelebile in acqua. Le dimensioni della punta scrivente sono variabili e spaziano dai *microliner* a quelli con grosse punte, impiegati per fare cartelli e manifesti.

Gli inchiostri sono costituiti solitamente da coloranti acidi o basici su base alcolica; più raramente si trovano coloranti solubili nei grassi su base costituita da idrocarburi che non devono risultare tossici. Entrambi i tipi contengono come legante una resina rispettivamente solubile in alcool o in idrocarburi.

Molto impiegati anche gli *evidenziatori*, di più recente invenzione, che contengono coloranti fluorescenti che non vengono fotocopiati nelle normali macchine per fotocopie, per la loro elevata riflessione (*riflettanza*) alla luce inviata nella scansione di lettura.
Altri tipi di pennarelli si impiegano oggi al posto dei gessetti su lavagne scolastiche bianche (plastificate o verniciate), si tratta di *white board's pen,* che si cancellano con un panno, senza creare le antiche nuvole di polvere.

8. Nuovi inchiostri per la stampa

In questo breve lavoro si accenna, per completezza, agli inchiostri contemporanei, la cui varietà e complessità meriterebbe ben altro spazio.
Già nel fine Ottocento si erano introdotte apposite macchine macinatrici per gli impasti, con tre cilindri di granito o dell'ancor più duro diaspro, che consentivano una maggior finezza degli impasti stessi. L'inchiostro tipografico più fine, della massima qualità, subiva, secondo l'Arneudo, ai primi del Novecento, dieci o dodici macinazioni.
Abbandonato il torchio, le macchine da stampa piano-cilindriche, furono alimentate dapprima con fogli inseriti manualmente, poi si dotarono, sul finire dell'Ottocento di mettifogli meccanici automatici, che aumentarono la velocità di produzione e la sicurezza sul lavoro. Si richiedevano però inchiostri con essiccazione più rapida, che non dessero "controstampa" quando i fogli vengono impilati sul pianale di uscita dalla macchina.

Dall'antica formula di preparazione si sono andate via via differenziando le varie qualità di inchiostri tipografici destinati alle diverse tecniche d'impressione ed ai generi di lavori che si vogliono eseguire, per esempio, modificando la viscosità, più alta per le macchine che stampano da fogli, più bassa per le più veloci macchine che stampano da bobina.
Abbandonati i poco efficienti pigmenti minerali, si ricorre, per gli inchiostri colorati, a pigmenti sintetici, per esempio ai pigmenti organo-metallici, come le ftalocianine di rame, che hanno sostituito i colori minerali inorganici per la loro maggiore intensità cromatica, per l'omogeneità di tinte, la compatibilità con molti veicoli e la maggiore leggerezza.

Le ricerche e gli studi sugli inchiostri per scrivere perdono dunque parte del loro interesse, si estende invece enormemente la ricerca e la produzione nel settore degli inchiostri per la stampa.

Dopo il 1930 vennero adottate per le vernici leganti nuove resine, derivate da polimeri sintetici ottenuti da prodotti di origine petrolifera (resine fenoliche, *novolacche*) che davano veicoli di caratteristiche più costanti di quelli ottenuti con sostanze naturali, suscettibili di notevoli variazioni a seconda della provenienza e dell' invecchiamento.
Dopo la seconda guerra mondiale le resine sintetiche ebbero un enorme sviluppo e divennero la base di tutti gli inchiostri per la stampa.

In merito alla storia recente, l'ultimo discendente degli Orsenigo, Camillo, mi riferisce Armando Maloberti, della omonima fabbrica di inchiostri, fu il trascinatore, negli anni '30 del Novecento, delle attività in Italia della notissima produttrice di inchiostri parigina *Lorilleux-Le Franc*. Egli aveva contribuito in modo fondamentale alla realizzazione della sede Lorilleux di Milano in via Benigno Crespi, abbandonata negli anni '70 del Novecento, per il trasferimento a Senago . Questa evoluzione terminò con l'assorbimento delle attività della altrettanto nota ditta *Cometa spa*, di Battistini (fig. 74,76, 77,78,85,87,89).

Per la più recente cronaca, alla fine degli anni '80 si sono coniugate le attività *Lorilleux* con la britannica *Coates*; passata la proprietà a *TotalFina*, è avvenuto l'acquisto da parte del gruppo *Colorama*. In fin del secolo scorso avviene la fusione della Lorilleux con *Sun Chemicals*, sotto il patrocinio finanziario dei giapponesi della *Dainippon*.

8.1 Inchiostri ad alta viscosità

Gli inchiostri a veicolo molto viscoso appartengono tipologicamente agli inchiostri detti commercialmente “grassi”; furono impiegati dall'invenzione della stampa ai nostri tempi; sono tuttora molto importanti in quanto comprendono gli inchiostri tipografici, litografici-offset e calcografici.

Per dar solo un cenno, sulla carta la parte filmogena dell'inchiostro, costituita da resine sintetiche di vario tipo, che costituisce la vernice, istantaneamente si stratifica solidificando, “imprigionando” i pigmenti, mentre i componenti volatili vengono assorbiti dal contesto fibroso e poi rilasciati più lentamente.
La formulazione degli inchiostri tipo e offset presenta differenze: esclusione dagli inchiostri offset di alcuni pigmenti che stingono al contatto della bagnatura usata in stampa offset e di alcuni componenti delle vernici che tendono a "ingrassare" e a dare emulsioni "olio in acqua".

Per le policromie si impiegano i tre colori fondamentali di stampa: giallo, magenta (porpora), ciano (verde-azzurro), che in miscela forniscono tutte le altre tinte necessarie ad ottenere una gamma completa di colori attraverso la “sintesi *sottrattivi”* della luce.

Ovviamente sono parecchi gli ingredienti che concorrono alla formulazione di un moderno inchiostro; scelti i pigmenti e i coloranti, le resine per la vernice, bisogna stabilire le relative proporzioni per ottenere la giusta tinta e la consistenza del fluido (viscosità) adatta per il metodo di stampa; si aggiungono perciò disperdenti, fluidificanti, plastificanti, essiccanti, antiossidanti, antipelle e antimuffa, ecc. di vario tipo.

L’elevata velocità delle macchine da stampa moderne esige inchiostri sempre meno tiranti, ma che conservino una certa consistenza, per carte evitare lacerazioni in carte sempre meno costose. Si ricorre allora a gelidificanti, sia come componenti degli inchiostri, sia aggiunti al momento della stampa (emollienti, antistrappo).

Per ottenere un’essiccazione rapida sul supporto cartaceo, quasi istantanea, si ricorre alle vernici polidisperse, nelle quali, nel momento in cui arrivano sulla carta, si ha una separazione di una parte fluida da una parte legante: la parte fluida (a base solvente) penetra nei pori della carta per capillarità; la parte legante o filmogena, data da resine sintetiche dure, si ispessisce di colpo, formando uno strato compatto (non interamente essiccato). Abbiamo così una "penetrazione selettiva" che produce la rapida presa dell'inchiostro; l’essiccazione si completerà in qualche ora senza problemi di macchiatura o incollaggio tra i fogli.

Esistono inchiostri termofissabili, che fanno presa sulla carta per "apporto di calore", cui viene esposta la stampa appena impressa. E' un riscaldamento istantaneo, che avviene in forni che emettono raggi infrarossi con assorbimento “mirato” da parte delle vernici e dei leganti di un certo “set” di inchiostri. La stampa avviene su carta in bobina, il sistema si applica su veloci rotative offset.

8.2 Inchiostri poco viscosi o “liquidi”

Solo qualche cenno. Anche gli inchiostri liquidi sono costituiti da resine e solventi, come veicoli, e da pigmenti e coloranti per la calibrazione delle tinte.

Gli inchiostri per stampa rotocalcografica, adatta per riviste molto illustrate a forte tiratura e carte da imballaggio, e quelli per stampa flessografica (giornali, imballaggi, supporti plastici, film metallici) hanno in comune alcune caratteristiche. La prima e più importante richiede che siano a base di solventi assai volatili per poter essiccare per vaporizzazione rapida, pertanto i leganti sono liquidi, seppur densi.
I solventi sono diversi: xilolo (idrocarburo aromatico ottenuto da petrolio) e acetato di etile per il rotocalco, alcool etilico e acqua per la flessografia. I solventi non acquosi vengono ricuperati con riciclo completo.

Le qualità che si richiedono ai pigmenti per inchiostri liquidi coincidono, nella sostanza, con quelle degli altri inchiostri: solidità alla luce, stabilità ai solventi, ai grassi (imballaggi per alimenti).
Per i pigmenti è importante la finezza, la morbidezza e la loro dispersibilità nei veicoli. I pigmenti più usati per gli inchiostri per stampa rotocalco sono i gialli di benzidina e i blu di ftalocianina. Per i neri il pigmento base è ancora il nerofumo.

Negli inchiostri liquidi per flessografia preparati con alcol, nei quale vengono sciolti i coloranti, si aggiunge di solito un fissativo che può essere tannino (sintetico) e/o gommalacca, che servono ad ancorare meglio l'inchiostro allo stampato o a impedire lo stingimento, se questo viene bagnato.
Per molto tempo non vi fu altra stampa flessografica che la stampa con coloranti all'anilina: gli inchiostri venivano preparati spesso al momento dagli stessi stampatori. Per esempio, in 10 kg di alcol etilico si possono sciogliere circa 2 kg di blu Vittoria; si rimesta vigorosamente e l'inchiostro è fatto.

Per affrettare e rendere completa l'essiccazione si ricorre al calore veicolato da aria calda o da raggi infrarossi (IR). Per le resine la caratteristica principale richiesta è un buon rilascio del solvente, senza il quale l'inchiostro risultante non si potrebbe adoperare sulle macchine veloci. Molto spesso viene data una verniciatura di protezione e di abbellimento sullo stampato già essiccato.
La massima attenzione deve essere riservata alla resistenza all'abrasione dello stampato, che dipende da un perfetto rivestimento del pigmento da parte del legante, cioè dalla sua bagnabilità.

Le proprietà di stampabilità dell'inchiostro e la perfetta dispersione del pigmento assicurano che l'inchiostro sia steso in modo continuo e omogeneo. Bisogna tener conto della nocività dei solventi impiegati, che vanno ricuperati dopo evaporazione e riciclati senza dispersioni nell'ambiente.

8.3 Inchiostri serigrafici e calcografici

La calcografia e la serigrafia sono metodi di stampa circoscritti a produzioni artistiche (entrambi) o specializzate: la calcografia per cartamoneta e titoli da avvalorare, la serigrafia per imballaggi di alta classe e stampa su oggetti di forma particolare.
Inchiostri serigrafici e inchiostri calcografici essiccano per ossidazione e polimerizzazione, cioè lentamente; dopo 4 o 5 ore dalla stampa hanno fatto una presa sufficiente per permettere la successiva manipolazione degli stampati. L'essiccazione definitiva richiede due o tre giorni. Le vernici di questi inchiostri tradizionali sono fatte con olii siccativi (di lino, di legno) e loro derivati (vernici litografiche, resine gliceroftaliche), inoltre resine

fenoliche ed essiccanti di piombo e cobalto o manganese completano la composizione del legante.

In tempi recenti si sono sviluppati inchiostri serigrafici che essiccano per fotopolimerizzazione con breve esposizione a raggi ultravioletti (UV) di lunghezza d'onda mirata; ciò ha consentito una maggior diffusione degli stampati serigrafici, sempre apprezzati per le loro caratteristiche di colore e qualità.

Lo spessore d'inchiostro che si depone sul supporto con la stampa serigrafica è all'incirca dieci volte quello che si ha con l'offset: si tratta di alcuni centesimi di millimetro e in particolari casi si può arrivare fino a un decimo; ciò questo avviene nelle riproduzioni artistiche di stampati serigrafici, assai richieste dal mercato.
Gli inchiostri serigrafici vengono usati per la stampa su materiali diversi: carta, catrame legno, cuoio, tela, vetro, metalli e su materie plastiche sia rigide sia flessibili.

Altri Inchiostri serigrafici, detti "sintetici", a base di leganti vinilici o derivati dalla cellulosa che vengono sciolti in solventi, hanno essiccazione per evaporazione rapida: pochi minuti.
Recentemente si sono sviluppate serie di inchiostri a base di dure resine epossidiche, che forniscono un elevato lucido superficiale e resistenza meccanica agli stampati.

8.4 Inchiostri speciali

Esiste una incredibile varietà di inchiostri poco noti, perché di uso limitato e particolare, cui si accenna per la curiosità loro intrinseca.
Inchiostri fosforescenti e fluorescenti: derivano le loro qualità essenziali, cioè la *fluorescenza* o la *fosforescenza,* dai pigmenti impiegati.
La fluorescenza aumenta la luminosità degli stampati, perché tali pigmenti riflettono in luce visibile anche componenti ultraviolette (non visibili) dello spettro, cessa in assenza di stimoli luminosi; la fosforescenza è invece la proprietà per cui un soggetto illuminato resta luminoso anche quando cessa lo stimolo, perché i pigmenti restituiscono l'energia luminosa accumulata durante l'esposizione. Il veicolo non deve danneggiare tale fenomeno. I pigmenti fosforescenti hanno una grana cristallina piuttosto grossa: in pratica gli inchiostri fosforescenti si possono stampare solo in serigrafia. I pigmenti fluorescenti organici sono invece in forma di polveri fini e morbide e permettono di produrre inchiostri per la scrittura (pennarelli, evidenziatori) e per la stampa offset, per esempio, di coloratissimi manifesti.

Il panorama degli inchiostri d'impiego attuale è talmente vasto e complesso che non si è potuto darne che un accenno, in questa sede.
Esistono inchiostri "moisture-set" o "steam-set", con fissaggio per mezzo dell'umidità o del vapore, inchiostri "a doppia tinta", copiativi e di sicurezza per banconote e assegni, *toner* in polvere e liquidi per fotocopiatrici, inchiostri magnetici per lettura automatica, inchiostri *metallizzati* di molti colori e inchiostri *iridescenti-perlescenti*, *ink-jet* liquidi per stampanti veloci e *cerosi e a sublimazione* per stampa con deposizione più lenta, ecc., ed anche inchiostri "profumati" con essenze di fiori e di frutti (fig. 103, 104, 105).

Ovviamente le loro formulazioni sono protette da molti brevetti e, comunque, si tratta di miscele di sostanze ad alto contenuto tecnologico, di difficile divulgazione.
Naturalmente la complessità chimica di tali miscele e le particolari e specifiche funzioni dei componenti non consentono approfondimenti in questo lavoro, che mira sostanzialmente a descrivere in breve una storia, sia pur tecnologica.

Conclusione

Al termine di questa ricerca, che mi ha coinvolto più di quanto immaginassi all'inizio, mi par bello citare una riflessione del monaco novizio Adso, da *Il nome della rosa* di Umberto Eco, perché coglie la funzione più nobile cui può servire l'inchiostro: la trasmissione del sapere, perpetuata anche nei momenti più tragici della storia.

"… per secoli e secoli uomini come questi (i monaci) *hanno visto irrompere le turbe dei barbari, saccheggiare le loro abbazie, precipitare i regni in vortici di fuoco, eppure hanno continuato ad amare le pergamene e gli inchiostri e hanno continuato a leggere a fior di labbro parole che si tramandavano da secoli e che essi tramandavano ai secoli a venire."*

Bibliografia cronologica

Alessio Piemontese, *De secretis libri septem,* Basilea, 1557
Giovan Battista della Porta, *Magiae naturalis libri viginti,* 1567
Schwenter Daniel, *Delicia Physic-Mathematicae*, Nuremberg, 1636
von Kronland Marci, Johannes Marcus, *De proportione motus figurarum rectilinearum et circuli quadratura ex motu,* 1648
Otto Tachenius, *Hippocrates Chimicus,* 1666
Moxon Joseph, *Mechanical exercices on the whole art of printing , Londra, 1683-84*
Caneparius Petrus Maria, *De Atramentis cujusque Generis,* London. 1660
Diderot e d'Alambert, *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, pubblicata dal 1750 al 1770
Boyle Robert*, Some considerations touching the usefulness of experimental Natural Philosophy,* Oxford, 1763
Lewis William, *(Commercium philosophico-technicum,* Oxford, 1763
Luckombe Philip, *The history and art of printing*, London J.Johnson, 1771
Hullmandell Charles, *Manual of lithography*, London, 1832
Timperley C.H. *The printer's manual*, London, H.Johnson, 1838
Beckmann, *History of Inventions,* vol. I p106, vol. II p266, London, 1846
Figuier Louis, *Inventions anciennes set modernes*, Paris, Hachette, 1865
Smith William, *A School Dictionary of Greek and Roman Antiquities,* New York, 1873
Doyen Camillo*, Manuale di litografia*, Hoepli, Milano,1895
Guarreschi Icilio, *Gli inchiostri da scrivere*, Milano, 1915
Arneudo Isidoro, *Dizionario esegetico, tecnico-storico per le arti grafiche*, voll. 3, Torino, 1917
Longo e Simonelli, *Inchiostro,* in *Enciclopedia Italiana Treccani*, vol. XVIII, 1933
Schedula diversarum artium del monaco Teofilo (sec. XI-XII) Theobold, Berlino, 1933
Davies Hugh*, Devices of the Early Printers* 1457-1560, London, Grafton, 1935
Bargillat Alain., *Encres d'imprimerie et couleurs*, in Enciclopedie francaise, vol. XVIII, Paris, 1940
Gallo Alfonso, *Il libro*, Studium Urbis, Roma, 1942
Jennett Sean, *Pioneers of printing*, London, Routledge, 1958
Febvre Lucien, Martin H.J., *L'apparition du livre*, Paris, Michel, 1958
C.H.Bloy, *A history of printing inks*,1967
Turner W. e Poole H.E. , *Annals of printing* ,Londra, 1966
Italia A. *Pigmenti per inchiostri*, Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Villa A., *Inchiostri e materiali per la stampa*, Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Orsenigo Camillo. *Inchiostri da stampa,* in Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Soave Emilio, *L'industria tipografica in Piemonte*, Torino, Gribaudi, 1976
Nicole Vandier-Nicolas. *Art et sagesse en Chine*, Presses Universitaires de France - PUF, 1985
Gusmano Alessandro. *Identificazione di stampe antiche e moderne,* Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1990
Bechtel Guy. *Gutenberg*, Paris, Librairie Arthème Fayard, 1992
Gusmano Alessandro. *Due secoli di litografia*, Milano Arti Poligrafiche Europee, 1994
Benevello E., Gusmano A. *Inchiostri per la stampa,* in *Grafica*, vol.III, Arti Poligrafiche Europee, Milano,1995

Gusmano Alessandro. *Stampe d'arte e di pregio*, Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1999
A. Bartl, C. Krekel, M.Lautenschlager, D. Oltrogge. *Liber illuministarum*, Stuttgart, Steiner, 2005
Gusmano Alessandro. *Moderne analisi scientifiche sulla B42*, Atti del Convegno di Subiaco 2006

Sinossi storico-bibliografica

Riporto una succinta indicazione dei trattati storicamente più noti relativi a pigmenti, inchiostri e simili.

Dal III al VII secolo

Papiro di Leyda. I manoscritti più antichi di cose riguardanti la chimica e l'alchimia risalgono alla fine del III secolo. Sono i celebri papiri di Leyda. Il papiro X è secondo il chimico ottocentesco Berthelot, quello che maggiormente riguarda la chimica. Questo papiro risale al III secolo d.C. e fu trovato a Tebe: contiene una grande raccolta di ricette per operazioni alchemiche e chimiche, fra le quali quelle per inargentare, per la doratura, per la purificazione dei metalli e delle leghe, per la tintura della porpora, ecc. Queste ricette sono un punto di partenza per la chimica degli inchiostri e delle pitture.

Il ***Papiro Holmiense*** *di* ***Stoccolma*** è un papiro egizio risalente al tardo III secolo o ai primi anni del IV secolo d. C., scritto in greco e conservato alla Kongelike Bibliotek di Stoccolma. Questo documento è particolarmente importante perché si tratta della più antica testimonianza pervenutaci di testo alchemico e di ricettario tecnico nel campo dei procedimenti pratici. Il papiro fu scritto probabilmente a Tebe e venne rinvenuto nel XIX secolo in un'antica tomba e in seguito trasferito a Stoccolma.

Contiene una ricca, seppur frammentaria, panoramica di conoscenze tecniche artigianali, relativa all'area egizia e mediorientale, di particolare interesse perché scritto in una fase di transizione tra il mondo classico e quello medievale, anche se gli studiosi ritengono che i procedimenti descritti siano spesso molto più antichi del papiro stesso, tramandati di generazione in generazione. Vi sono indicate 159 *ricette* o procedimenti chimici piuttosto alla rinfusa (nella pratica sono 155 perché 4 sono ripetuti) e gli argomenti trattati sono la lavorazione dell'argento, l'uso e la lavorazione delle pietre preziose e delle stoffe. Non mancano passi simbolici e esoterici, talvolta collegabili alle contemporanee prime dottrine alchemiche, come alcuni procedimenti per la creazione o l'imitazione dell'oro e dell'argento.

Secolo VII

Isidoro di Siviglia, ***Etimologiae.*** Isidoro vescovo di Siviglia, figlio di un governatore di Cartagena, scrisse un grosso volume in-folio. E' una specie di rustica enciclopedia. Nel libro XIX si trovano alcune nozioni sui colori; si descrivono la maggior parte delle lacche indicate già da Plinio, la crisocolla (minerale di rame, azzurro), e la porpora.

Secoli VIII e IX

Manoscritto di Lucca 490 o ***Codex Lucensis 490*** della Biblioteca capitolare Feliniana di Lucca è un manoscritto miscellaneo copiato tra il 787 e l'816 contenente, tra l'altro, la raccolta *Compositiones ad tingenda*. Le più antiche notizie sui colori usati nel Medioevo si trovano in questo manoscritto dell'VIII secolo; esso può considerarsi l'anello di congiunzione fra ricettari artistico-tecnologici.

Sono descritte preparazioni a base di cinabro, litargirio, cerussa, verderame, orpimento; la colorazione del vetro da mosaico, la tintura delle pelli e delle

stoffe in porpora e in verde. Vi si trovano procedimenti per la preparazione di pigmenti, di inchiostri dorati e d'argento, per colorare pietre artificiali e vetri da mosaico, per tingere pelli e tessuti, per fare dorature e per la lavorazione di metalli e leghe.

Vi sono conservate ricette miscellanee destinate ad un uso didattico, unite ad alcuni trattati antichi come l'*Ars numeri* di Pitagora, un frammento di Plinio sulla divisione del tempo e un metodo per il calcolo della Pasqua. È scritto in latino barbarico ricco di grecismi (chiara traccia del collegamento con gli analoghi ricettari di epoca ellenistica). A differenza di altri ricettari è un pezzo unico (ne esiste solo una copia.

Secoli X e XI

Mappae Clavicula. del X secolo. Raccolta miscellanea in latino di circa 300 procedimenti tecnici nel campo artistico-artigianale; la copia più antica risale a un periodo tra la fine dell'VIII e l'inizio del IX secolo è uno dei più antichi ricettari in che ci siano pervenuti. La maggior parte delle ricette riguarda procedimenti per la preparazione di colori e per la trasformazione dei metalli, si trovano riprodotte molte delle ricette del *Compositiones ad Tingenda*. I colori di cui si parla sono esclusivamente di origine minerale; sono accennate la doratura e la tintura.

Alcune di queste ricette sono state provate come derivanti dal papiro di Leida o quello di Stoccolma, risalenti a circa quattro secoli prima (IV secolo), ma il materiale in genere è molto disomogeneo, con influenze di molte culture diverse: greca (Dioscoride), romana (Plinio il Vecchio), bizantina, araba e britannica. Altre ricette, presenti in codici più tardi, sono mutuate dal Manoscritto di Lucca, sebbene in un ordine diverso.

De coloribus et artibus romanorum *di Eraclio*. Questo è un trattato molto importante per la storia dei colori e delle arti tecniche in generale. Il secondo capitolo porta il titolo "*Sull'uso di sughi vegetali freschi nella pittura a miniatura*"; si tratta la preparazione dei colori per miniature e inchiostri.

Nel proemio si fa riferimento alle tecniche perdute dell'antica Roma, la cui memoria doveva essere ancora viva in tutta Europa; l'autore si propone proprio di rivelarle nel suo libro, che però dovrà essere custodito gelosamente da chi ne venga in possesso.

Eraclio fu probabilmente un monaco; il testo è composto da tre parti, due delle quali più antiche, in esametri latini, risalenti forse all'VIII secolo, e una in prosa forse del XII o XIII secolo; un frammento di questo testo con sedici ricette è stato trovano in Germania e risale all'XI secolo. Come collocazione geografica dell'autore è stato proposto il Veneto.

I colori descritti per la produzione di miniature (rosso dall'edera, verde artificiale e vegetale, giallo orpimento e scrittura d'oro) sono quelli tipici dell'VIII secolo in Italia, in particolare nel Nord-Est. Queste ricette tecniche sono molto preziose per capire come gli antichi artefici arrivassero alle opere d'arte, come creassero e applicassero i colori e come ottenessero particolari effetti. In questa raccolta la forma letteraria è particolarmente curata, vi si trovano influenze di concetti riscontrabili in Vitruvio, Plinio il Vecchio e Isidoro da Siviglia.

Secoli XI e XII

Il Teofilo. Teofilo, detto il monaco, oltre che uno scrittore, doveva essere un artigiano di alto livello che padroneggiava le tecniche del suo mestiere, infatti seppe esporle con chiarezza e completezza. La sua è un'opera più organica e ordinata delle precedenti e riflette la ricchezza e la varietà del mondo artistico e culturale romanico. Interessa la storia della chimica e delle arti in generale nel Medioevo.
Nella sua traduzione, il francese L. Escalopier divide il testo in tre libri: nel primo si tratta solamente dei colori e del modo di usarli e di applicarli sui vari supporti. Insegna a preparare molti colori, quali la cerussa, il verde di Spagna, il cinabro, il minio e altri. Insegna a preparare colle, per fissare i colori; è il primo a usare l'olio di lino nella pittura.

Secolo XII

Pietro di S. Audemar. Monaco del nord della Francia quasi contemporaneo di Teofilo, scrisse "De Coloribus Faciendis". Insegna il modo di applicare i colori sui libri, cioè nelle miniature, con gomma o albume d'uovo. Il manoscritto contiene le ricette solite per colori, inchiostri e doratura. Fra i colori troviamo il verde, preparato in modi diversi dal rame e dai vegetali, il bianco dal piombo, il nero dal carbone, l'azzurro dal rame e da vegetali. Il pigmento rosso consisteva in vermiglione artificiale, piombo rosso, che l'autore chiama minio o sandracca. L'unico pigmento giallo era lo zafferano, ma esso era più che altro usato per lacche e vernici.

Secolo XIV

De Arte Illuminandi. Come dice il titolo, riguarda unicamente la miniatura. Fu rinvenuto nel 1872 nella Biblioteca Nazionale di Napoli ed è opera di un anonimo miniatore italiano della fine del 1300. Cita sistemi e ricette personalmente verificate dall'autore.

Secolo XV

Il libro dell'arte o Trattato della Pittura di Cennino Cennini da Colle Valdelsa, è stato messo in luce per la prima volta da Giuseppe Tambroni nel 1821. Il Cennini visse gran parte della sua vita nel secolo XIV e nel suo libro insegna specialmente la preparazione dei colori, quali erano alla fine del 1300. Il trattato fu pubblicato in varie lingue; correzioni furono aggiunte da Lemonnier nel 1859.

Giovanni Van Eyck (1386-1440). Gli si attribuisce la scoperta della pittura ad olio, verso il 1410. Nel libro di Teofilo, secolo XII, però si trova già nettamente descritto il modo di impastare i colori coll'olio di lino. Prima di van Eyck si usava l'olio di lino senza preventiva cottura, e bisognava aspettare a lungo (lenta ossidopolimerizzazione) prima di applicare sopra un altro strato.

Manoscritto Bolognese o Segreti per colori del secolo XV. Si trova nella Biblioteca dell'università di Bologna. Questo libro dà un'idea dello stato della chimica tecnica in Italia nel XV secolo; fra le materie coloranti ricorda e descrive l'uso dell'indaco. L'opera è divisa in otto capitoli; si discorre dell' azzurro e specialmente dell'azzurro di lapislazuli od oltremare e dei vari modi di ottenerlo. Nel capitolo terzo, dopo aver descritto il modo di fare degli azzurri coi succhi di varie piante, discorre sui vari modi di fare l'indaco

estraendolo dal guado. Il capitolo quarto insegna vari modi per preparare il verde-rame.
Nel capitolo quinto si trovano ricette per fare molte lacche; nel sesto si prepara il purpurino od oro musivo con mercurio, con stagno (veneziano o romano) e con lo zolfo, in diversi modi ma analoghi a quello descritto nel *De arte illuminandi*. Nel capitolo settimo sono indicati vari modi per preparare il cinabro con l'argento vivo (mercurio) e lo zolfo; nell'ottavo si tratta della tintura di vari materiali.

Secolo XVI

Il secolo XVI è stato un periodo di grande sviluppo per la pittura ad olio. In Italia si pubblicano per la prima volta dei veri trattati tecnici per ogni settore delle arti. La scoperta dell'America e della via alle Indie occidentali ebbe per conseguenza l'importazione dell'indaco e della cocciniglia, da cui l'industria tintoria e dei colori ebbe nuove e maggiori possibilità.

La preparazione, la depurazione e l'uso di molti colori erano assai sviluppati a Venezia; vi si preparavano tutti i colori che dovevano servire per la decorazione del libro, la scrittura e la tintura. Il miglior indaco proveniva dall'India o dall'Egitto per la via di Venezia.
Venezia faceva anche grande commercio del bleu di cobalto, scoperto da Schurer nel 1565; la cerussa di piombo si fabbricava in città e si chiamava in commercio "bianco di Venezia".

Molti prodotti chimici che servivano per la tintura e per la pittura, per esempio l'allume, la trementina (detta anche trementina di Venezia) si producevano in quantità. Venezia era poi celebre per i colori che servivano per gli smalti, i mosaici e i vetri.

Plicto ed i colori in Venezia. Libro di tintoria intitolato *Plicto, che insegna a tenger panni, tele, bombasi, & sede, si per l'Arte maggiore come per la comune. Nuovamente stampato e ricorretto*, in Venetia, appresso Lelio Bariletto, 1565 (1540). Pur se non dichiarato nel frontespizio, questo bellissimo libro di "segreti" tintori, autentico trattato di chimica del colore, è risaputo essere opera di Giovanventura Rossetti, un semplice artigiano dell'arsenale veneziano, già noto per aver dato alle stampe un altro libro di "segreti" e cioè il *Notandissimi secreti dell'arte profumatoria* (Venezia, Francesco Rampazzetto, 1555). E' suddiviso in quattro partizioni, nelle quali sono minutamente illustrate complessivamente 225 ricette per colorare panni e molte altre cose.

Secreti del Rev. Donno Alessio Piemontese. Opera del poligrafo cinquecentesco Girolamo Ruscelli (con lo pseudonimo di Alessio Piemontese) .che ebbe numerosissime edizioni e traduzioni; questi era forse un medico, o un amatore di scienze naturali e alchimista. Impiegò molti anni in viaggi, durante i quali raccolse una grande quantità di nozioni, segreti, formule. Discorre della miniatura, della preparazione di vari prodotti chimici minerali, del modo di imitare l'ebano, dei mordenti, dei vari modi di verniciare i metalli, degli inchiostri da scrivere e da stampa, dei modi di preparare il sublimato corrosivo, il cinabro, ecc.

Teodoro Turquet de Mayerne (1573-1655). Studiò prima a Montpellier e a Parigi, poi in Germania ed in Italia. Sulla via di Paracelso cercava di diffondere l'uso dei medicamenti chimici. Fu medico di Enrico IV, di Giacomo I infine anche di Carlo I. Nel periodo in cui Mayerne visse in Inghilterra si

occupò molto anche della pittura, e studiò specialmente i materiali che servono in quest'arte. Egli ha scritto un codice in cui tratta anche delle vernici e pare che il metodo per prepararle lo abbia imparato dal celebre pittore Van Dick, di cui era amico.

Secolo XVII

De arte vitraria di Antonio Neri. Chimico-tecnico fiorentino, era un prete; viaggiò molto in Italia e nei Paesi Bassi. Il Neri è considerato il più importante scrittore di chimica applicata del secolo XVII. Interessante per la storia dei colori è specialmente il libro VII dell'opera, nel quale "*si mostra il modo di cavare la lacca gialla per dipintori, da fiori di ginestra, e da tutti li altri colori; con un altro modo di cavar la lacca, verde, azzurro, pavonazza e di tutti i colori da ogni sorta di erbe e fiori*".

Ricette per ogni sorta di colore*.* Nella libreria dell'Università di Padova esiste un codice, del secolo XVII, molto interessante per la descrizione delle tecniche di preparazione di molti colori usati in quel tempo.

Secolo XVIII

Nel secolo XVIII furono pubblicate molte opere, impossibile elencarle, che riguardano i colori, gli inchiostri, le vernici. L'arte tipografica fece molti progressi e nuove materie coloranti, fra cui l'azzurro di Berlino, l'oro musivo, il verde di Scheele, furono trovati nel corso di ricerche chimiche.

Secolo XIX

Grande sviluppo dell'industria chimica e quindi dei pigmenti e dei coloranti. Infinite le pubblicazioni in merito.



01

Minerale di cinabro (solfuro di mercurio) usato per pigmenti rossi
Cinnabar mineral (mercury sulphide) used for red pigments
用作紅顏料的朱砂（辰砂



02

Minerale di malachite (carbonati basici di rame) usato per pigmenti verdi
Malachite mineral (copper alkaline carbonates) used for green pigments
用作綠顏料的孔雀石綠 （銅鹼碳酸鹽）



03

Azzurrite (carbonato basico di rame) usato per pigmenti azzurri
Blue stone (copper alkaline carbonate) used for azure pigments
用作藍顏料的藍石 （銅鹼碳酸鹽）



04

Realgar (solfuro di arsenico) impiegato per pigmenti gialli e arancio
Realgar (arsenic sulphide) used for orange and yellow pigments
用作橙及黃顏料的雞冠石 （雄黃）



05

Lapislazzuli (silicati di alluminio, sodio e calcio) usato per pigmenti blu
Lapis lazuli (aluminium, sodium and calcium silicates)
天青石（鋁，鈉及鈣硅酸鹽）



06

Robbia (Rubia tinctorum) disegno schematico
Rubia (Rubia tinctorum) – drawing
茜草根紅顏料（Rubia tinctorum）- 繪畫



07

Piantina di robbia
Rubia seedling
茜草根紅顏料籽生植物



08

Colorante Estratto dalla Robbia
Dyestuff Extracted from Rubia tinctorum
由 Rubia tinctorum 抽取的染料



09

Isatis tinctoria (guado cinese o tein-cheing)
Isatis tinctoria (dyer's woad o tein-cheing)
Isatis tinctoria (靛藍或 tein-cheing)



10

Piantina di Isatis indigotica
Isatis Indigotica
Isatis Indigotica



11

Disegno schematico della Indigofera pratensis
Indigofera Pratensis - drawing
Indigofera Pratensis - 繪畫



12

Piantina della Indigofera pratensis
Indigofera Pratensis
Indigofera Pratensis



13

Particolare della Indigofera pratensis
Indigofera Pratensis - detail
Indigofera Pratensis - 詳情



14

Disegno schematico della Reseda luteola
Reseda Luteola - drawing
木茜草 Luteola – 繪畫



15

Piantina di Reseda luteola
Reseda Luteola
木茜草 Luteola



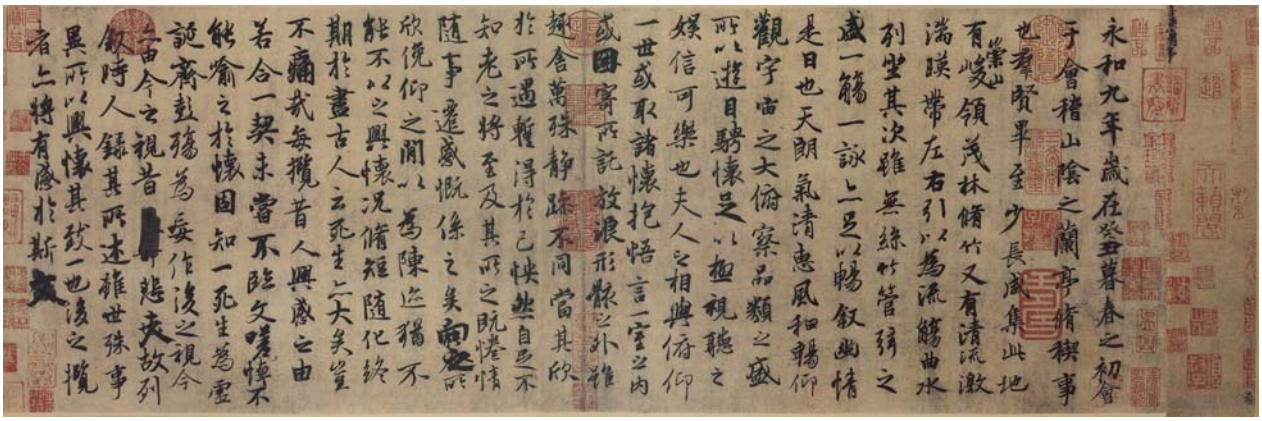
16

Particolare della Reseda luteola
Reseda Luteola – detail
木茜草 Luteola – 詳情



17

Sistema antico per la produzione di nerofumo
Old system for the production of carbon black
碳黑的舊生產系統



永和九年歲在癸丑暮春之初會于會稽山陰之蘭亭脩禊事也羣賢畢至少長咸集此地有崇山峻領茂林脩竹又有清流激湍映帶左右引以為流觴曲水列坐其次雖無絲竹管弦之盛一觴一詠亦足以暢敘幽情是日也天朗氣清惠風和暢仰觀宇宙之大俯察品類之盛所以遊目騁懷足以極視聽之娛信可樂也夫人之相與俯仰一世或取諸懷抱悟言一室之內或因寄所託放浪形骸之外雖趣舍萬殊靜躁不同當其欣於所遇暫得於己快然自足不知老之將至及其所之既倦情隨事遷感慨係之矣向之所欣俛仰之間以為陳迹猶不能不以之興懷況脩短隨化終期於盡古人云死生亦大矣豈不痛哉每攬昔人興感之由若合一契未嘗不臨文嗟悼不能喻之於懷固知一死生為虛誕齊彭殤為妄作後之視今亦由今之視昔悲夫故列敘時人錄其所述雖世殊事異所以興懷其致一也後之攬者亦將有感於斯文

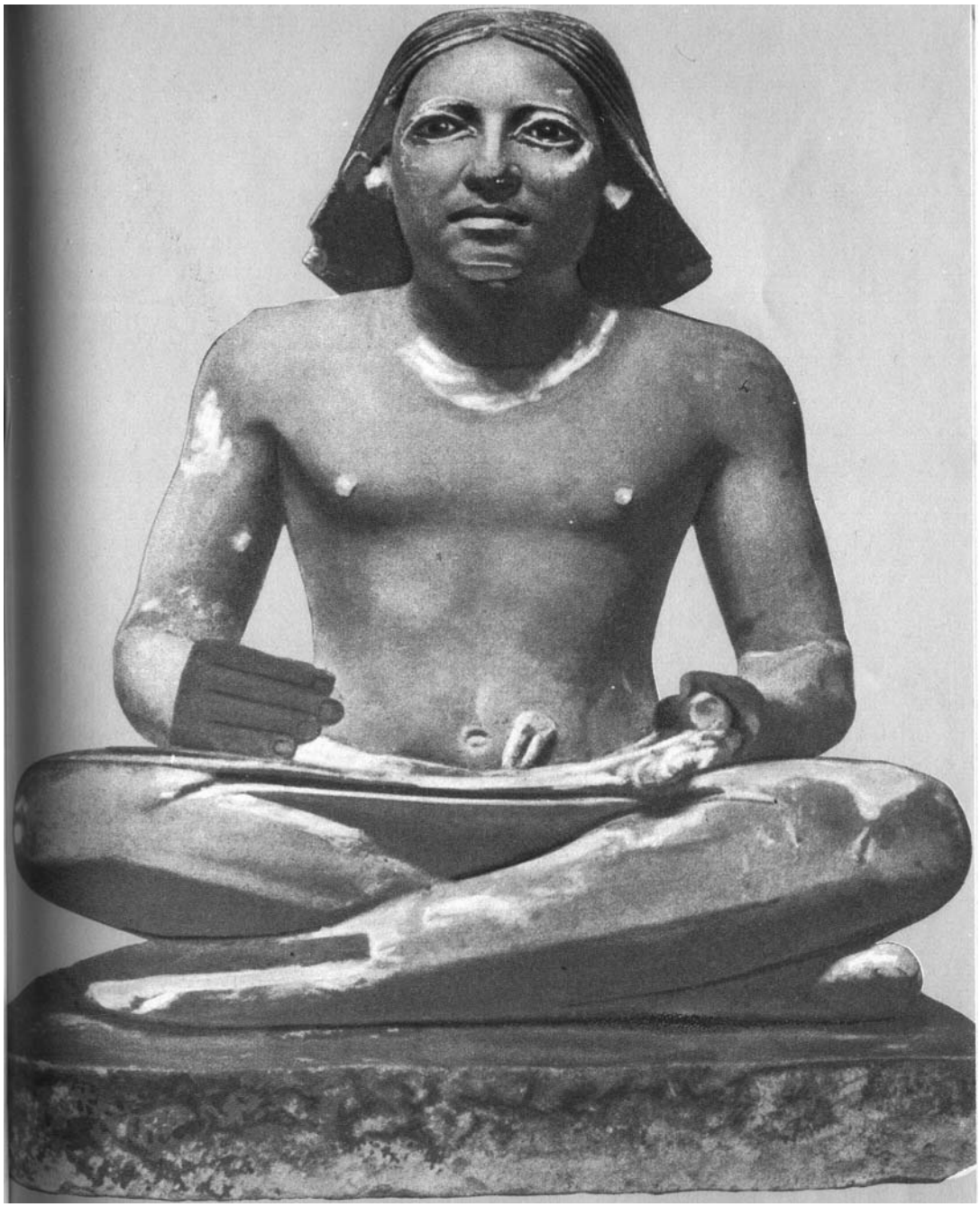
18

Scrittura esemplare cinese di LatingXu
Chinese “exemplar” writing, LatingXu
中國或「模範」書寫- 蘭亭序 LatingXu



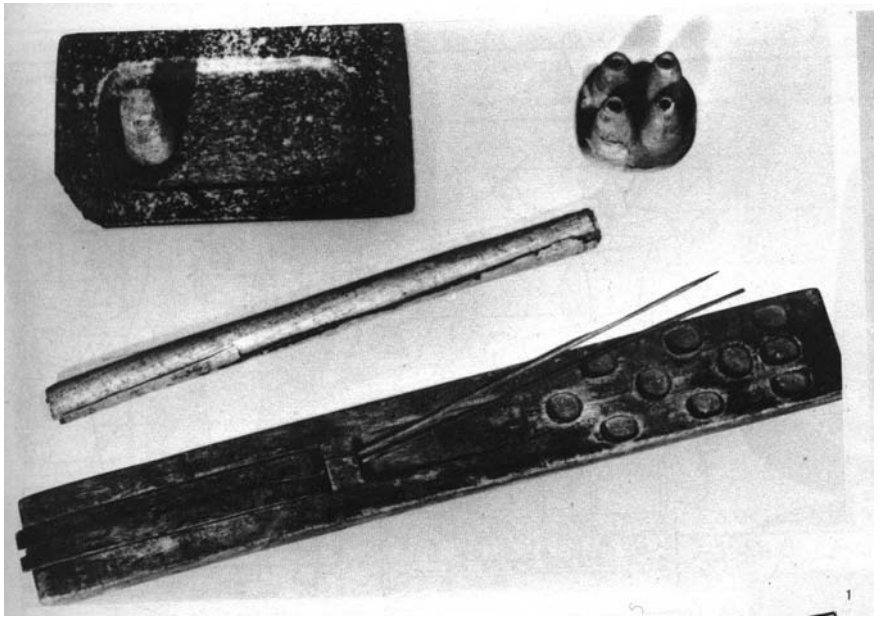
19

Pietra per macinare inchiostri di lacca cinese
Grinding stone for China lacquer inks
磨製中國墨水的石磨硯



20

Scriba egizio V dinastia, proveniente da Sakkara
Egyptian scribe, 5th dynasty, from Sakkara
第五朝代薩卡拉埃及抄寫員



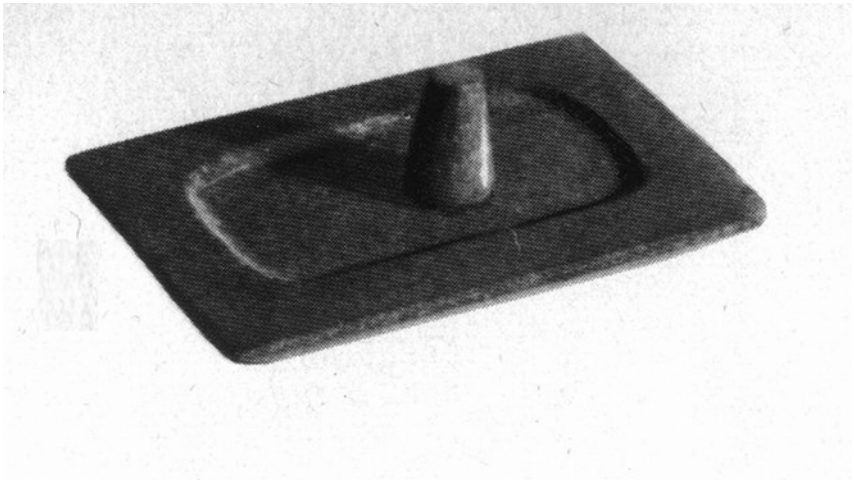
21

Attrezzatura egizia completa per scrivere
Writing set from Old Egypt
古代埃及書寫工具



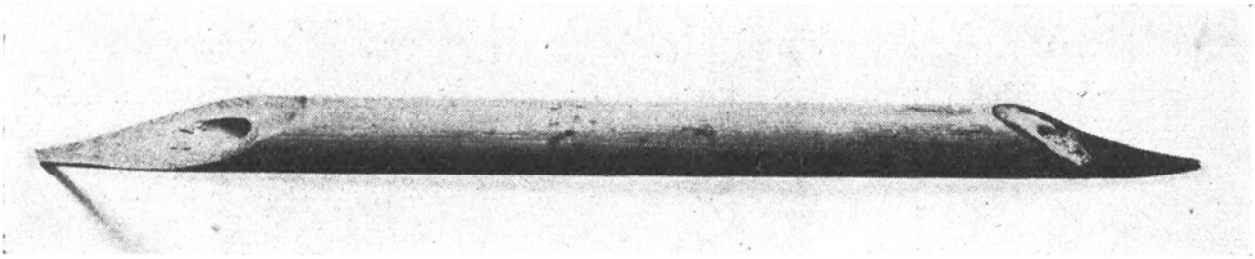
22

Volumen papiraceo
Papyrus Roll (Volumen)
紙莎草紙卷（羊皮紙卷）



23

Mortaio egizio con pestello di basalto
Old Egyptian mortar with basalt pestle
古代埃及乳缽與玄武岩碾槌



24

Calamo per scrittura con inchiostri
Reed for writing with inks
墨水書寫蘆稈



25

Scuola tardo-imperiale romana, si notano i grandi rotoli
di papiro impiegati (Museo di Treviri)
Roman school of the late Imperial age where large papyrus rolls were used
(Trier Museum)
帝國末期的羅馬學院當時是用紙莎草紙卷（Trier 博物館）



26

Amanuense romano (Klagenfurt, museo)
Roman copyist (Klagenfurt Museum)
羅馬抄寫員（克拉根福博物館）



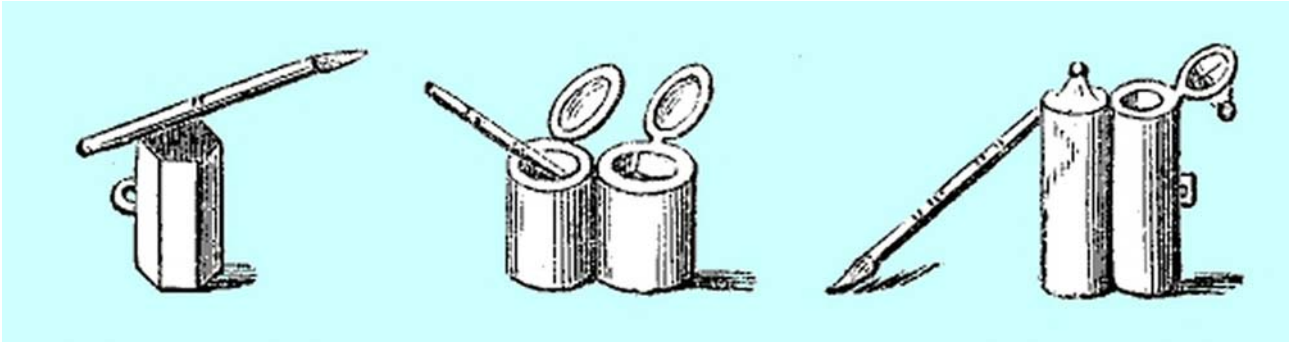
27

Ara di T. Statilius Aper con strumenti scrittorii.
Età adrianea (117-138 D.C.), marmo, cm 189, Musei Capitolini.
T. Statilius Aper's ara with writing tools. Age of Adrian (117-138 AD), marble, 189 cm, Capitoline Museums, Rome.
T. Statilius Aper 天壇星座與書寫工具，亞德里恩時代
(117-138公元後)，大理石，189厘米，羅馬朱庇特山博物館



28

Scritta commerciale e manifesto politico pompeiani
Pompeii, commercial sign and political bill
龐貝，商業標誌及政府議案



29

Calamai romani da Pompei
Pompeii, ancient Roman inkwells
龐貝，古代羅馬墨水盛載器



30

Penna e calamaio romani
Ancient Roman pen and inkwell
古代羅馬筆及墨水盛載器



31

Rotolo del profeta Isaia trovato a Qunram
The prophet Isaiah's scroll found in Qunram
在 Qunram 找到先知以賽亞書



32

Murex trunculus, impiegato per estrarre la porpora
MurexTrunculus from which purple is extracted
紫色被抽取自 MurexTrunculus



33

Codex Purpureus Rossanensis, del V secolo, reperito a Rossano Calabro
Codex Purpureus Rossanensis, 5th century AD, found in Rossano Calabro, Italy
在公元後五世紀意大利 Calabro 找到的 Codex Purpureus Rossanensis



34

Miniatura di Giovanni Apostolo mentre scrive l'Apocalisse (V secolo)
Miniature of the Apostle John writing the Apocalypse (5th century AD)
耶穌的十二使徒之一約翰正在寫啟示錄的縮圖



35

Scriba, statua acefala di Arnolfo di Cambio (circa 1240-1302)
Headless statue of a scribe, Arnolfo di Cambio (circa 1240-1302)
抄書員的無頭雕像，阿諾爾福 （circa 1240-1302）



36

Materie per preparare l’inchiostro ferro gallico:
noci di galla e vasetto con vetriolo verde (solfato ferroso)
Material for the preparation of iron gall-based ink:
oak-gall and glass jar with green vitriol (iron sulphate)
製鞣酸鐵墨水的材料：櫟五倍子及綠硫酸 （鐵硫酸鹽）



37

Noci di galla su quercia
Oak-gall nuts
櫟五倍子堅果

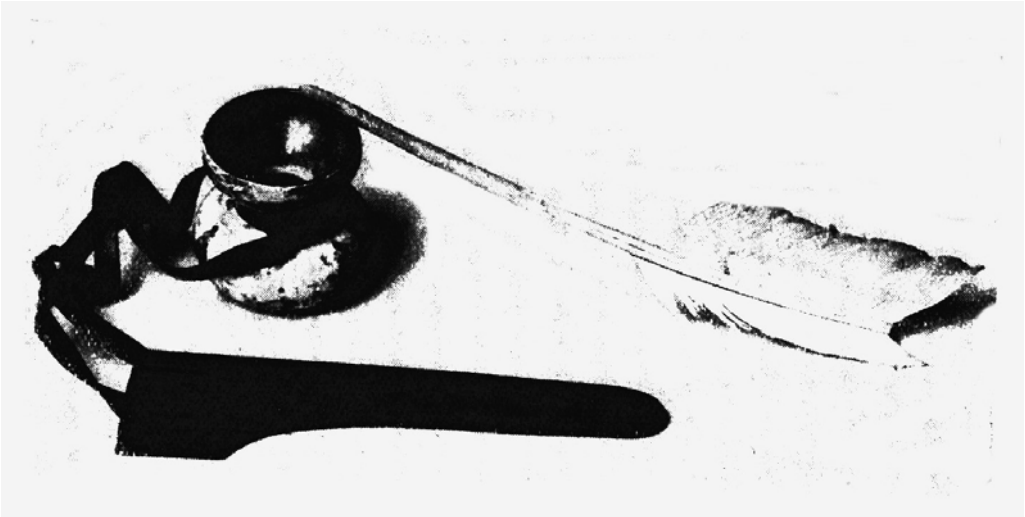


38

Art d'écrire, con inchiostro ferrogallico, dall'Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, Diderot e d'Alambert, pubblicata dal 1750 al 1770

Art d'écrire, with iron gall-based ink, from the *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers,* Diderot and d'Alambert, published from 1750 to 1770.

狄德羅及達蘭貝爾，由1750至1770出版



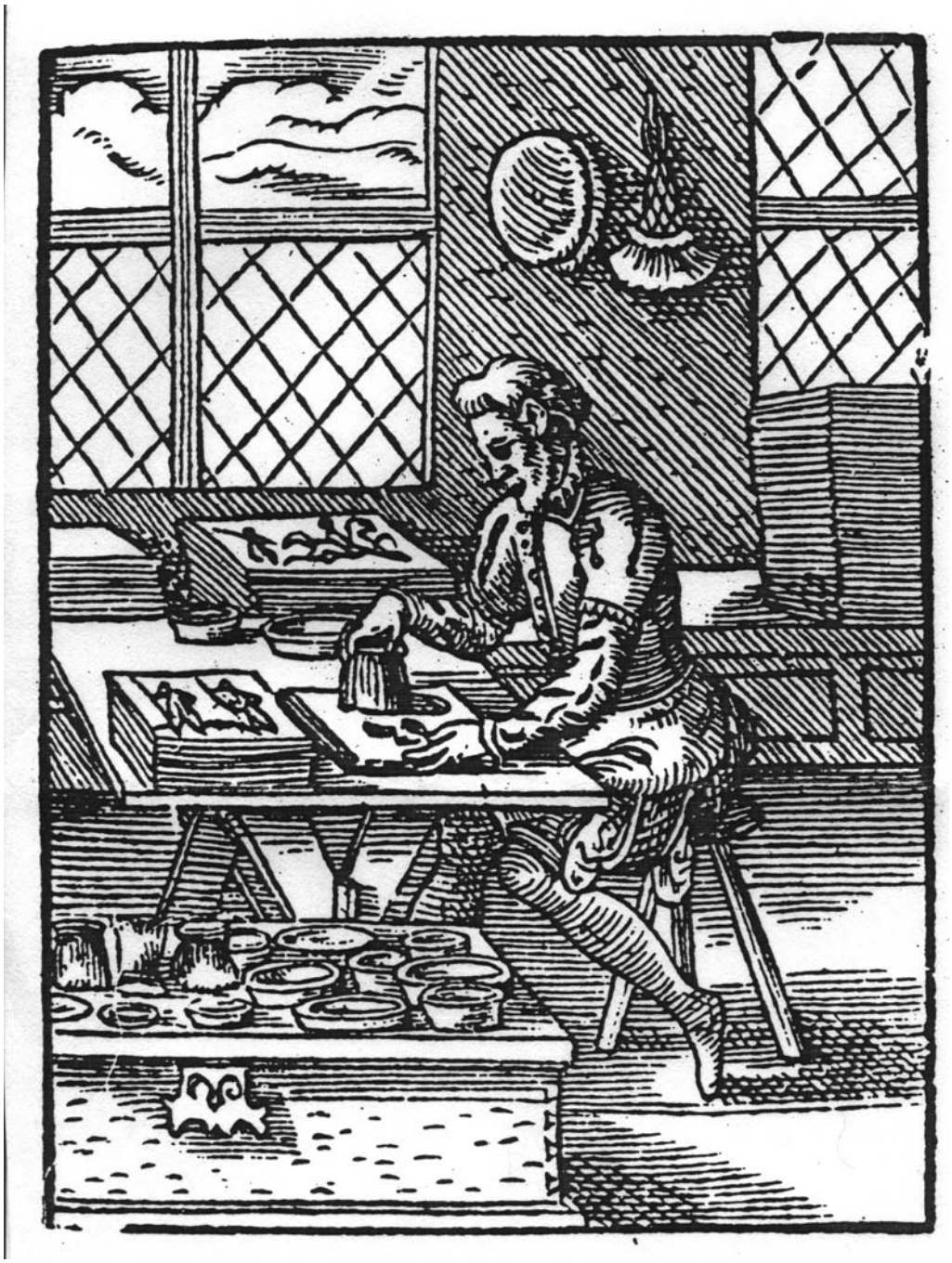
39

Calamaio settecentesco portatile, con penna e guaina
18th-century portable inkstand, with pen and case
18世紀攜帶式墨水瓶架，筆及盒



40

Moderno amanuense con penna d'oca
Modern copyist with a quill
現代抄寫員與羽毛筆



41

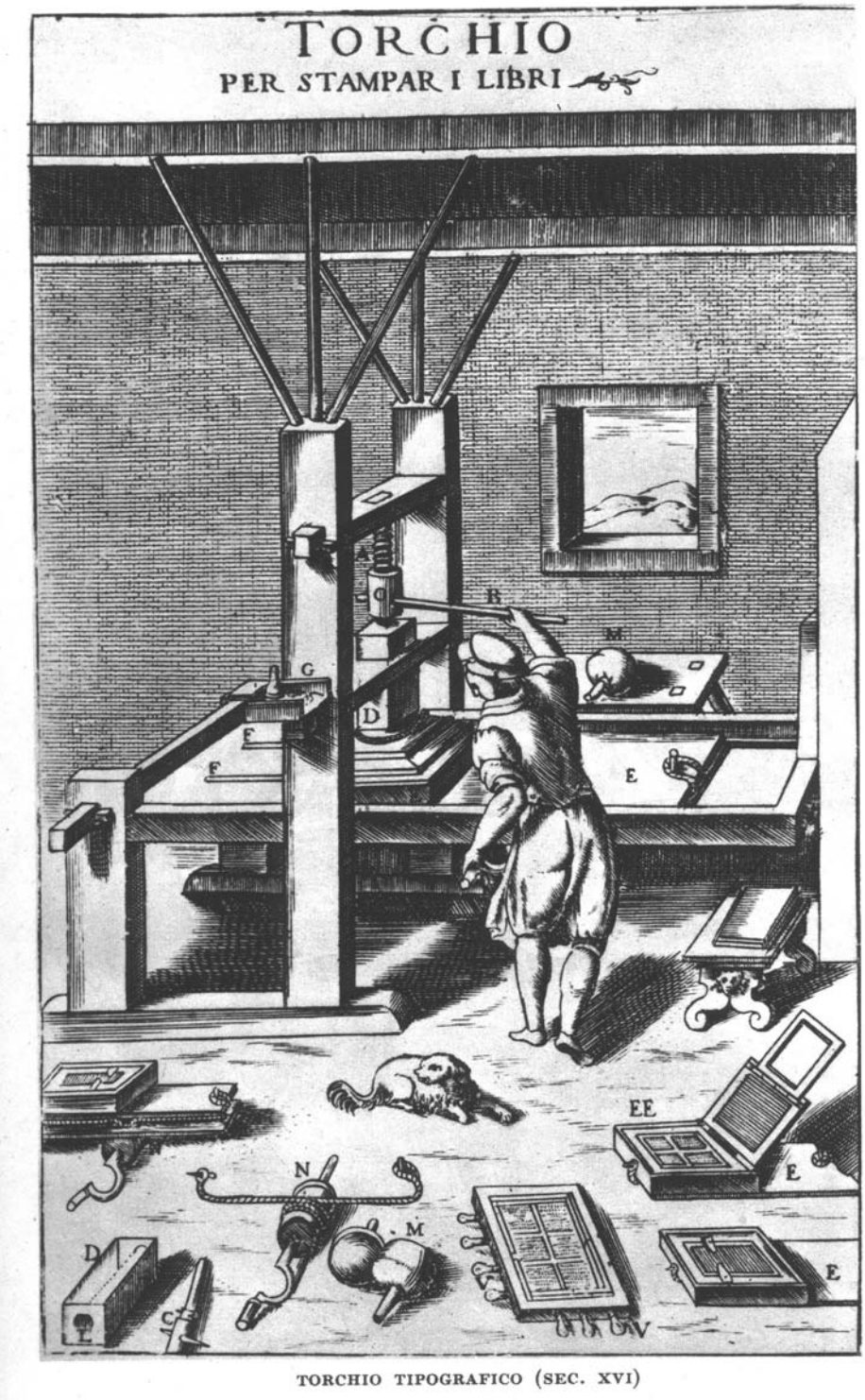
Coloritura manuale di xilografie, tipica dal Cinquecento al Settecento
Hand-colouring of xylographies, widely practiced from the 16th to the 18th century
木板水印的手作染色，廣泛應用於16至18世紀



1628. An engraving from *P. Scriverii Laure-Crans voor L. Coster van Haelem, eerste Vinder vande Boeck-Druckerey* by Pieter Schrijver, printed in Haarlem. It deals with the claims of Coster to be the inventor of printing and in the illustration here reproduced gives the first authentic and convincing representation of a press and the other equipment of a printing office. British Museum, 132.a.5.

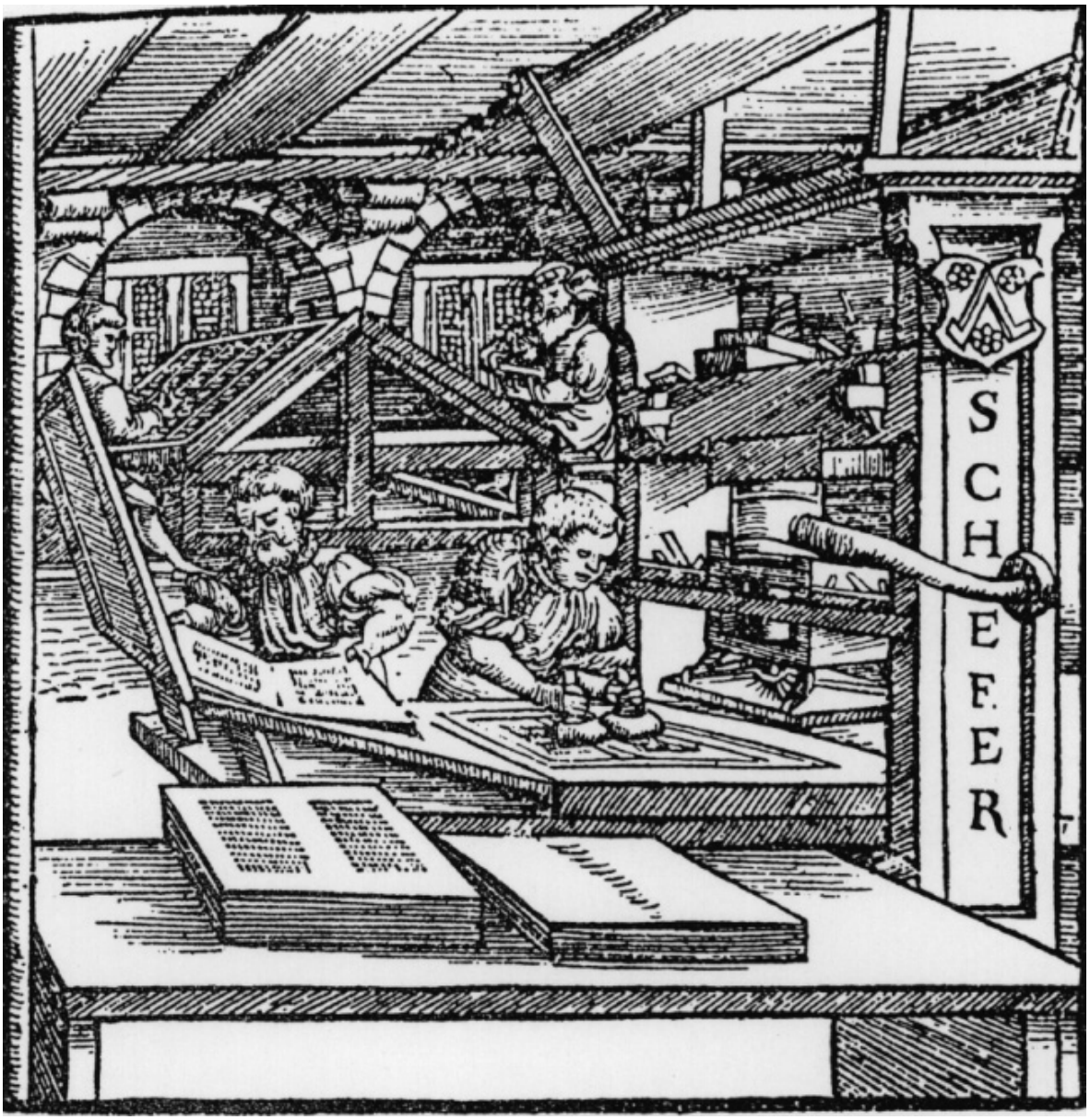
42

Prima tipografia stabilita ad Haarlem (1440),
secondo la tradizione olandese, che vuole
L. Coster inventore della composizione a caratteri mobili
Haarlem's first-established printing works (1440); according to
the Dutch tradition L. Coster is regarded as the inventor of movable-type composition
哈勒姆第一個印刷品（1440）-根據荷蘭傳統
L. Coster 被視為可移動打字機發明者



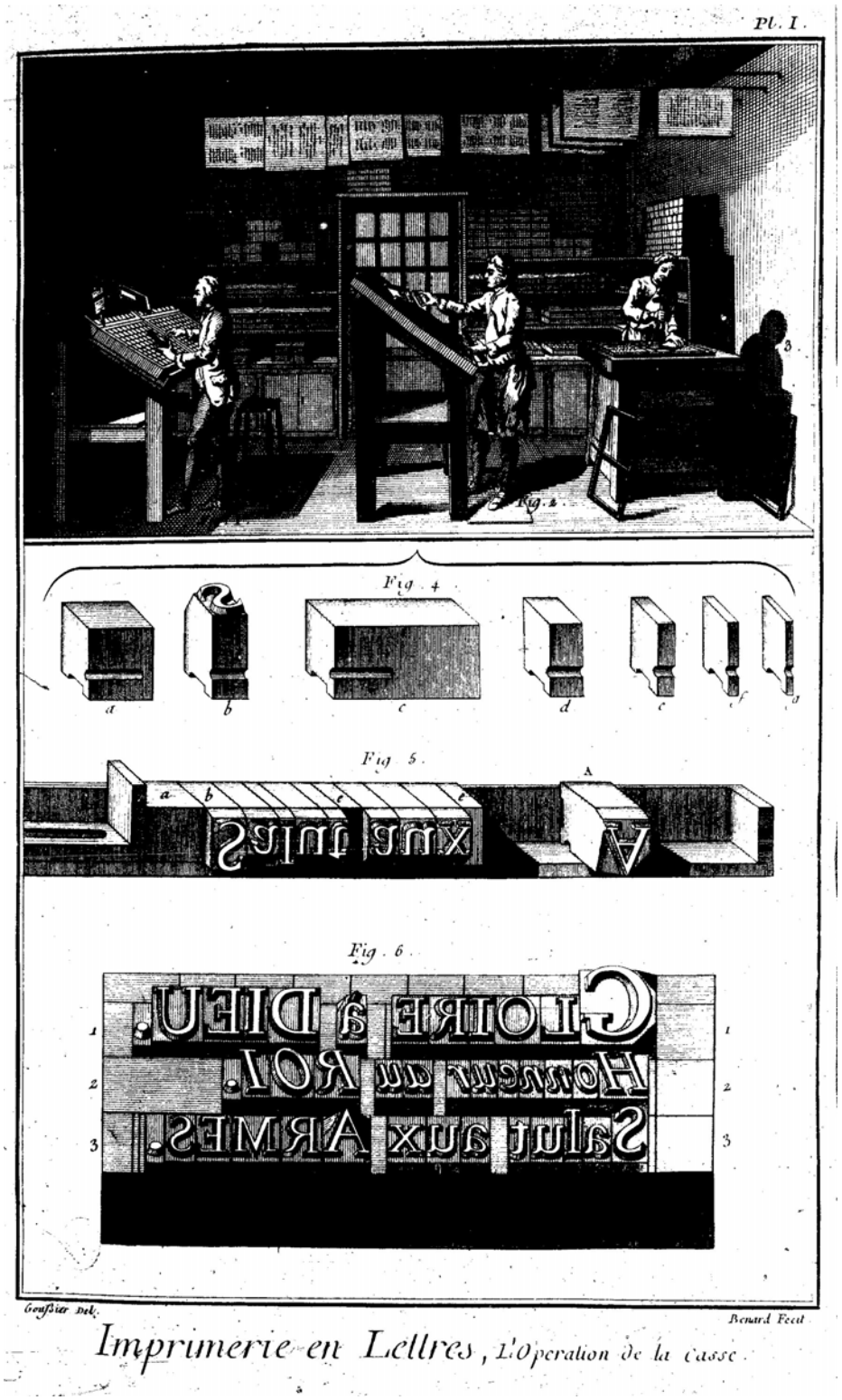
43

Torchio da stampa con evidenziati i mazzi per inchiostrare
(da V. Zonca , Novo teatro di machine et edificii, 1656)
Printing press with ink-balls and tools on show
(from V. Zonca, *Novo teatro di machine et edificii*, 1656)
附有墨珠及工具的印刷機
(V. Zonca, Novo teatro di machine et edificii, 1656)



44

Antica xilografia in cui si evidenzia il momento
di inchiostrazione della forma con i “mazzi”
Old xylography showing form inking with ink-balls
舊木版印刷法顯示墨水以墨珠形成



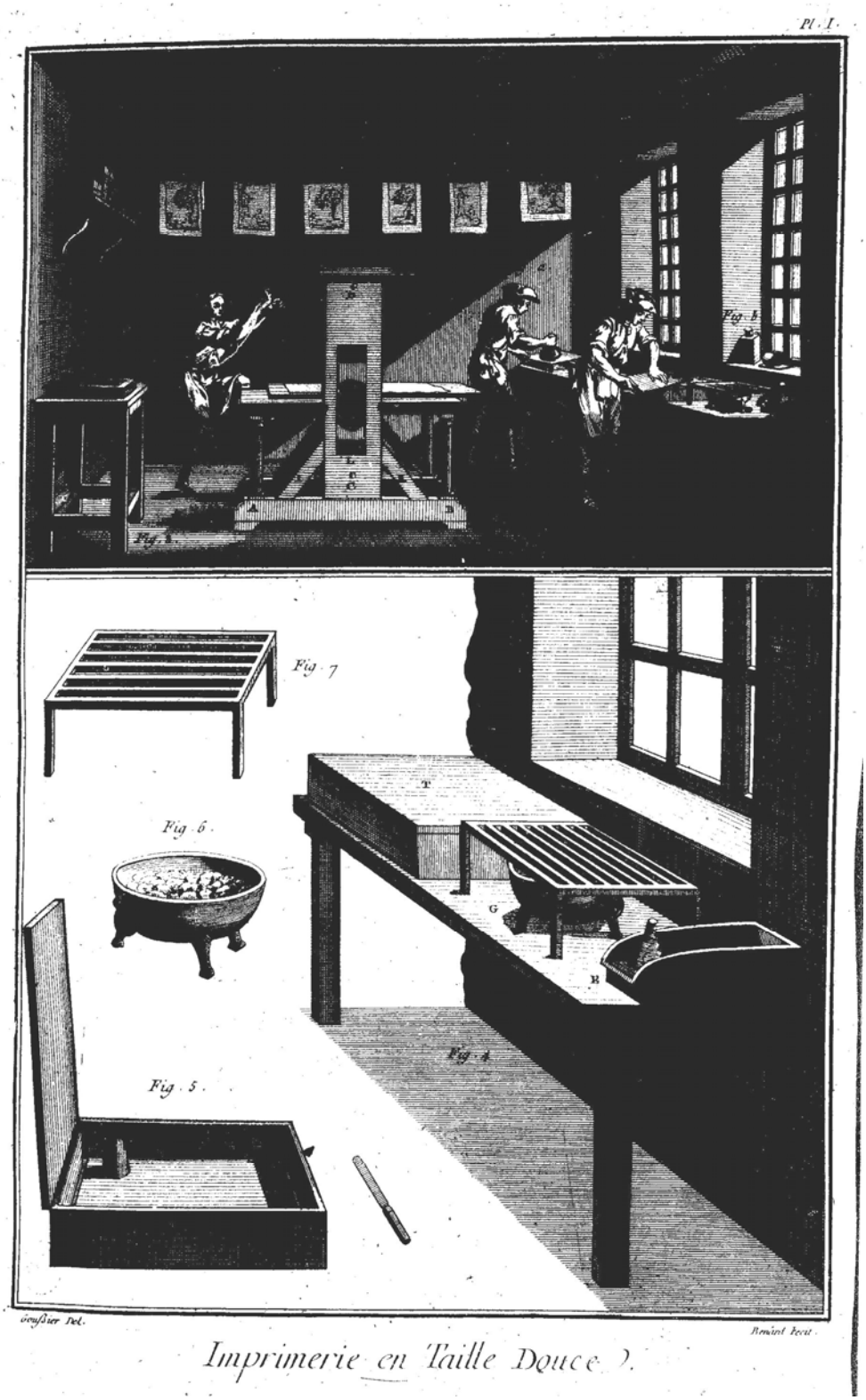
45

Encyclopédie

Composizione e stampa in Tipografia; volume 6-021

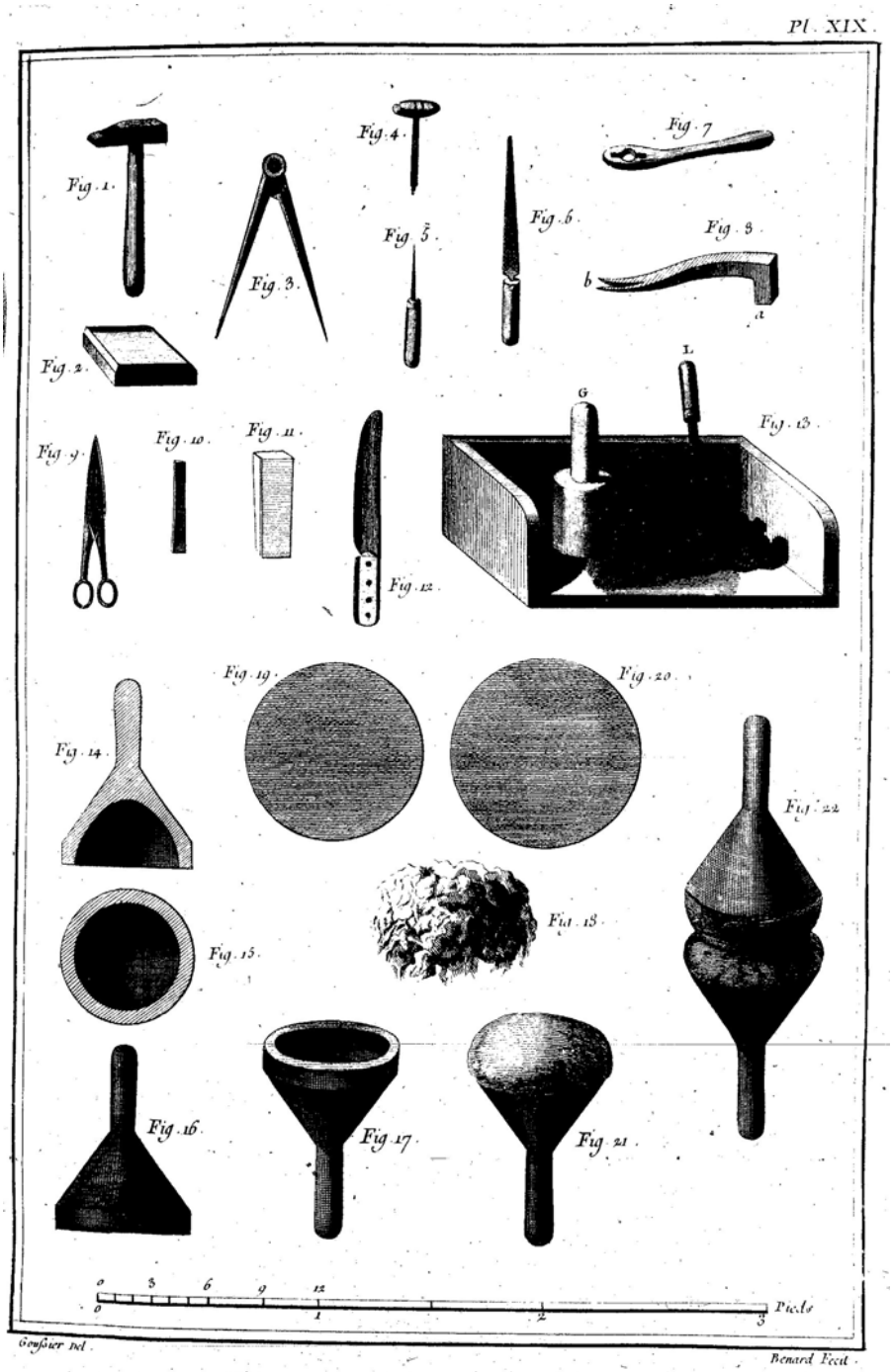
Composition and printing in printing works; volume 6-021

印刷品的組成及印刷，6-021冊



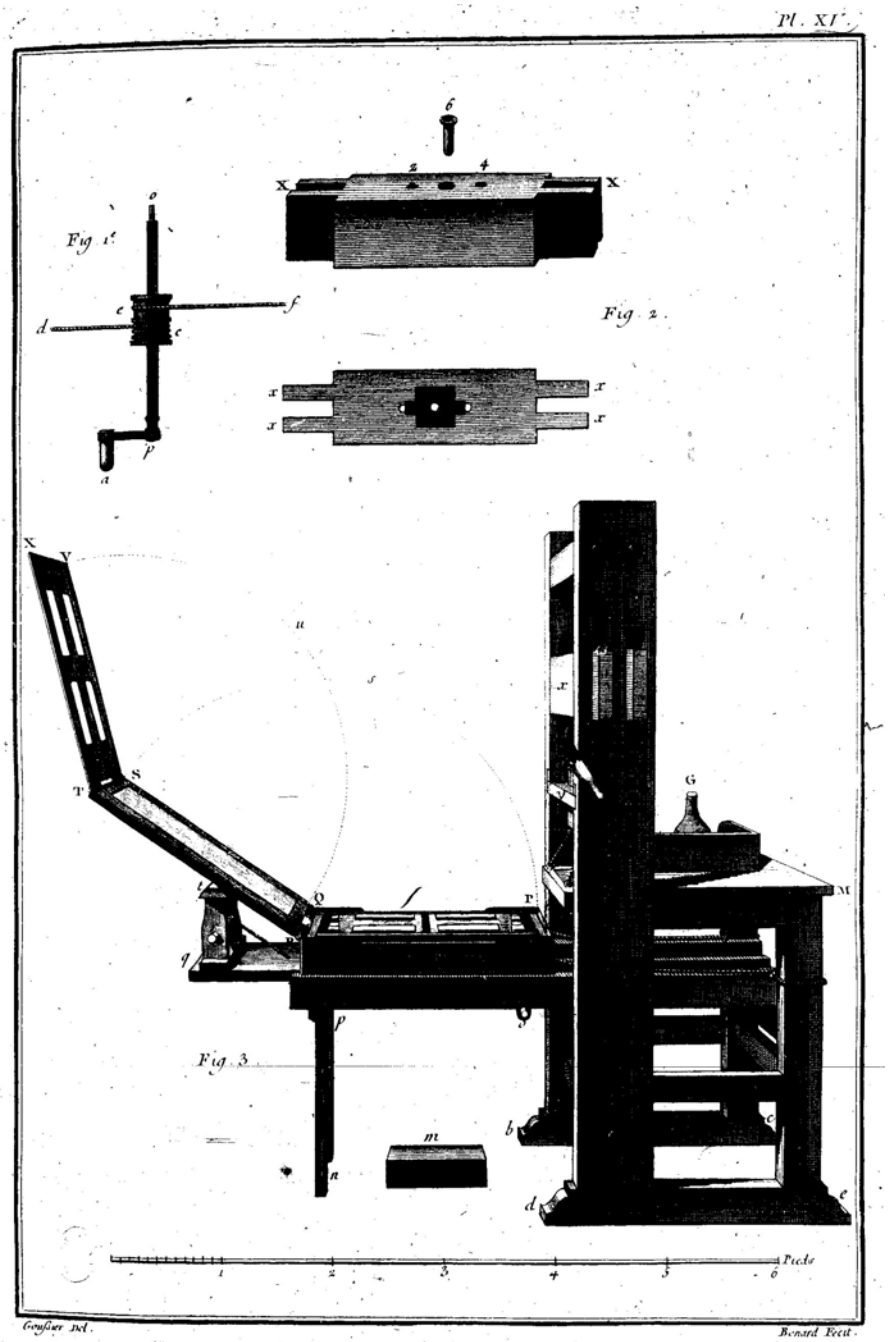
46

Encyclopédie
Stampa calcografica: torchio e attrezzature; volume 6-042
Chalcography: press and equipment; volume 6-042
銅版雕刻術：印刷機及設施，6-042冊



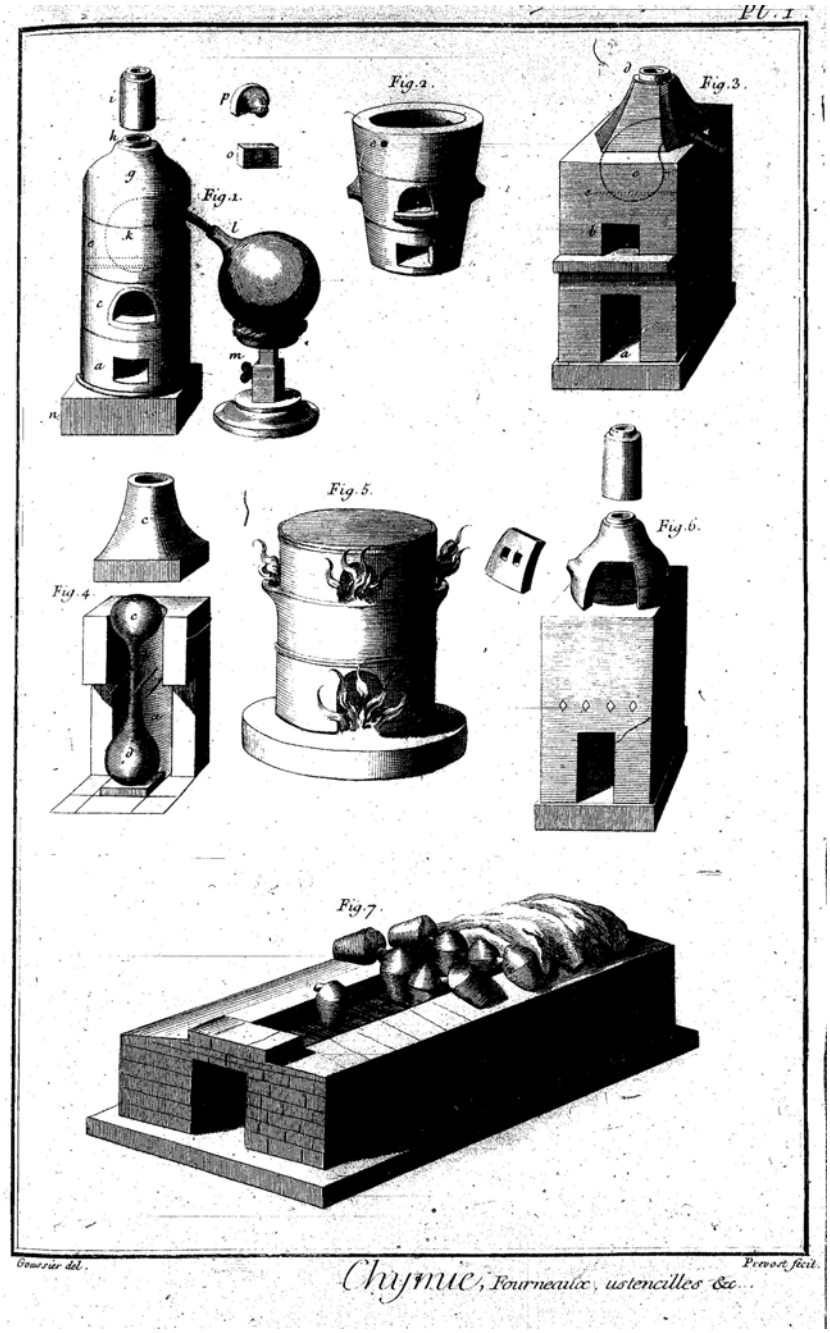
47

Encyclopédie
Utensili tipografici di vario tipo, volume 6-040
Several printing tools, volume 6-040
幾款印刷工具，6-040冊



48

Encyclopédie
Torchio tipografico in dettaglio; volume 6-036
Detail of a printing press; volume 6-036
印刷機的詳情，6-036冊



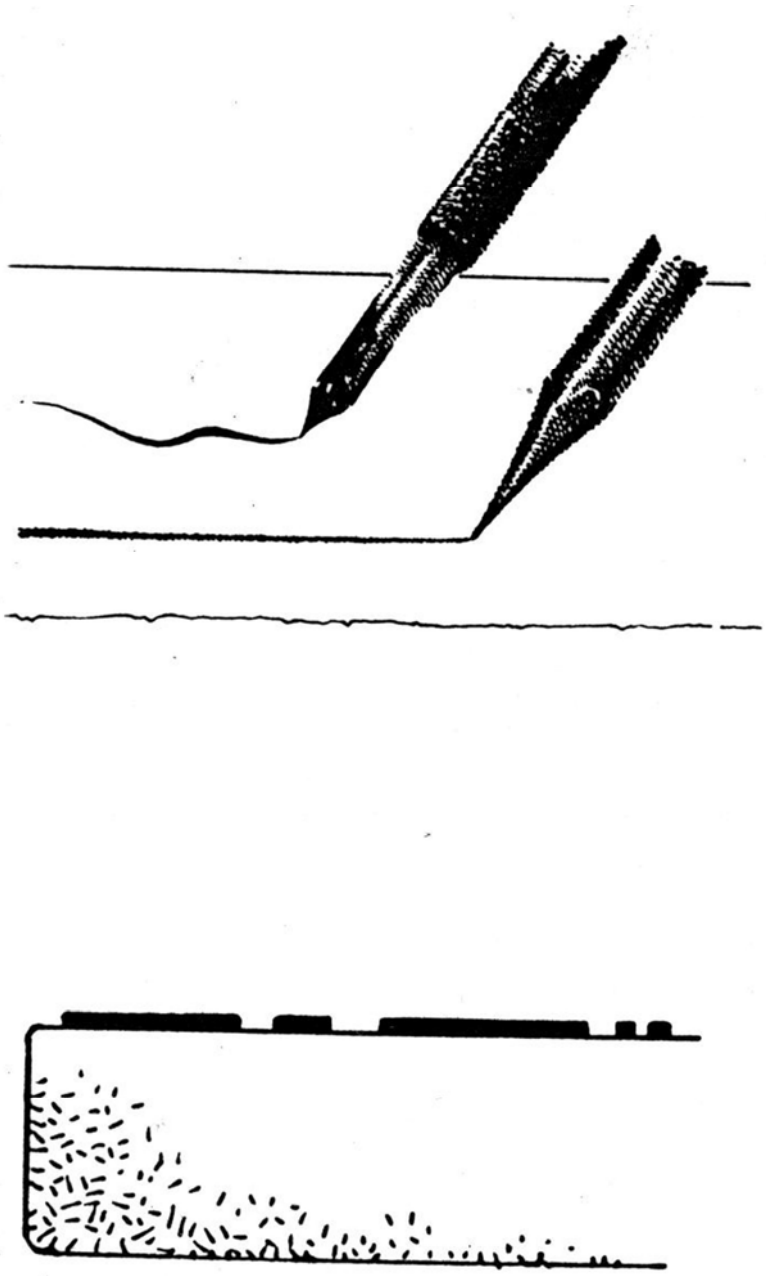
49

Encyclopédie,
Forni e dispositivi per combustione e calcinazione; volume 2b-079
Furnaces and devices for combustion and calcination; volume 2b-079
用來燃燒及鍛燒的爐子及組件



50

Senefelder scopre le proprietà del suo inchiostro
scrivendo la lista della spesa per la lavandaia
Senefelder discovers the properties of his inks while
writing the shopping list for the laundress
塞納菲爾德在寫購物清單時發現他的墨水的特性



51

Schema di preparazione di pietre litografiche
Scheme for the preparation of lithographic stones
石版印刷石的製造方法



52

Fase di bagnatura della pietra litografica,
che precede l'inchiostrazione
Wetting of lithographic stones before inking
印刷前沾濕的石版印刷石



53

Inchiostrazione della pietra litografiche
Inking of a lithographic stone
石版印刷石沾上墨水



54

Pietra litografica con iscrizione musicale alla penna,
come le prime prodotte da Senefelder
Lithographic stone with pen-written music,
of the same kind as Senefelder's early stones
與塞納菲爾德早期的石同樣的石版印刷與筆寫音樂



55

Pietra con iscrizione incisa alla penna,
della Società Tipografica di Padova
Stone with a pen-made inscription
for the Società Tipografica di Padova, Padua, Italy
意大利帕多瓦製作 Società Tipografica di Padova 的石與筆寫刻印文字

目錄

Introduction 序
1.
1 General概況
1.1 Ancient Chinese ink making 1.1古代中國造墨技術
1.2 The spread of ink in the ancient world 1.2古代墨水之傳播

2. 2 古代墨水之史實

3. 3 Iron gall inks鞣酸鐵墨水

4. 4 Printing印刷用墨水
4.1 Modern analyses of Gutenberg’s ink 4.1Gutenberg墨水之現代分析
4.2 Composition of Gutenberg’s inks 4.2Gutenberg墨水之組成

5. 5 Renaissance, seventeenth century and eighteenth century
文藝復興時期，17世紀及18世紀墨水

6. 6 Lithographic inks平版印刷墨水

7. 7 Advances in chemistry化學的擢進
7.1 Nineteenth century ink-making 7.1 19世紀之造墨技術
7.2 A brief digression on metal pens and nibs 7.2
金屬製筆及鋼筆尖的短暫的脫軌
7.3 7.3 New writing implements 新的書寫工具
7.4 The ballpoint pen: revolution of the spheres 7.4 圓珠筆：革命的領域
7.5 A new way of writing: fiber tip pens 7.5 新書寫方式：纖維頭筆

8. 8 New printing inks 新印刷墨水
8.1 High-viscosity inks 8.1高黏度墨水
8.2 Low-viscosity or “liquid” inks 8.2低黏度或液化墨水
8.3 Screen printing and engraving inks 8.3絲網印刷和雕刻墨水
8.4 Specialty inks 8.4 特殊墨水

Conclusion 總結

歷史和書目的概括

…voice hath not utter’d,
Nor ink hath written, nor in fantasy
Was e’er conceived.
Dante, Paradiso Canto 19, 8-10

序

書寫- 包括所有字母、表意文字、象形文字或描畫符號-
已創造出有關的人類歷史、精神及科學傳統遺產的文章。墨水愈趨進步的發展令書寫成為歷史上重要的溝通方法。以往的數百年間，字母（即任何一種圖解符號）被雕刻在石頭上或在黏土或其他物料之碑匾上；及後字母便以視覺上相對的媒介－墨水－寫在由紙莎草、竹子之類等植物，或在源自動物的仿羊皮紙及羊皮紙。
過去的十個世紀，這個植物及礦物的綜合體，即我們所知的紙張，無疑一直是最普及的書寫工具。書寫用墨水製造者在數千年來一直致力完成的主要產物包括底物的顏色、流動性、黏付性及滲透性、易乾性及不褪色或耐用性。再者，墨水一定要無氣味及無毒性，亦不能腐蝕其他應用的物質。
自從十五世紀中及可移動打字機的發明，印刷業（即使它早前曾以初形出現）便急速加快新式墨水配方的發展及提倡以墨水作基本溝通。而有關墨水之歷史及科技進展知識就是一般大眾鮮有所聞的，儘管墨水記錄了所有事，但只有少數早期刊物試圖去記敘其由來及歷史。即使此回顧錄亦因墨水之技術性質對一些非專業者而言是難以理解之原故，不能包含所有有關墨水之研習及研究。

1. 概況

考古學顯示文字書寫起源於刻劃在石頭、黏土或石蠟，以及樹皮表面的文字，這表現形式顯然不需要「視覺上相對」的媒介，因為文字能被清楚地在物件表面雕刻一些圖象符號出來。加上新材料如紙莎草、羊皮紙與及後不能於表面上雕刻的紙張，文字書寫漸成為一個有關以毛筆、蘆稈、筆及類似的工具在表面上刻寫一些相對物質的問題。

墨水，這些相對物質之通稱，來自希臘文 enckauston， 意旨燒焦、 已煮熟，
或暗示為燈黑－古時主要黑色顏料來源，而此顏料是以燃燒樹脂木與蔬菜及動物糞便而製成的。煙由這些圓錐形物體中收集，而煤灰－主要由碳所組成－以多樣化的細緻粉末粒子形態停留在圓錐形物體內部表面。因此，書寫用墨水的配製－一般是指液體，能使記號能在底物上清晰地呈現視覺上的對比效果，因為墨水比底物更能吸光，所以較深的顏色如黑、啡或某些顏色都能容易被看到。

構成墨水（油漆及亮漆）的單一物質稱為顏料：這些顏料粒子或物質組成均在書寫及打印過程中，甚至風乾後仍然維持不變。古時的顏料由磨碎的礦石及天然泥土以成：藍色由天青石製成、紅色由朱砂製成、黃色由雞冠石製成、綠色由孔雀石製成，及各種各樣的啡色色系如黃褐色都由天然泥土製成。(圖解 1,2,3,4,5)

令顏料在墨水中凝聚的液體稱為展色劑或黏結劑：展色劑的用途是將顏料由書寫工具或形態－即印刷事前的排版，轉印及再把其黏結在紙章上。

染料是指被溶解於展色劑中以製造出不同顏色及滲透力的彩色墨水之天然或人造物質。而能混和出多種色彩的主要染料為橙紅色、藍色及黃色。

主要的水溶性橙紅色植物染料包括：茜草色素以及紫紅素purpurin，兩者都包含在草本多年生植物－茜草屬植物（歐茜草）的根部。(圖解6,7,8) 在亞洲，
將茜草屬植物的根部作染料之應用確定為遠古時代，而埃及人早於公元前1600年已把其作染布之用。

要製作染料，先將茜草屬植物的根部風乾及磨成粉狀，以便長期存放。另一種橙紅色系列染料－heamatein，是由生長於南美洲及中美洲的豆科植物、洋蘇木、heamatoxylon campechianum 提煉而成。
此植物又稱為campeachy， 因為它來自墨西哥坎佩切灣 （Campeche Bay） 一帶，
而此染料是由樹皮提煉出來的。

在藍染料之中，靛藍色是提煉自蓼屬植物（Polygonum tinctorium） 或菀科年生植物。靛藍色亦可由十字花科植物菘藍二年生植物或板藍根之首年度生長的葉片提煉而成，而另一種近似的植物草大青(Chinese woad或tein-cheing) 亦有相同用途。
(圖解9,10,11,12,13）

而黃染料就是由含有芳香草本木犀草屬植物(木犀草、weld or dyer’s紫花南芥)
－本身擁有極持久深黃色劑的木犀黃色精－提煉出來。而這種木犀黃色精在史前已被用作染布料，尤其是絲綢之用。（圖解14,15,16）

1.1 古代中國造墨技術

根據歷史學家之說，當我們被告知墨水是由生於黃帝統治時代（約公元前2500年）
的天超(Tien Tcheu) 發明時， 書寫用墨水之起源確定為公元前三千年前。
因為編年史編者周碩志 (Chao-Shwo-chi) (約公元前1000年) 曾記錄，
後期使用的墨條－書寫用亮漆， 是由先在缽中搗碎成幼細粉末的動物膠及燈黑製成。
在那時，有關這些亮漆煤灰的品質是十分重要的，是由政府檢查員所支配。

公元後七百一十三至七百五十五年的皇帝黃琮（Huang Tsung）
是一個狂熱造墨者； 但目前為止最值得頌揚的人物是唐代的巡官圖名(Tus Min)，
更在十四世紀以他的名字為當中一種墨水成份而命名。

另一個傳說是在公元前六百二十年，一位朝鮮皇帝贈送數款不同的墨條給中國皇帝，可惜沒有實質文獻記錄証明此事為屬實。

第一條可靠的造墨配方－出自凱色車(Kai-se-che)（公元後5至6世紀）的字民集 (Tsi Min Jao) 書， 是以油性展色劑為基礎， 而零碎的文獻記載了把油性展色劑混合燈黑的份量。
其後的研究均指生於公元後三至五世紀的溫竹(Wein Tsu)為此配方的發明者。

這種不易乾墨水就是由燈黑（木柴煙的煤灰），經黏上由獸皮製成的動物膠，再混合麻油或桐油 (取自油桐樹，油桐花）。 一些高品質的墨水含有添加劑如婆羅洲樟腦或砂金，能予墨水氣味及令書寫是能透出光彩。

關於生產燈黑，中國人會在空氣微薄的環境下燃燒樹脂木材如冷杉木、松木，還有其他物質如動物脂肪與動物膠、松脂、葡萄樹藤、松香及某類種子。油燈放置在大赤陶器皿中燃燒（器皿附有小孔產生氣流），器皿上放上附有一碗清水（作冷卻之用）圓錐形陶器而濃厚的煙霧一經收集，便製成又幼細、又輕、且柔軟光滑的粉末。這些粉末與液態黏結劑混合，達至不同程度的黏性以凝結作書寫之用。

而製作中國傳統墨條，就如早前所敘述，先磨碎燈黑及加入熱膠漿做成漿糊。及後將之揉成小丸子，再以布裹住及蒸煮15分鐘。下一個步驟包括要在展色劑(膠漿)中搖動這些丸子

將顏料（燈黑）散開，這個步驟做得堪持久，製成品的品質便越高。此時，加入樟腦溶劑與玫瑰香水，再滲入小丸子中便其稍為變軟，以便塑造成條狀。一旦風乾．墨條便僧存放在乾爽的地方，因為濕氣會令膠漿再變軟，使其碎裂。

記載了古舊墨條的文獻證明了他們的努力：「輕膠水, 10000 杵桿...或 100000 桿！」雖然最有價值的墨水都來自安徽南部，接近盛產樹脂製松木及冷杉木的黃山，但產自湖南惠州的墨水－最著名的惠墨（huimo）亦值得讚賞。（圖解 1 17,18,19）

墨條在墨硯中混入清水輕輕磨擦以溶解當中的粉未，至今，中國人亦以硯台盛清水。大部份硯台都只有手掌般大，但亦有些是十分大型的，硯邊幾乎全都有裝飾及有些實是藝術品。瓷製的硯台亦存在，它們通常放在木盒中以高價賣出。

最昂貴的墨硯就是來自端溪（約距離廣東100公里）在端溪兩岸的斧柯山採石場已運作了一千三百年。

在「藝術與智慧恩瓷」(“Art et Sagesse en Chine “）中，著名的漢學家Nicole Vandier-Nicolas (1908-1987)， 表達出對中國書法藝術的驚人活力和讚賞，
就如王羲之（公元303年至361年 ）被稱為書聖，在他的著作《蘭亭集序》一詩中宣稱：
″Paper is the battlefield, brush is the sword, ink is the coat of mail, the ink stone is the moat that surrounds the stronghold, intuition is the general and skill is his adjutant ″.
「紙尤如戰場，毛筆尤如劍；墨尤如是書信上的一層油漆，硯尤如圍繞著堡壘的護城河；直覺尤如將軍，而技能是尤如他的副官。」
像傳記般，王羲之從長期觀察野鵝如何扭動牠們的脖子而學會了書法中必要的靈巧手腕動作。公元後六世紀，雕版印刷的發明－以已刻上文字的木塊來印刷，為墨水製造帶來相當的推動力。
得到遠東地區的高度重視，其所有的寫作藝術至今仍然採用雕版印刷。

1.2 古代墨水之傳播

要找些書寫用的黑色及彩色混合顏料也不難，甚至能在阿拉伯或埃及等染布技術發展成熟的國家中找到。這些地區就如別處一樣，墨水是一種以木炭或燈黑粉末與及清水的簡單混合物，偶爾加入樹膠（阿拉伯樹膠）、凝膠及動物膠來為墨水創製合適的液態展色劑。

最古老的證據－埃及紙莎草紙文獻創於公元前2400年，顯示由燈黑及菜油所造的黑色液體最少早於遠古時期已被使用。其後，墨水似乎是由已凝聚於阿拉伯樹膠液體中的燈黑而成，將之用作芡粉以增加墨水的濃度及恰當的黏度。（圖解20,21,22,23）

有些墨水十分持久，事實證明古代埃及與赫庫蘭尼姆(Herculaneum）的紙莎草紙文獻至今亦是被閱讀，其他卻不太持久，僅是一塊沾濕了的海綿也能輕易地擦走：抹掉(Sponging)與沖刷(Obliterating)是同義。在這些墨水中，燈黑不被充分地凝結，而用作黏結顏料的阿拉伯樹脂亦沒被使用。

這種墨水由埃及傳到希臘及羅馬（如Dioscorides III 36所記述 ），
有關希臘的造墨技術， 我們所知的較少，只有德摩斯梯尼 （Demosthenes）的作品顯示希臘人曾使用過由磨擦一些固體物質而成的彩色顏料。
(Dem. de Cor. 第313頁)

羅馬人亦有使用及製造墨水，而他們以其顏色的拉丁語而給墨水命名：ater即黑色。而書寫用的墨水被區分為書寫用黑色墨 atramentum scriptorium 或 librarium (Hor. Ep. ii. 1. 236; Petron. 102; Cic. ad Qu. Fr. II. 15.) 及畫家用作亮光漆的黑色墨 atramentum pictorium or tectorium。 (圖解24,25,26,27,28,29,30)

除此之外，羅馬人亦有紅墨 red atramentum rubrum或稱rubramentum，及 綠墨 green atramentum 或稱 viride viridamentum。還有另一種叫黑墨 atramentum sutorium，是鞋匠用來染皮革的。 這種產品含有毒素，且可作毒藥之用。(Cicero ad Fam. IX. 21.)

由磨碎的朱砂（水銀硫化物或天然硃砂）或鉛丹（紅鉛或鉛四氧化物）而成的紅墨被用來寫書籍或法律的標題或開端，紅墨rubrum亦是源自rubrica 的 rubric 一字的由來，或從用來起法律大標題之紅墨中的紅赭石。 墨水瓶架，或稱 atramentarium，被塑造出不同的形狀，但最普遍的都是圓筒形。他們相信在龐貝古城內的油畫中，由兩個分別有蓋的相連圓筒容器就是最能普遍使用的墨水瓶架。有關古代文獻或羊皮紙文稿的書寫方法，羅馬人常用菖蒲，一種已用小刀或稱scalptrum削尖的柔韌蘆稈，一些沒甚耐性的人只要更換新的一支便可，有些人(fasces calamorum; Martial, XIV, 38) 更會隨身帶備一支放於一個叫做 a theca libraria 的盒子內方便書寫。而來自埃及與古希臘 Cnidus 的蘆稈是製筆的最佳材料。

羅馬詩人Persius(全名Aulus Persius Flaccus， 公元前34至62年)
出色地描繪抄寫員工作：
「現在我們拿起書本，及這兩色羊皮紙文稿，已清潔好的羽毛，還有紙張以及這多節的蘆稈。」

古人亦有金屬造的筆，附有被削尖的金屬筆尖。在遺址中亦發現不少這款金屬筆（銅造），但我們知道這些書寫工具在當時來說是十分罕有。

要在羊皮紙或紙莎草紙，古人會用紅筆以墨水寫上，其筆尖被切割成像現代筆尖般富彈性，及確保墨水能在筆中自由流動。其筆尖既尖幼，就如特意為草書體而設一樣；而又寬闊，亦尤如為有著幼與粗線條間強烈對比的正式書籍文章而設般。這對比是以傾斜的角度，與表面或水平線成一平衡。

菖蒲之後與羽毛（表羽）連接，羽毛一般都來自鵝，就像蘆稈筆一樣，羽毛筆同樣有尖筆頭，削尖它以令筆尖更富彈性。

這兩款書寫工具－蘆稈筆及羽毛筆同時被使用至中世紀末及以後，菖蒲，在近代資料中亦稱為羽毛筆。

古人偶然用木簡，與蠟層打字機相似（字母were traced with the stilo or stylus），但較幼及順滑，因此十分適合以筆及墨水書寫。
Called chartae， 這些書簡約 18厘米乘9厘米大，通常都厚不過 1.5 毫米。
它們是從幼樹的莖砍下,再風乾及處理，令墨水不至於散開。Cicero, Ad Qu.Jr. II 14,1

「因你上次說過看我上一封信看得很辛苦，所以這此我會用一支很好的筆，已混合好的墨水，及精細的書簡。」

Crassus 以紫色墨水寫字在他的旗幟上（Dion Cassius. XL. 18），
在龐貝古城內的城牆上的刻上紅色的政治及商業刻文；及後，Suetonius 提出 Nero 在羅馬誦讀的部份詩句 (Ner,10) 是用金色墨水寫上，亦被奉獻給神明 Jupiter Capitolinus。

筆尖結塊的墨水就是令人氣憤的根源，就如現今一樣。Persius (Sat. III. 14)象徵一個坐著寫作的浮華作家，但偏不能自由思想. . . 就是因為沒有墨水！不過他擔心加水會稀釋墨水，令事情變得更糟。

Persius Sat. III. 14 「現已加入水包裝成罐頭，
黑墨褪色，筆會濺出墨水在紙張上，對此我們抱怨。」

在帝國年代，一些不被賞識的詩人常說：

「用海綿全部擦淨，厭煩的人，以及平靜地離開繆詩。」

Caligula (suetonius, De vita caesarym, Cal, I.20)
更強迫一些不能滿足他所喜愛的詩人要舔掉他們的作品：

「被勒令要用海綿擦去或舔掉他們的作品. . . 」

要生產墨水，就如我們先前所說，黑色顏料要混入黏結劑或展色劑。這些物質令液體混合劑變濃，並會因地理環境及時間問題而不同：動物的角膠、魚膠、蛋白、蜜糖、水溶性阿拉伯膠、亞麻子油經烹煮去變更濃度。有時會加入香水去掩蓋有機材料難聞的氣味。

墨水亦會以能在使用時放在水中溶化，或稱為調和，的黏塊模式售賣（所以現時仍採用乾丹配拉畫tempera這個名稱號）。

猶太聖經指出有一種稱為deyo的物料亦被用來寫作《耶利米書》“The Book of Jeremiah” （XXXVI, 18 “Baruch 回答， 他對我唸出所有字句， 而我就用“墨水” －deyo －
在書上記下它們”），類似墨水的一種書寫材料。根據Bernheimer所說，它是一種黑色液體，但與其他的不同，而它比較為人熟識的叫法，就是希臘語的 kalkantos。

Deyo有可能是一種燈黑與樹脂的混合物，之後會被風乾的，在稍後的希伯來文論文將會提及到。（圖解31）當你要用它的時候，它能溶於水。其後，蜜糖甚至瘦亦被加入這混合劑之中。

其他製墨方法亦十分知名。我們早前提及過，就如墨水包含朱砂（水銀硫化物）、鉛丹（紅鉛或鉛四氧化物）及其他礦物染料媒介，這些物質都很難在展色劑溶液中黏著，因為它們十分難以分解而傾向沈澱。

含有燈黑、水及水溶阿拉伯樹脂的墨水因被Vitruvius及普林尼證實而被廣泛用於紙莎草紙文獻上，在赫庫蘭尼姆Herculaneum找到的墨水化學分析亦確定這點。

根據普林尼所說，黑墨是用這些方法所製造：先以煤煙混合，在密封的火爐燃燒樹脂或松脂（Olin.II.N.XXXVI.5.s.25）。而根據Vitruvius的文章指出其他人是以烹煮及過濾酒的渣滓而造墨的（Vitruvius VII. 10）。 墨魚分泌的黑色液體－墨黑－亦被用作墨黑（Cic.de.Nat.Deor.II.50; Persius, Sat.III.12,13; Ausonius,IV.76.）
普林尼亦觀察到墨水泡浸著苦艾有助防止老鼠。

2. 古代墨水之史實

就如老普林尼告訴我們，羅馬人十分熟識鞣酸鐵墨水（iron gall ink ） 的初形：
綠硫酸（含鐵硫酸鹽）溶液，他們倒入已煎熬的櫟癭（由昆蟲在橡樹引起的瘤）以及石榴外皮，熬出能用來書寫的黑色顏料，這就是我們之前提及過atramentum sutorium。

拜占庭城的 Philo （公元前280至220年） 提到隱形墨水（又稱sympathetic ink）
由用於書寫的癭精華所組成，直至在紙張上滴上綠硫酸才現形，文字隨即變成黑色及能被看見。當時被稱為herba lactaria (milk plant)或lactuca caprina (goat lettuce)的一種甘遂樹，據他所說，這是另一種用法的隱形墨水：用這植物的奶白色液體來寫字，就不會被看到，除非風乾了或灑上灰。

Ovid (Publius Ovidius Naso, 公元前四十三年公元後十八年)， 在他的著作愛的藝術或稱為 Ars Amatoria(Ars.Am.III627)
中建議以牛奶寫文字便不會被看見，直到灑上煤炭，
而煤炭黏在稍為油性的表面上才會看到。

Ovid, Ars. Am. III627-28 「以鮮奶寫字，眼睛會被蒙蔽，
一切都很安全；撒上灰，你便看到. . . 」

拉丁基督教詩人 Ausonius (Decimus Magnus Ausonius (ca. 310-395) 給予同樣的意見（Epist.XXIII.21）

用於古代遺物上的其他彩色墨水包括由屬海洋軟骨體的骨螺鰓下腺 (Hypobranchial gland) 抽取的紫色顏料 sacrum encaustum，
這顏料就是由風乾兩種在地中海水域中找到的骨螺 （murex trunculus 及 Murex brandaris） 以生產出紫色。 其中一種出產藍綠色分泌物；
而另一種能生產出淡紅色分泌物，現今被混合生產出不同的顏色，全都可賣得好價錢。這些螺被放好及在陽光下曬乾數天，之後在鉛造的鍋烹煮十天。抽取幾克的顏料就大約需要一萬二千隻螺，所以紫色是非常昂貴的。（圖解32,33,34,35）

待一批採用此方法的人是腓尼基人，他們用顏料來染布。而對羅馬人來說，紫色是權力的象徵：帝王會穿著紫色的短袖束腰外衣，而元老院議員就被准許穿上紫色粗短袖束腰外衣。紫紅色墨水亦只有帝王才能用來簽署，除了那些授予權利的王室王帝之子及宗親之外，嚴禁凡人使用。

中世紀時代，sacrum encaustum 是被在位君主限制使用的。
信條則是用金色和銀色墨水寫在由幼細的酒中的金屬粉末 （媒染劑）
混合水溶阿拉伯樹脂或白蛋白而成的紫色的羊皮紙文件上。

羊皮紙文件被染成紫色、藍色、甚至黑色。五世紀至七世紀期間，有很多信條抄本都以紫色作底色，它們的不同的準備工夫都描述在中世紀的法典：Chapter Archives of Vercelli 中的 the Miscellany codex 87、Chapter Library of Lucca 中的 Codex 490、五世紀的 Codex Purpureus Rossanensis 或 Rossano Calabro 天主教堂內的 Rossano 信條。

以沙土及硝酸鉀處理過的銅粉，它產生出淡藍硝酸鹽，經過一段時間後，這顏料因為空氣中的二氧化碳將硝酸銅轉變為碳酸銅或人造孔雀石而傾向轉為綠色。

金色的代替品是砷（auripigmentum），其由含有黃砷的正黃 （As2S3,礦物雌黃）而組成，
它因不易溶解而無害，它亦包含雄黃或金砷的二硫化物(As2S2，現稱為雄黃)，它當遇熱時便會變成雌黃。

我們不會忘記由Heraclius或Eraclius所寫的專著－De coloribus et artibus romanorum，
一部對染色、顏料及「科技」藝術的概括歷史十分重要的資料。這論文被分為三本書：首兩本是詩，第三本是最長的，以散文寫的。

第二部份被題名為「在微型圖畫繪畫術中植物汁液的用法」，詳細地描述如何製作手稿彩飾所用的染料與顏料以及彩色墨水。

要把寫於羅馬晚期有關色彩、顏料及繪畫顏料的最舊專著準確地記錄在歷史架構中是十分困難的，只有少部份能保存下來，因為Diocletain王帝因害怕其他人懂得將原料轉化成黃金而下令把大量煉金術的著作消毀。

其後這些製法書籍的中世紀抄本（得以傳下來的通常都不完整的）大概只有很低的傳閱流量，兩者的發生都因為它們以不被廣泛使用的語言－拉丁文書寫（其質素亦不同），（例如自稱為一個沒有文化的人（homo sanza lettere）的達文西就是不懂拉丁文）；同樣因為少量遺留下來的抄本都存放在少人接觸到的修道院內，加上每位抄寫員都可以介紹當時他們想發生的事的任何差異，所以在培育書籍過程中不免有很多失誤，亦不曾被懷疑過。

在中世紀期間，彩色墨水已被應用（出自19世紀codex Vatic.Reg.lat.129），
如紅、藍、黃、金、銀、綠、白。
很多製造這些墨水的方法都能被找到，亦有趣得被收錄在此。
一些最古老製法之所以得以留存，就是因為被收錄在修道士Theophilus Presbyter(6至七世紀) 的Scheula diversarum artium內。
他指定要某些植物的樹皮的乾粉狀精華混合綠硫酸（硫酸亞鐵或稱ferrous sulfate），或是鐵質及丹寧酸的混合物。他亦提意將金屬粉末倒入煎熬過瘦、醋、酒或將水溶阿拉伯樹脂入清水中以製成金色、銀色及銅色墨水。Theophilus，又被認識為「西班牙之黑」（Spanish Black）， 被用作亮漆的一種，
與中國墨水相近。而紅色墨水，他就採用鉛丹（鉛四氧化物或稱紅鉛）和洋紅carmine（朱砂，水銀硫化物），而他所製的白色是鉛粉（鉛碳酸鹽或白鉛）。這些能溶於蛋白、蔬菜樹脂（特拉加康斯樹膠 tragacanth ， 其他含樹膠的汁液等，
用作黏結劑及分散劑）、酒祉醋又或溶於植物汁液（用作媒染劑以加強黏性）的物質亦是微型圖畫繪畫術用的處方當中的一部份。

在 Archives of Vercelli 章節及 Codex490 of Lucca 章節中的 The Miscellany codex87 記載了類似的製法，所謂金色墨水 chrysography 或用金色文字書寫。

現儲藏在波隆那大學 the University of Bologna 圖書館內，名叫色彩的秘密Segreti per colori 的十五世紀手寫本提供一個當時意大利原始化學 protochemistry 的概念。這著作分為八個章節，它專題討論藍色及天藍石或佛青藍，還有其製法。在第三章內，描述過怎樣以某植物的汁液製造藍色之後，它轉向介紹幾種染色方法包括靛藍染法及以菘藍製造這染料的方法。第四章教人數個製作銅綠的方法：「在把放上銅片的容器埋在肥料下，在一至兩個月後用最酸的醋處理一下，然後再埋下，再過兩個月或以上，銅綠（基本銅醋酸鹽basic copper acetate） 便大功告成。」

就化學而言，這個現象是因為銅與醋酸在醋內的反應較慢，這樣便會產生綠色的鹽，而在肥料中產生的氫硫化物氣體（aka sewer gas）有助這過程。

中世紀時期，製墨大部份是修道士的工作，他們在多個世紀間把抄寫員編排好他們的地位，以表揚他們對大部份西方古典文化及大事記錄的修復及保護工作。以長羊皮紙書卷為例，由11世紀起被稱為Chronicon Novaliciense， 在山麓地帶 Novalesa 大寺院內被查理大帝找到（他在眾多功績當中有不少是促進書寫工作），書卷敘述了修道院全院修士的生活，只有不詳的修士歷史稱為黑暗歲月Dark Ages。

在修道院，製墨是根據傳統製法，而且是一個要謹慎地看守的秘密，墨水的存放亦有特定規則。

中世紀末，燈黑墨水的重要性漸減，我們只會在當代之畫家及彩飾書稿的人口中略有所聞，而他們亦只在他們的作品中以少量作顏料之用。

燈黑墨水有一個優點，就是反應性不大，真的要多謝當中的成份碳是一種惰性化學品。它不易受時間的影響令化學品變質，同時它亦不含會令添加至底物的物質受損之成份。再者，炭粒子不會在燈光下褪色，換言之它是耐光顏色。但這種墨水有兩個嚴重的缺點，無疑地令它有限制地被使用，就是它在潮濕的環境中傾向變得模糊，因為它並沒有深入滲進底物，最終被想修改文章的人所沖洗掉，或被擦掉。

這個最近的觀點可能導致人們會加入少量含鐵的硫酸鹽這個情況，因含鐵的硫酸鹽會因時間問題令轉移它到鐵氧化物的化學過程變慢，以致留下一些深啡色沈澱物。高度水溶性的鐵硫酸鹽能滲透紙張而殘餘這些不易擦掉的沈澱物。因此很難擦走紙上的字句。

將用這混合墨水（燈黑加鐵硫酸鹽）書寫的文件沖洗只會沖掉當中的碳粒子，而鐵硫酸鹽仍然停留在紙上，即使是擦拭亦不能徹底地除去，而且還令硝酸鐵進步滲入已被擦毀的紙張。

當加入越來越多鐵硫酸鹽時，但鐵氧化物中的啡色覆蓋了碳粒子中的黑色。這個問題可被免，只要知道明白丹寧酸（單寧酸 Gallotannic acid） 與硝酸鐵之間的反應就行,
因為加入瘦 （含有這種丹寧酸） 令含鐵液體變黑，
所以碳墨及鞣酸鐵墨水的混合物便不會因長時間而變成。

這條理論使較燈黑為基礎的碳墨遲面世的鞣酸鐵墨水的誕生更受重視，它們在中世紀時開始傳播及使用。

3. 鞣酸鐵墨水

單寧酸及硝酸鐵(亞鐵鹽，即比三價鐵低氧化)的化學反應在古代已很著名。最古老尚存的希臘傳令嘉獎在萊頓紙莎草紙文獻及斯德哥爾摩紙莎草紙文獻內被找到。老普林尼描述一個實驗，他將紙莎草紙文獻用灌入了丹寧酸與硝酸鐵的溶液來沾濕，文獻即變黑。

數百年之後，非洲羅馬地區的一個土著Martianus Minneus Felix Capella (五世紀)，,他在迦太基任一個法律學家，及後更成為一個作家，寫作了百科全書，在基督教的中世紀贏得權威。他在De nutils Mercurii et Philologiae （水銀與語言學的婚姻） 一書， 提出了一個他名為 gallarym gymmeosque commixtio 的造墨處方， 這墨水是由不同份量的癭 － 當昆蟲在某些樹木（如橡樹）上生蛋時生產出豐富的丹寧酸、綠硫酸－鐵硫化物、及水溶性阿拉伯樹脂－最近用作凝聚顏料的黏結劑所造成，與大阿爾伯特 Albertus Magnus 在他的著作 De rebus metallicis 內所提及的處方是一樣的。

雖然第一個處方是記錄在我們之前提及過的Theophilus教士所寫的專著中，但鞣酸鐵墨水確實在中世紀被廣泛的應用。在西方，它的應用事實上是十分普遍的，而在十五世紀之後很多墨水版本都被找到，鞣酸鐵墨水被用作書寫成千上萬的文獻，亦應用於木刻印刷。

這墨水的顏色是因其主要成分－當總稱為丹寧酸與亞鐵鹽產生化學作用而形成的五倍子酸鹽亞鐵 ferrous gallate，加入一定數量的丹寧酸及金屬鹽 matellic salt 便發生這個化學反應（摩爾比為是4:1），所有鐵質與丹寧酸融合在一起產生一綜合體，而這綜合體會形成一個以五倍子酸鹽亞鐵ferrous gallate 作顏料，
且化學反應穩定的墨水。
在這個環境下，化學反應進行得頗為緩慢，所以要好一段時間才達至完成階段。墨水起了顏料媒介的作用，除非立即使用一些剛剛製成的墨水，否則都不易褪色。以我們之前所指示的比例來造墨的話，還要花數秒讓鐵質在空氣中氧化才可完全轉為黑色。就這個問題，人們傾向多加入金屬鹽與丹寧酸融合，雖然可令墨水即時變黑，但卻令整個混合物變得不穩定。這裡要注意的是墨水只可在某段時間內維持黑色，當所有剩餘的鐵質都氧化後，墨水會變為啡色，就如我們在古代文獻中看到的墨水顏色一樣。不單只是因為那已氧化的亞鐵鹽令墨水變成啡色，氧化物亦傾向結晶，形成赤鐵礦（氧化鐵）微小結晶體，以彩色的雪花形態出現。這些化學反應，加上鞣酸鐵墨水當中的酸性，能破壞紙張上的纖維素，有可能達至凡墨水接觸到的地方都會灼出小洞這程度。

存放在世界各地的資料庫及圖書館內，以 tanno-gallate of iron 書寫的公共及私人文獻都能證明鞣酸鐵墨水在中世紀是被廣泛使用的，還在十二世紀後變得更加普及。這些墨水通常都是較低級的：渾濁、容易沈澱，以至其質量下降，因此需要一個長期的實驗研究才能找出一個能解決這些不足之處，亦可收集有關不同丹寧酸－其成份比例－及正確的造墨方法。根據之前所找到的處方，可說是因地理、個人觀點及當時擁有的材料等因素而令對造墨原料及製法的記錄差異很大。（圖解36,37,38,39,40）

丹寧酸在不同的製法中的份量都不同：有些是適量綜合體的多酚；其餘的則是某類葡萄糖酯或其他的糖份。當暴露於光線下，丹寧酸的顏色會變得強烈。
而且它們亦是水溶性的：丹寧酸通常由水，或水與乙醇的注入物提煉出來的，之後在低溫中蒸發，再在溶液中凝結。

有一個記錄在1412年都手抄本內及被伊拔（Zur Handscriftenlkunde， 萊比錫，1825年，第35頁）出版的處方推薦將核果瘤與清水或啤酒混合，令其受到綠硫酸（亞鐵鹽）的化學反應所影響。這基本製方在往很的世紀一直沒有改變，還常被人憑自己的經驗而採用，即沒有任何合理或正或的材料份量。

十五世紀泰根塞－慕尼黑旁－的著作 The Liber illuministarrm pro fundamentis auri et coloribus ac consimilibus 記載了一個造墨方法，它以拉丁對聯總結：

Integra sit galle, media sit uncial gummi Vitrioli quarta. Apponas octo falerni.

因此處方需要的是：核果癭（1安士），水溶性阿拉伯樹脂（由幾種水溶性的洋槐提煉而成，半安士）鐵硫酸（1/4安士），8安士費樂納斯酒。

鞣酸鐵墨水的成份在十六世紀的歐洲已達至統一，要感謝當時佛羅倫斯墨水的標準化所影響。其實在十四、十五、及十六世紀， 佛羅倫斯帶領歐洲其他地方的造墨技術發展，它能生產出比其他地方又多又高品質的墨水。

十五世紀時期，可移動打字機的出現及方言的普及；「秘密之書」或造墨處方收集、及種種的實踐技術都變得普及起來。一個有趣的理論認為這是因為已確認了沒技術性的勞動力之保守舊制度是需要漫長學徒期的：當十六世紀的中產商人控制了貿易時，新工人就再不能跟隨學師接受訓練，因此解釋了曾是秘密的手藝的指南是需要的。

第一個例子是這些新的以方言編輯的處方在德國出現，但有些著名的就在意大利印刷發行，包括 Girolamo Ruscelli（維特波 1504- 威尼斯 1566）著作 I segreti del reverendo Alessio Piemontese 被翻譯成七種語言
(意大利、拉丁、英文、法文、德文、西班牙文及法蘭德斯一百零四個版本。Ruscelli著作者的身份被肯定，因1567年威尼斯版本獲悉為非凡的新秘密。這著作在得到空前的成功，事實上亦提供了很多資料給十七及十八世紀間的墨水處方著作。

Francesco Locatelli 在威尼斯出版尊敬的父親 Alessio Piemontese， 已修改新版四部(secreti del reverendo D. Alessio Piemontese, divisi in Quattro parti. Nuovamente ristampati e da molti errori ricorretti) 的 1783
年版本描述一些關於顏料及染料的稀奇用法：

關於將一隻白鴿染成金色：「以磨好的藏紅花混合白斑狗魚膽汁，再用這混合液體把鳥染色」。藏紅花是昂貴的，但亦不及金貴，而且其色彩亦相似；而魚的膽汁（這裡用狗魚）其實是有著黏稠的作用，乾了還令表面閃亮。

關於製作黑墨以將一隻馬染色：將癭磨成粉製成癭蒸餾水，用這液體把一隻白色或栗色的馬染色，馬便會變成黑色；要將黑馬染白，就用雞的糞便每天都擦在動物的面上封好，再移走，曾塗上糞便的地方便會變白。癭中的丹寧酸把馬毛染色，但雞糞便的染色效果就連很多化學家都難以解釋，公信力較低。

其他作家如 Leonardo Fioravanti及 Domenico Auda 凡著作都被廣泛研讀，直到十九世紀仍被人複製使用，但已比從前的製法較沒創造力了。

在 pietro Maria Canepario 1619 年的著作 De Atramentis cuiuscumque generis 就是一個十七世紀鞣酸鐵墨水製法的象徵性例子：

「把四磅的白酒，一杯濃醋，及兩安士壓碎的癭混合四天，再於火中烹煮至三份一液體蒸發去，然後過濾液體再加入兩安士水溶性阿拉伯樹脂碎片，攪拌好再放回火中烹煮，如念三次主禱文之久，取回後加入三安士磨好的羅馬硫酸鹽，以棒攪拌一下至完全冷卻，再倒入玻璃杯中，避免與光線及空氣接觸，只要在適當的環境中夜上三天便可使用。」

就如所見，主要的材料都是一樣：某幾種丹寧酸物質，硝酸鐵，溶劑及黏合劑（好像水溶性阿拉伯樹脂）。製造方法包括抽取癭中的丹寧酸及没食子酸，要做到這點就要先磨碎及浸泡在溶劑中（水或酒）一星期再煮。這時，癭是與溶劑分開煮的，一直滾至溶劑蒸發掉2/3，只剩餘1/3。其後加入硝酸鐵，與丹寧酸及没食子酸產生化學作用。這時加入黏合劑（雖有時在加入丹寧酸及没食子酸前已放入）去黏著在凝結過程的化學反應中形成的黑色粒子。其他添加劑就能增加液體流動性，防上發酵或墨水氣味。

但這樣提煉出來的墨水十分酸性，形成五倍子酸鹽鐵的過程中會釋放出硫酸，硫酸長時期留中溶液中會腐蝕當中的物質，尤其是紙張，更會被腐蝕成一個個小洞。這種帶酸的墨水是意大利文獻的特色，最終要急需作既昂貴又費時的文獻修復工程。這種酸性透過醋（為增加酸性）及酒（為增加乙基醇）被化合，兩者都能改善五倍子酸鹽鐵顏料的溶解度及幫助其滲透力，用媒染劑處理它滲入至纖維中。

十六世紀期間，許多作家都記錄更好的造墨方法及程序，著名的數學家及物理學實驗者Girolamo Cardano (帕維亞1501-羅馬1576)，在他的著作De subtiltate, libr XXI (Basileae 1581, per Lvdovicvm Lvcivm, Anne 1554)，及De Terum variegate, libri XVII (Basileae 1581, per Sebastianum Henricpetri)
中提議不同種類的黑墨及彩色墨水的製法，證明文藝復興的科學家需要多做一點才能達至這個效果。

早前已介紹過的 Alessio Piemontese 一 個使用筆名的作家，在 De secretis libri septem (1557) 書中分享黑墨 （煎熬過的癭， 白酒， 硫酸亞鐵及水溶阿拉伯樹脂）及其他顏色墨水（由巴西木，錫氧化物，羥基茜草素及硫化錫），還有由金屬粉末而成的金色及銀色或以硫化錫與朱砂混合而成的顏料，這些都是含劇毒的。

一個有關顏色及其歷史與社會之重要性的哲學工作由人類學家及詩人 Antonio Telesio (1482-1534) 寫作，他把他的名字以拉丁文Antonius Thylesius 而名(Antonii Thylessi Cosentini Libellus de Coloribus, ubi multa leguntur praeter aliorum opinionem)，但這個作家沒有半點科技上的認識，所以他只可局限在顏料對人類之未必會發生的影響層面。

關注引人注目，祕傳的有趣的事的博學之人 Giovan Battista della Porta (Magiae naturalis libri viginti, 1567) 復興了老普林尼的造墨製法，
建議用煎熬了五倍子令以羅馬硫酸鹽（硫酸亞鐵）書寫的文字，特別是那些直至掃上令硝酸鐵變黑的五倍子汁液後就能看見的隱形墨水重現眼前。
其他 Della Porta 提及過的墨水包括某些遇熱便看得見的植物汁液
（因柏油物質的形成是由於熱量份餾，即對熱力呈不穩定狀態份子的部份燃燒或降低），它是一種當紙張遇熱或燒黑了之後會變白色（很可能因一種在含水的狀態時無色的鹽在乾燥後的效果）的液體，或在灑上黑粉時變黑（因那些粉推測可能有少許黏液成份，動物膠或阿拉伯樹脂）。

Johann Jacob Wecker 提起以油及燈黑而成的持久墨水 (De secretis ， 巴塞爾, 1852)，頗信得過的製法，如果燈黑能以加入動物膠，甚至魚膠的混合液繫住底物，它出名很難擦掉。

數個以丹寧酸為基礎的製墨方法在十六世紀的希伯來文獻找到，一個處方需,要一安士阿拉伯樹脂溶於白酒和二安士綠礬，加入三安士癭汁液於三十安士白酒。綠礬溶液要煮沸，再加入癭汁液製造出黑色顏料。因為酒被猶太教祭司及希伯來傳統禁止，所以作者僅提及製法，並沒有推薦。

鞣酸鐵墨水的主要特性持續廣泛地改變，直至1626年，法國總統與造墨者締結出一個約定，要統一產品及至俘證品質，而其他地方政府亦跟隨。

在此，我想引用一句有關墨水十八世紀有代表性的製法，其需要：1.5安士明礬石（硫酸鋁），一安士阿拉伯樹脂， 二安士綠礬(硫酸亞鐵)。

這些材料被壓碎及放於五十公升水雨水 (1brenta) （特別是蒸餾水），
放在陽光下18日， 將過量的液體自然蒸發，。 加上處方的靈魂（普通酒精），然後再過濾。明礬或硫酸鋁用作媒染劑將墨水繫住紙張纖維素。

總結鞣酸鐵墨水的討論，我們可說是由十六世紀以後，在歐洲統一了墨水的組成，要多謝修道士，技工，商人，煉金術士,及政府把墨水標準化， 在著名的 (1751-1772) Encyclopedie ou Dictionnaire raisonne des sciences, des arts et des métiers, Diderot and D’Alambert
指出古典鵝羽毛筆的書寫藝術仍用於特別文獻及受現今書法純粹派藝術家所欣賞。（圖解21,22,23,24）

較持久的鞣酸鐵墨水能確保它是安全的，因它很難徹底地從底物中擦掉。十八世紀發配了氯的變白功效令鞣酸鐵墨水被擦拭，雖然只是暫時性，氧氣再氧化鐵質，字句便再出現，雖褪色不少但仍看得見。

要避免氯有這個現像，瑞士造墨者Leonhardi創出造安全墨水的方法，就是組合鞣酸鐵墨水的特性及酸性溶液中的活躍染料，這樣便不會因氯被氧化而引起褪色。

20世紀出現了不會令鋼筆受損的，以顏料為基本的印度墨水後，開始不再採用鞣酸鐵墨水；而以油墨為基本的走珠筆的發明更令鞣酸鐵墨水消聲匿跡。

1990年蘇聯科學家發現一種十分古老及受高度讚揚的西藏墨水成份，所稱為「墨水七寶」”Ink of theseven gems”， 當地被僧侶用來寫祭祀文獻。
以現代方法分析，這墨水含有金，銀，銅，珊瑚紅，琉璃（天青石的成份之一），孔雀石綠及貝母。雖不太合乎經濟原則，但它在蟲膠清漆紙上的彩虹色真的很捧。

4. 印刷用墨水

凸版印刷(圖解41,42,43,44,45,46,47,48,49)或可移動打字機打的字句，應在1440年由德國Jahannes Gensfleisch 又名 Gutenberg 及其跟隨者發起的。
我們一直描述的墨水，不論是以鐵瘻為本或是含有燈黑的阿拉伯樹脂水溶劑，都不能統一地應用到金屬製品上，因為太液化的關係傾向流走。

所以Gutenberg起用了較有黏性的油，雖然油都有被加入鞣酸鐵墨水中．但再沒有進一步的去證實這個推測結果。

只有少數歷史證據是關於第一種印刷墨水，但要強調在四十二行聖經(1450-52)
內的墨水是十分出色的。
因此第一個印刷墨的著者用上很多在近代文獻中所用，由褐色的折光色彩釋放出來的濃黑墨。

在他的 De inventoribus rerum, Polydore Vergil 一書中記錄了印刷墨是由 Schoeffer 所發明的，但肯定 Gutenberg 自己研發了一種墨水：
沒有出色的墨水，他絕不能印到一本這麼出眾的聖經，而墨水製法一定是不能當場做得出來的。

還有一個不太確定的傳說指可移動打字機打是由在哈勒姆的荷蘭人Laurens Janszoon Coster 在大約 1440 年發明的。

總括而言，早期的印刷墨一定含有這兩種成份：黑或彩色顏料及黏的或漿糊狀的液體稱亮光漆。
這些顏料一定要磨碎，再均勻地混合亮光漆。生產出來的混合劑，有一定的黏性，會用人手分佈到打字機上，之後再用以皮或毛造的墨球及裝上手柄上。

第一本印刷書，或最早期的，章節的起首字母是以蛋彩畫法人手寫上的，或以紅色書寫。很快地以亞麻子油及朱砂及佛青石或藍銅礦（酸碳銅）混合而成的紅色及藍色的墨水就被採用。

十五世紀末的文獻 Diario della Stamperia di Ripoli 列出由 Ripoli 的佛羅倫斯修女團的修女經營的印刷店所用的物質，結果我們所知的是修女團買了亞麻子油，松節油，樹脂及亞麻子亮光漆，墨水是液態還是固體就要看天氣了：熱天墨水一定會較黏。

松節油（淨化的木及針葉樹汁液以成）遇熱直至所有易揮發的成份都蒸發到只剩松香，純松香又名希臘松脂或松香，出產自里底亞的松香，令墨水整體更黏，這樣便不會四處濺出或餘下黑點或暈圈。但用過量的松香又會產生發黏的墨水，令紙張過早地乾及撕破。

一個典型的製法需要3個燈黑部份，與十五份亞麻子及胡桃油一同放入，基於每天早上印刷工需準備一定份量的墨水，亞麻子及胡桃油能令墨水在限時內變乾及保持相同的墨水品質。

根據 Stoyle 在 C.H. Bloy
中的印刷墨的歷史內說，早期墨水的資料缺乏明顯是因為印刷工不情願公開他們的技術，每一所好的印刷店一定會將他們的知識好好地看守著，強迫他們的工人發誓要保密或以可怕的報復或報復來恐嚇一些傳開了師傅的配方的人。

這個新奇的印刷生意都頗奇怪地在 1956 年帕多瓦的 Vittorio Zonca 寫的
（機器及建築物的新舞台：為安全及不同種類的操作；把他們所表述的都刻在銅上，一個建築師及有志於這學科的人所要看的著作）一版本內記錄。(圖解28)
而追求更準確及有關於更多的技術興趣的話，一定要看由 Diderot 及 d’Alambert 在

1750-1770 年間所著的 Encyclopedie ou Dictionnaire raisonne des sciences,des arts et des métiers， 它描述了凸版印刷 (圖解29)，
印刷文章與有關的工具，及銅版印刷。

4.1 Gutenberg 墨水之現代分析

這裡只有很少歷史證據關於早期印刷墨水，因為沒有精確的造墨配方能留下，所以我們並不知墨水的化學成份。近期2003-
2004年，用上最現代化科技的分析已由1452年Gutenberg編寫的聖經進行。

研究由Bruno Fabbiani 及Alessandro
Gusmano進行，他們指出Gutenberg所用的墨水含有亞麻子油，胡桃油及燈黑。胡桃油較亞麻子油快變黃；如果遇熱，會較快乾，所以它決定了印刷技工能印出多少產品的因素。整個報告由2006件9月在蘇比亞克會議
“來自美因茲及蘇比亞克的印刷”及會議錄上提出的。

早於1985年,，由加洲大學的兩名研究員李察 Schwab 及 湯瑪士卡曉刊登了一篇文章，他們對四十二行聖經 (B42) 用了一個叫 Proton Milliprobe 分析技術，
以高能量粒子或放射能衝擊B42的紙張， 再用光譜儀計算發射了的螢光光譜，結果發現Gutenberg所造的墨水含有鉛及銅。

這個方法是基於以粒子迴旋加速器加快高能量粒子或放射能衝擊B42的紙張樣本，當中的質子及金屬物質相撞，產生X光放射及電子，所以可以展現出感生螢光。墨水中的鉛及銅相比鈣的份量（假設值是100）相應調至55%及36%，而每頁都有不同的值。

但造墨所需的銅及鉛鹽的真實比例已減少了，而美國的研究亦指出燈黑才是Gutenberg墨水中的顏料。

但卡曉卻指鉛或銅值之所以在B42實驗中錄的變數是因為 Gutenberg 的工人所致。
雖用同一個稂法，但卻反覆無常地加入銅及鉛鹽，
令其化學及物理學反應都變得不能解釋。

事實上，在染色油中的氧聚合作用的重金屬所起的催化作用功能，即透過加入如常見的鈷及錳鹽（穿孔磚）來加快墨水變乾。再者，要達到這效用，銅同鉛要能溶於展色劑中才可，但在早於1450年時代對鹽的用法卻不可能發生相同的效果。

4.2 Gutenberg 墨水之組成

Gutenberg 墨水內作顏料之用的黑銅及鉛鹽其實是硫化鉛(如方鉛礦的結晶的物質－Pbs)及硫化銅(以不同的硫磺含量結晶的赤銅礦形態出現)，
這些物質都可在慫德國的礦場找到。

有一點不明白的是為何 Gutenberg 要把造墨方法複雜化，
他用一些會自然結晶的貴價材料，
以致要花長時間去磨碎材料成幼粉末。這些物質不但重，而且相比較經濟及較易得到的燈黑及從油提取的黑來說，所形成的黑色品質較差。

再者，這些金屬粉末密度高，即是它們會在已略烹煮過的風乾中的油內沈澱，如亞麻子油般，換句話說，亞麻子油加熱令水份蒸發及增加其黏性。運用由那兩位美國研究員所發現的金屬鹽作顏料的話，用處不大且危險，可用兩個可能去解釋：

－在調查中發現的金屬物質其實都包含在Gutenberg的墨水中，只不過是當時是用了Gutenberg自己的用詞來說明，以及在印壓過程中已吸收在到張上。

－調查中發現的金屬從燃燒的煤中取得，當中含有製成燈黑的成份，因IR及micro-Roman分析中顯示這些物質都是構成Gutenberg墨水的顏料。

Schwab 及 Cahill 所用的放射熒光光譜測定法雖然在追蹤金屬物質方面十分出色，但就不能識別碳（或其他比鈉的原子份量輕的物質），最終燈黑都不能被發現或測量。

法國歷史學家 Guy Bechtel 在他的著作 Gutenberg et I'invention de I'imprimerie (由Librairie Artheme Fayard 出版 1992) 被翻譯為意大利文及再由 SEIk 在 1995 出版， 採用了 Schwab 的分析及揭示他對化學的忽略，並加插自己的意見。

這分析展示了在B42的空白紙張上找到的少量成份（鈉，矽土，氯，鉀，鈣，鐵）就是在紙上一定份量的墨水，但在這裡更找到硫磺，銅，鉛及鈦，明顯是來自墨水的。

這些物質就是Gutenberg範圍內的煤之構成，而透過燃燒煤來產生煤塵及燈黑。即使近代的清道夫仍會收集煤塵及掃煙囪工人會售賣煤塵予造墨者或擦鞋工人。

在法國版本第四百五十九頁，他指出「調製顏色個個都一樣，儘管製法不一（意指墨水中不同份量的重金屬），這情況每頁都會出現。」

除外，這些份量的差別以肉眼來說事實上不會對印刷墨水密度造成任何影響（在這裡Bechtel相信顏料是由這些金屬構成而不是燈黑），如果美國研究員發現不同頁數上的有同墨水成份，但印刷出來的顏色是相同的話，就證明了顏料並不是來自這些金屬，而是別的東西－就是燈黑，其黑密度會因燃燒，淨度，及磨碎過程中取得的纖細度而改變。而且，燈黑十分輕，所以它可以穩定地散佈開去而不會在油性展色劑中沈澱，那就可平均地塗在金屬面上。

Bechtel指出「銅的百份比與鉛的相比，這個重要的差異可看到時（在B42內），雖這個現在十分難以理解」。事實上，這是無論誰都可解釋到的，因為燈黑的組成是根據燃燒所用的媒的種類而轉變的。這就影響了每天所造的墨水成份，因為如果它們放在空氣中的話，就會很快地變硬，因當中的亞麻子油及其他風乾中的油份已被氧化及聚合。

結果，如每天出產的那批墨水是由來自不同地區的煤所造成的燈黑而製造的話，銅及鉛的相對份量就會有所轉變。

相反地，如燈黑是由同一來源的煤所造的話，銅及鉛的相對份量就會一樣。

又如果Bechtel所說及關於二百九十四製法（即Bechtel沒有提及過的銅及鉛之不同份量）能於B24內鑑定是真的話，就即表示印刷店是混合不同種類的燈黑及煤塵而不是加入了不精確份量的金屬鹽。

純金屬鹽類或已淨化的金屬鹽類仍是較燈黑昂貴，加上要在化學仍是煉金術的年代中取得一定份量的金屬看似不大可能，因此它們不可能被加入配方中。

製造好的黑色顏料所需的燈黑份量算是適度，大約3%至5%，因燈黑是十分輕的物質。

以上提及過的金屬都是從Gutenberg的三十六行聖經（B36）中發現的，但其份量並不一樣，這點支持了我的論點，因這裡的燈黑是從其他煤中提取的。

卡曉團隊用上同一個方法去分析三十六行聖經，有一個保存在Gutenberg博物館的未完成部分稱為 Sibyllenbuch， 同樣， 這裡找到相當份量的銅及鉛，
因此這可說是「Gutenberg之簽署」，但我認為這是一個意外的發現，因為燃料的組成物在燈黑中都找得到。

除了加入金屬鹽之外，墨水變乾的反應會容易在亞麻子油中加入少量及不同的胡桃油而轉變，因這兩種油都有不同的變乾的反應。就著這些差異，可以因應溫度而調整一下亞麻子油的黏度，如熱天便可烹煮長一點時間，而冷天便要煮短一點時間。

可惜，因為非專家的加入，Gutenberg遺產之稀有，博物館間的不協調，以及二十世紀間過度用現代科技作出有關分析之故，對B42之發源及印刷墨水的發明仍確定不到。

5. 文藝復興時期，十七世紀及十八世紀墨水

印刷在十六世紀興旺，真的要謝謝當時已出現的美麗字體及高品質紙張－由綿碎布而成，這世紀的產物以藝術及科技的綜合物的姿態出現。

在十七世紀，面對本來需求日增的印刷書藉被歐洲戰火及瘟疫蹂躪，印刷商被迫放棄品質來對抗上升的原料物價。所以，這段時期出產的印刷品給人一個墨水及紙張品質都很差的印象。

十七世紀印刷墨所用 ,一個來自倫敦的實驗者及 Mechanick Exercises on the Whole Art of Printer 的著者， 約瑟莫衷約瑟莫晨 (1627-1700) 敘述的丹麥造亮光漆方法，就是需要好的亞麻子油。

油遇熱之後，便加入一個洋蔥，以洋蔥需多少時間才煮熟來估計油的溫度，再加入用乳缽磨成粉狀的松香（希臘松脂）及乾的松香樹脂，然後再放回火上烹煮去溶解松香及這混合劑，以製出相同的亮光漆。每4加侖墨水就加入一安士鉛黃(氧化鉛)凡話就可以去掉混合料內的柏油沈澱物：重的氧化物黏著及使殘餘的柏油沈澱。混合料及後以慢火再度烹煮，然後放在一旁讓其冷卻及過濾。

另一方面，根據法國印刷商 Martin-Dominique Fertel (1684-1752) 所提及，胡桃油及亞麻子油要煮上兩小時，加入麵包皮幫助去油，即麵包吸收了柏油沈澱物及已不能與亮光漆融合的過量油份。

一旦燒焦了，就會拿走麵包，再以慢火煮油三小時，因冬天需要黏度較低的油，Fertel提議加一隻雞蛋。他亦建議使用松節油（因為它較快蒸發）能防止暈圈的出現，但過量的松節油便會令墨水乾得太快，使著作黏著了打字機，以致扯破刷品。結果松節油與油的比例定為1比10。而製作松節油又需要烹煮兩小時，它要在仍是熱的時候加入熱油當中，之後混合物再度煮熬一小時十五分鐘。

印刷幸運地能在十八世紀復甦，墨水廠四處見冒起，尤其在英國，法國，德國。根據湯拿巴利 及H.E. Poole （倫敦1966）編寫的權威印刷術編年史，第一所廠房由威廉百威 (一個屬於造墨者的姓) 在1754年倫敦King Street設立。

化學啟蒙時代的來臨令有關印刷的著作增加，如說明了燃燒，淨化，混合及所有顏料及展色劑技術，從而幫助了造墨者。燈黑仍是用古代的化學材料，在將銅蒸餾器注滿油，松脂，柏油或煤，這些物質加熱後會分解及淨化出富有碳的煙，而粗糙的燈黑亦會沈澱。幼細的碳會隨空氣上升及冷卻在牆上。

一個十八世紀的配方說明燈黑與含豐富碳的粉末混和在已煮滾亞麻子油。要減少燈黑中的柏油，混合劑要在大銅鍋中烹煮直至亮光漆變成煙。經過這製法所產生的墨水十分黏，少許會被紙張吸收及墨水較快變乾，要再進一步增加黏度，造墨者會加入松香。

甚至到十八世紀，彩色墨仍不常採用，一個來源不明的1706年手抄本只用上五種由礦物粉末及亞麻字油（紅，橙，綠，黃褐色，藍）混合而成的顏色。不過當時印刷商只為教會的書籍生產少許紅色，這種紅色由已遇熱及變黏了的亞麻子油再加入想要的顏色顏料礦物粉末。這種墨水的顏色會因應不同的來源，純淨度，所用的礦物，亦因為後者十分稀少而令彩色墨水比黑墨昂貴。

十七世紀及十八世紀，煉金術熱潮繼續包圍著造墨發展，舉例一個來源不明的配方由被一個十七及十八世紀的手抄本作者發現了紅色油墨。

胡桃油被加熱及續一加入既重又貴的朱砂粒令它變濃，之後再加入一辦大蒜（可能是為了當中的硫磺複合物），及油蒸發至原本的1/3，變得黏稠而穩定地保持較重的朱砂。但我確信顏料會沈澱到樽底但機敏的工藝師會在使用前搖一下。

其中一個關於十八世紀墨水的重要資料來源是來自威廉盧域斯的Commercium philosophico-technicum (牛津， 1763)，
它被視為第一個有關鞣酸鐵墨水及製法的科學研究。就如發明家及工程師占士華特 (1736-1819) 一樣在這墨水加入糖來改善色澤，糖（蜜糖， 葡聚糖， 葡萄糖，
及阿拉伯樹脂）確保了墨水能黏實紙張及乾得較慢，因此較容易多做一個複製本，只要在二十四小時內完成便可。這就是由華特及他的同伴馬修保頓 (1728-1809)
發起的影印機原則。

這配方亦有用於一種叫 bookbinder’s red 的紅墨， 由巴西紅蘇方木片 （Heamatoxylum campechianum，即 campeachy tree） 製成，
將之烹煮及過濾後，再浸泡在醋中三天便成。
再加入阿拉伯樹脂及相同份量的明礬及糖去改善墨水的黏度（明礬，硫酸鋁作媒染劑）。

一些很有趣的配方亦是來源不明的，現時或被私人收藏，但亦漸漸顯露出來。以下的例子就是一個由本人發現，有關仿金色的，屬十八世紀的配方Piedomontese。

十二grossi(重量單位)阿拉伯樹脂及將它溶化，再加入一安士天然(金屬)水銀，及二安士銨鹽(硫酸銨)；然後放一個小玻璃瓶密閉在火焰中及在一個放滿灰的土製水甕（陶器）內加熱直至鹽溶掉，跟著加入雌黃（橙紅色的砷三硫化物）及黃銅餡子（黃銅是銅和鋅的合金），加熱及攪拌直到水銀汞齊化（我們假設小玻璃瓶是開的，如果不是的話應該會爆破了）。這結果一點也不可以產生仿金色，但卻會毒害其製造者。

將近十八世紀中的時候，染料開始被加入鞣酸鐵墨水以加強其色彩及令它容易書寫。其後（1763），Lewis 研究天然蔬菜染料的提煉， 而又能溶於亮光漆，
展色劑及黏結劑之中。 他主張採用原料－以亞帶美洲樹，洋蘇木（Haematoxylum campechianum L.1753） 的提取物， 這對往後十分重要。
洋蘇木精華提供一種淡紅色染料，令墨水帶有紫色的色調。

著名的化學家查理斯 W. Scheele(1742-1786) 並跟著研究盧域斯的，
他都提出同一個問題。在這時期（尤其在之後的世紀），冶金學及機械學的知識不繼增加，同時亦被應用到印刷機建造上。

我們將轉向另一個印刷術先鋒Akius Senefelder， 他亦是一個平版印刷術 (1798)
的發明者，以及一個革命性的材料：平版印刷術的墨水。

6. 平版印刷墨水

Aloys Senefelder(1771-1834)與Johann Gensfleisch， 人們稱之 Gutenberg
都是同樣有成就的人。 基於很多發明者的命運都是這樣：他們的探險最後都是失敗，雖然Gutenberg
一生的命運較刻苦，他的藝術亦透過新的印刷表達方式證實了這個用之不竭的溝通媒界。

生於1771年11月6日的布拉格，Aloys Senefelder 在慕尼黑接受教育，
跟著他繼續到因戈爾施塔特研習法律。
他父親過世後，他放棄學業投身為舞台劇寫編劇本。但他的著作終不能搬上舞台，他便決定自己出版劇本，因此開始研究銅版印刷蝕刻術。

因蝕刻術需要的關係要練習反向寫字，他想起可以起用克罕礦場出產在慕尼黑用作築路的石板。

在版印刷蝕刻術，要印刷的字或圖都是反轉過來的，就像鏡的倒影一樣，在銅版上包了一層能防酸性物質粉末及柏油亮光漆。

那條記錄線記穿越底部及錄露出了底部金屬，加入酸性液體就可以蝕刻外露的金屬，但不會影響到有粉末外層的金屬，讓記錄線捲入版中。這版之後加入墨水及去掉，令墨水只附在記錄線上。但印刷時，反轉的形象便會從記錄線正面壓過來紙張上，因此銅版上的文字一定要反轉刻寫才能看得到。

在1796年7月的早上，Senefelder要寫洗衣清單，但他發覺他沒有紙張，因此他用石頭來練習反向書寫，以及一種以蜜蠟，肥皂及燈黑造成的油墨，用來掩飾書寫錯處及不讓錯字蝕刻在銅版上。在低溫烹煮下，混合劑能形成條狀－平版炭筆－，亦可插入支架內，好像鉛筆般使用。

其後，Senefelder突發奇想，如果這石版改用硝酸(稀釋硝酸)蝕刻五分鐘的話，會發生什麼事呢?
他真的試了及發現被塗上油墨的部份只剩下少許，雖然已預計得到。他在石版塗上墨水，發現真的可以印出字來。

他繼續此實驗，並發現當以含有燈黑的酸性液體弄濕石版時，顯著地變得親水－即很快地吸收水份，（亦多得石頭本身的透水度），但就不會吸收印刷墨水。而他發明的油墨就被沾濕的部份排斥，及黏著一早已沾有墨水石頭以達至印刷效果。

化學解釋說這是因為油份是不屬電極的電介質物體而只會些微相似附兩極液體（它的分子含有電雙極）的特性如水般的液體。因此油份或油性液體不能與水混合。Senefelder墨水大都是液體的，只要轉變其成份及加入臘溶劑如松節油，所以能用掃掃上。

結果，平版印刷能複印圖畫－用平版炭筆－及以掃及這改良過的配方（稱為製版墨）製作的油畫。就因為這多功能靈活性，平版印刷對藝術家來說是十分有吸引力的，所以不論是原著及複製本都被大量生產。

Senefelder在印刷之後，便用稀釋的硝酸清洗石版，令非印刷的範圍可以更加吸水。他跟著在石上塗上油墨，然後印刷。（圖解50,51,52,53,54,55,56）

Senefelder漸漸形成一個真正的平版印刷，根據印刷及非印刷部份之間的「化學分離」，依靠的不是凸版印刷的發現，而是靠不同化學間的親合性，就如墨與水及沒有塗上任何東西的石版一起顯示出圖畫，透過油墨與酸化的水的對抗力量將圖像由石頭分隔出來。

Senefelder交替沾濕，塗墨及印刷過程而在1798年研發出一個可接受的產品，這個是一項印刷術上的新發現，而他命名為「化學印刷術」。

發明家亦稱言他一天能用三台機做出六千印次，這說明了他同時解決了平版印刷所發生的技術問題。

在眾多的配方當中，我只會選其二：一個來自著名的資料來源，一個是來自匿名的：

一根據19世紀的平版印刷家Lemercier（巴黎最大的平版印刷公司）， 墨水應由四份黃臘，三份獸脂，十三份白馬賽肥皂，六　份蟲膠及三份燈黑。

一根據十九世紀匿名的皮埃蒙特文配方需要：
黃臘四百克，獸脂三百克，蟲膠五百克，乳香脂樹膠一百克，淨化白肥皂四百克，威尼斯松節油五十克，橄欖油五十克及燈黑一百克。

這裡就是進行匿名配方的過程：

先用熱油溶掉獸脂，逐少加入燈黑，直到混句物變得均勻為止，及非常黏稠的乳脂的濃度就如牛油一樣。

另外溶掉臘，半件肥皂及蟲膠。在這裡，作者擔心會發生意外，警局：

「...你應在著火前在爐中拿走材料，火燃會昇得越來越高，你要小心點...」材料應要慢慢攪拌，「以小塊加入，直至材料溶了才加入新的...」

即使所有東西液化後，熄火遂少加入剩餘的肥皂，冷卻後加入松節油（避免發生火警），然後在低溫中攪拌好及過濾柏油的沉積物。這時，加入獸脂及燈黑，然後放在溫和的溫度中一直攪拌，直至所有物質都溶掉為止。跟著將墨水倒入塗上獸脂的石板，讓其冷卻及及變硬，之後可切成粒狀用來售賣，或倒入黃銅模內作平版炭筆。

G.I Arneudo 在 1917 年出版的繪畫的字典 Dizionario esegetico, tecnico-storico per le arti grafiche 中指出， 平版印刷是用三種墨水的： 高（用於炭筆作品）， 中（用於以筆及掃作的圖像印刷），低品質（低黏度及較輕的墨水用於快速印刷或自動化印刷機）。

Arneudo亦提出十九世紀用的平版印刷墨水以不同份量的肥皂，乳香脂，黃蟲膠，未開發的臘，硝酸鉀及燈黑，而全都以淨化及取走鹽，樹脂及油份。

Senefelder的印刷方法直至1905年膠印平版印刷出現之前，墨水及印刷機仍保持不變。即使現在，平版印刷仍是同樣以石版印刷技術發展的，有藝術鑑賞力的媒體。主要的改變就是膠印平版印刷的墨水而已。

7. 化學的擢進

十九世紀時期,，化學的擢進打開了造墨的新視野。1820年Reid跟隨 Bostok 的步伐，發現由純五倍子酸製造的黴菌與硫鐵酸結合形成強烈的黑色令丹寧酸發酵。之後，他嘗試去除去造鴨過程中產生的鐵鹽，因為它的氧化會破壞手寫本。

一位著名的瑞典化學家Jöns Jacob Berzelius (1779－1848)以氨鹽基代替鐵鹽(1832)，它與癭起作用，產生難以去除的黑色液體，但這液體長期在光線下便會褪色。

首個真正的用來造墨的蔬菜染料是天然的靛青色（由indigofera tinctoria中提取出來的），之後再將靛藍染料以硫磺酸及其他化學品處理以令它更變得可溶解。由1848年起開始加入鉀：這種墨是帶紅或帶紫色的，及後再變黑。

其他化學上的進步就由Runge(1847)所製，他亦被視為近代墨水之父，他以鉻酸鉀處理蘇方木，取得pH值是中性的黑色墨水。

所謂「茜素墨水」，是十九世紀一種相當成功的墨水，由Eduard Leonhardi(1826-1905)發明的，他在1856年獲得專利。茜素是一種由茜草屬的植物根部提取的紅色染料，古代已是這樣做，之後由1858年起再綜合地複製。從此之後,，造墨的鐵鹽就可用阿拉伯樹脂的變濃過程來凝聚著。Leonhardi提出一個新配方，它不會令鐵鹽在液體中起作用，但會在紙張上起作用，亦因為鹽在空氣中氧化的結果令它不會與西草色素起反應。

結果，再沒有鹽會在墨水池內沈澱。茜草墨水是帶橙色，在紙上它就會因亞鐵鹽氧化成三价鐵而慢慢變黑，加上西草色素便得出濃豔光澤的黑色。

普魯士藍色又稱柏林藍或巴黎藍，是一種合成的深藍色染料，雖然它在十九世紀開始應用於造墨中，但卻是由Deisbach及Dippel在1701年柏林無意中發現到的。從化學角落看它是氰亞鐵酸鹽Fe4[Fe(CN)6]3。

之後有很多人嘗試製造顏料墨水，特別是在十九世紀，但真正的突破是在1856，當William Henry Perkin嘗試把奎寧合成，得出淡紫色染料，一種由苯胺取出的紫蘿蘭色的染料。

苯胺顏色在大約1860世界墨水的徹底改革年代出現，令它有可能以純染料製造出既不會堵塞筆尖又不會腐蝕紙張的書寫墨水。

而黑墨方面，苯胺染料如引杜林染料，甲基紫及苯胺黑都被採用。而紅墨方面，普通合成染料包括若丹明及曙紅。

新染料開拓了很多新式的合成及隱形墨水，它們由一些混合了酸性或鹽基而會轉色的物質（舉例酉分酉答遇阿摩尼亞後由無色轉為紫色）；
很多其他完全依靠化學作用的物質就可由無色的液體取得有色的鹽（典型的例子是二氯化鈷，遇赤血鹽後由近乎無色轉為藍色）。

7.1 19世紀之造墨技術

造墨所用的用具一般都很昂貴及複雜，而最需要的材料包括：用來攪拌材料的器皿，過濾器，及更多的器皿用來長期保存墨水及沈澱。
器皿通常是木桶，當未經煮熱的固體與液體材料攪拌時，或甚會用一個平凡的大桶來當器皿。如果需要煮熱的話，就會用附凹面底部的圓桶鍋爐。這些鍋爐是由又重又厚的鐵片造成，可以是鉻金屬板以改善腐蝕性化學試劑抗衡力，如果混合液一旦接觸金屬會有化學反應的話，或可在器皿上塗上一層瓷釉。有些情況可以用木桶直接加熱，只要連接一個蒸氣發電機便可。

十九世紀的鍋爐及大桶已附有一個手動或機械攪拌裝置在混合液體裡混和及溶解一些固體物質。只有少許液體需要過濾，所以只要在大漏斗上放上普通的過濾布及過濾紙便可。如要過濾大量液體的話，這個世紀末已開始用大型過濾機去處理。這些成份是由一系列可拆卸的木造或鐵造的框架，每個架都附有高品質的過濾紙綿帆布，當中的泵把混濁的液體吸往每個架上，而它能保留液體中固體物質而已過濾的液體就會在機底的水槽收集。

人們十分注意十九世紀的書寫墨水要確保不鐵鹽，錳，鈣或鎂：鐵及鎂的複合物會令苯胺染料變得混濁；而鈣及鎂鹽就會令丹寧酸及很多染料沈澱，但清水又總是含有礦物鹽，尤其是鈣及鎂。

在大自然中，硬水（hard water）比軟水(soft water) 來得充足， 在使用之前，
硬水要經軟化處理， 即去除當中的鈣及鎂鹽。

剛完成的墨水通常都不能即時使用，它們要放上一段時間，完全與空氣隔絕，經過一段「成熟期」讓一些複雜的現象發生，才能得到理想的特性，好的黑墨就需要放上六至十二個月。

在1818年，曾於 Imprimerie Royale 做工的 Pierre Lorilleux
在巴黎創立墨水廠時，造墨是要在工廠生產的。他接著很快便成功了及要要應付大量的訂單，迫得要在Puteaux山上另興建一間更大更新的工廠(1824)。1823 年，
Savage出版了一本關於所有主要製造黑墨及彩色墨水方法的書；而1848年，一個紐約藥劑師 H.D.Wade 是第一個嘗試混合樹脂以代替部份亞麻子油。

同一時間，精密的金屬印刷機亦面世（圖解58），亦是機械技術科學的全盛鰈展時期。

1816 年曾是印刷工人的Angelo Belluschi 在米蘭 Via Moscova 37
開辦了一間小型印刷廠， 2 年後的聘請了 Camillo Orsenigo，而他在 1826 成為 Angelo Belluschi 的合作伙伴，更在1850年成為廠持有人。

在1857，Camillo的兒子Francesco Orsenigo
推出第一架三輪磨粉機－一部有三個花崗石輪大型的機器代替之前用來磨碎墨水的碾槌。

Orsenigo 的工廠得到很多好的聲譽，因為它是意大利廠唯一一間生產專利的墨水。
工廠有二十個蒸氣推動的機器用來這凸版印刷品及平版印刷，亦有幫報紙造墨水，價錢每公斤由1至2里拉，要依顏色而定。而一種又成功，又貴的顏料－Tavolozza tipografica (印刷者的顏料) 是由 Orsenigo 出產的。

在托里諾，第一間墨水工廠是由曾於 Stamperia Reale 工作的 Francesco Berra
創立的，1829 年 Berra在市鎮公眾展覽會展出了數種以他的顏料而造的彩色，
黑色及白色印刷品，他的作品贏了獎項，雖然只有一個銅牌。

1831年，Fratelli Berra 工廠申請的一個牌照， 而令他們有生產墨水的特許經營權，
在皇薩伏依皇家州郡經預約方式， 但Consiglio di Commercio － 國家的貿易國界 －

竟以一間工廠在熱那亞為由拒絕。 不過Fratelli Berra 工廠仍繼續生產，
而貢獻就是開放了山麓對法國墨水入口的獨立。

十九世紀末，化工業生產出成千上萬的顏料及染料，而造墨者只會選擇一些適合他們所需的材料。要誘使客戶，墨水生產商以東方風格及異國風情的宮女彩色石印圖畫貼紙來裝飾他們的製品。

現在，顏料是以其色彩，浸透力，淨度，耐光度及在油及水內的不溶性。（圖解59,60,61,62,63,64,66,67,69,70,71,72,79,83）

其他特性依據所用的亮光漆及展色劑及包括它們的能力去保證墨水要有準確的濃度(準確的稠度及黏著力)， 就會生產出好及光滑的印刷品， 及要有充夠的耐磨損能力。

7.2 金屬製筆及鋼筆尖的短暫的脫軌

金屬製筆本身對書寫及墨水發展史上有著重要的影響，金屬製筆的起源十分早，早到何時發明亦不曉得。當然，在Larousse大全一書中提到，金屬製筆尖由一位法國技工J.Arnoux於下半十八世紀發明的。在英語的世界，在1900年9月15日出版的Cosmos雜誌將這個功績歸於1800年一位美國珠寶商Williamson。德國人亦聲稱自己是創始者身份，把這功績歸於一名在Koenigsberg任教的老師Burger，亦於1808年出由版了有關他這個貢獻的書籍。但英國人占士巴利聽說過這發明便在1830年取出有關的專利。自從強迫教育在歐洲廣泛傳開後，巴利已在世界賣出成千上萬的鋼筆尖，而他亦很快成為百萬富翁。
這筆尖完全取代了其他書寫工具，因為其優點是可替換筆咀。這筆尖十分靈活及耐用，亦可製成不同形狀以仿製成古時筆跡或發明一種新品種，鋼筆尖雖然它會起鐵鏽，但十分經濟。鎳鍍金的筆尖（看似黃金）就沒有這個問題，而銅或鉻鍍金的亦十分大需求，雖然它們的價錢亦高。英國品牌在意大利都可輕易買到，我們的祖父可以說出這些有名的筆尖製造者如占士巴利，約翰麥芝及Hinks Wells & Co.。 著名法國產品就包括Blanzy-Poure，Baignol & Fairon， Mallat 及 Conte； 德國的有柏林的 Heinze & Blankertz，Brause & C. 及波昂的 Soennecke。 （圖解65,68,73,75,80,81,82,84,86,88）
在 1920 年代的意大利， 著名的金屬製筆製造者包括 Presbitero， Legnani， Ruspi，Locati 及 Fiore。
每一個製造者都有一系列獨家的型號，由不同的商標分類。舉例<Ruspi 推出了 Astoria, Cobaltea, Elettra, Trionfo及Sahara副線品牌, 而 Legnani 型號就有 Freccia d’oro, Gloria, Littorina, Serpentina, Impero 及 Lux 品牌，
這些名字令人想起法西斯黨時期。 有些筆是很有趣的， 因為它們的形狀很怪誕，好像 penna reale 品牌印上了皇冠圖案或 penna Antonelliana 以 Torino’s Mole Antonelliana 作樣式，
以城市的標誌及建築物在空中輪廓線作特色。很多其他製造者供應金屬製筆尖的龐大市場。1950年代及不能停止的走珠筆冒起。

7.3 新的書寫工具

歷史性第一支內附墨水的筆在十世紀已存在，在公元後953年埃及卡里發人需要一支不會弄髒手及衣服的筆，一支附有貯存器的筆生產了及利用地心吸力的原理令墨水流向筆尖，這就是我們所知的走珠筆。

達文西的圖畫顯示了附有墨水糟的筆在近代已改組，在達文西的手抄本中顯平了作品的規律性及連貫性是不可能是由要蘸墨水的筆而成的，所以總結他自己製造了一支附有墨水糟的筆來完成他的作品。

在他的 Delicia Physic-Mathematicae， 一個德國數學家， 發明家， 詩人及圖書館員 Daniel Schwenter （1585-1636）
描述一支由2條鵝羽毛管製成的筆，一羽毛管用作墨水糟藏於另一條中間，墨水用軟木塞密封在羽毛管內，及由一個細洞口擠出。

這種筆在十七世紀都已生產，但無一能倖存。一直至中十九世紀，其發展都十分緩慢，這因為人們不了解以空氣壓力運作的墨水筆是什麼一回事，以及墨水仍具腐蝕性及內含很多沈澱物。

自來墨水筆的近代史由1780年開始，由Scheller製造了一支銅及小號原型的筆。直到1827年法國政府鰥出一個專利予一個年輕羅馬人Petrache Poenaru(1799-1875)發明的附墨水糟的筆，他是一個物理學家，工程師及羅馬尼亞國旗的設計者，其後更到法國深造。

由1850年起，自來墨水筆的專利及生產都開始上升，就是因為這三種發明而令自來墨水筆得以廣泛應用：銥造的金筆尖，自由流動墨水，及可塑造的硬膠或硬化橡皮，通常用作筆桿及在1843年，查理斯古以及湯瑪斯亨郭所製造的橡膠的硫化－一種由天然橡膠及硫磺而成的混合物。

在1870年，一位加拿大人登勤麥健盧用空管子及鐵線作活門而做成的尖頭自來墨水筆，這種技術應用於用印度墨水的筆。在這世紀末就開始大量生產這種筆而它們亦成為受歡迎的象徵。

這時，自來墨水筆是由拔出空的筆桿及以點眼藥器添加墨水，這樣十分慢及麻煩。自來墨水筆的蓋及筆桿接駁位亦有漏墨情況，解決方法就是創出一個簡單及方便的自動添墨器。

現代的自來墨水筆含有液體墨水糟，它能準確地及不斷地供應墨水到筆尖，所用的是混合地心吸力及毛細管的活動的特徵的進料器。墨水由預先添滿的墨水筒或類似點眼藥器的裝置供應到筆尖，或以其他製作精巧的系統運作。(圖解95,96)

較昂貴的防水的銥造的金筆尖或付鈦金屬筆尖代替了鉻黃鋼筆尖，自來墨水筆有過無數的設計：由質樸無華的到極之豪華的都有。

自來墨水筆的製法中，含有不同份量的甘油，乙烯及蒸餾水以染成好像甲基紫，苯胺黑等。近年都沒有重大轉變，因新書寫工具的出現如圓珠尖，滾動球，氈製粗頭筆令銷量大幅下跌。而且自來墨水筆的墨水仍可買到，高貴的墨水瓶－好像酒瓶一樣－更成為被看作最有價值的收藏品。（圖解90,91,92,93,94,97,98,99）

7.4 圓珠筆：革命的領域

如果我們從專利的文件上看圓珠筆的歷史中有一個很清楚的開始，但它何時及怎樣興起亦在討論中。

在1888年，一個美國製革工人約翰劉特，專利了數款附有墅水糟及含有一個細小球的尖端的記號筆筆，將厚厚的墨水應用在獸皮上。

約翰劉特的筆一直沒有被生產或用於書寫，而自來墨水筆的代替品一直都未有找到，及它的墨水在使用者寫得太快時會傾向弄污，是一個在熙攘的工業時代被提出動議者及搖動者責難的問題。

在1891年，愛德華林伯把類似的專利歸檔，這圓珠筆亦在世界各地都叫做Bíró，這是以匈牙利的新聞工作者 László József Bíró (1889-1985)。
Bíró最先嘗試以印報紙那種快乾墨水來代替，除去自來墨水筆帶來的污跡的問題。以印刷墨寫書的話會太厚及太硬，因為它們較難流到筆尖，所以Bíró就有另一個意見，在筆尖放入一個細小的金屬球，令墨水在紙上分散得較平均。據說Bíró是在看到一個足球在滾過泥潭的一條紋而想出這個主意。

Bíró的實驗可惜被歷史擾亂了：第二次世界大戰越來越逼近，Bíró和他的家人首先逃走至法國，然後阿根廷。這裡他得到好幾位專家幫助而開始製造筆，要令它運作正確，它需要一個有精確直徑的鐵珠，但只有瑞士一家公司供應。另一個問題是要令墨水有一個適合的黏性，最初是由Bíró的兄弟負責的György。1935年，Bíró在匈牙利專利了這支筆。

同年，法蘭奇廉士及保羅愛士拿是最先把圓珠筆帶到市場上，叫做Rolpen。1939年，Bíró嘗試在法國生產他的筆，但被戰爭中止了。直至1943年他終可獲得專利及得到了享利馬丁資助在阿根廷再開始生產Stratopen。
1945年，意大利男爵及歸化的法國市民 Marcel Bich （杜林1914－巴黎1994） 買了 Bíró兄弟的專利及開始製造小量的筆，
因當時還沒有技術去生產太大量到市場售賣。

Bich生於意大利瓦萊達奧斯塔的貴族家庭，之後先遷往杜林再到法國，創立了以他的姓氏命名的企業，略去名中最後的字母h： Société
Bic。他改善了圓珠尖然後售賣，達到史上最大的銷量。這筆可算是第一個在現代生活中很重要的用完即丟棄的產品的例子，Bich還有兩個有創意的主意：用完即丟棄的剃刀及打火機。今天，全世界的人類都用Marcel Bich的經濟及非凡的發明來寫，剃及點香煙。

第一個商業上的成功是來自1945年10月，當米爾頓雷洛斯在紐約金寶Gimbels百貨公司賣他的筆。 有五千人塞滿了曼哈頓店的入口:
精明地金寶在第一天在美國售賣之前一天已抽起一個在紐約時代雜誌的全版廣告，廣告介紹描述「難以置信的...
神奇的自來墨水筆. . . 保證能用兩年而不用再添墨水」。在那一天，金寶以一個貴價格每支$12.5而賣了所有10000支存貨。

Bich變得富有而Bíró就貧窮得在1985年布宜諾斯艾利斯死去，不過阿根廷為慶祝Bíró生日而在9月29日定為「發明日」。

圓珠筆由加入黏的墨水(或替換) 的筆筒組成，
墨水經筆尖小鐵珠滾動而流出墨水，小鐵珠直徑約0.1毫米至1毫米，越經濟的筆的鐵珠直徑就越大。這珠可能是炭化鎢硬質合金而成的鋼，或一個更貴的材料－藍寶石。筆筒能盛載0.4至0.6克的極黏的墨水，而墨水在接觸紙張後會即時乾。 (圖解100,101,102)

圓珠筆既便宜又可靠且不用保養,圓珠筆已大大取代了自來墨水筆。

圓珠筆所用的墨水一定要黏稠且不易流走，即墨水由金屬筆尖流出及當筆接觸到某處便會出色。它一定要寫得流暢，但不會滲透到紙張的另一面。它亦一定要保持墨水適當的黏性，即使筆已被使用上數小時或溫度已轉變。

7.5 新書寫方式：纖維頭筆

三十年前纖維頭筆才於市場上面世，它們以低黏度的墨水製造，令墨水流暢地流過筆管形成黏結（部份溶掉而致黏合）聚脂纖維的筆尖。如它們的液化及乾的特性是平衡的話，用這墨水的筆會寫得十分流暢及寫出不同粗幼的清潔及清楚的線條，根據筆尖的大小而已。
現在這些墨水是水作基本的染料配方，對小朋友都十分安全。加入如乙烯乙二醇可令免筆尖乾掉，延長筆的壽命。
而持久的記號筆就用酒精為基本的展色劑，它能寫在垂直面上，令記號不可被水清洗。筆尖大小不同，由極幼至用於招牌及海報粗筆尖。
墨水一般含有酸或含酒精基本染料，再少見些就加入含有無毒性碳氫化合物的油溶性染料。兩者都包含能溶於最先酒精的及後溶於碳氫化合物的樹脂。

螢光筆，較近代的發明，已被廣泛應用。它們含有不能印刷得好的螢光染料，因為反射性太高：它們在印刷機內反射了紙上的線，所以印出來是白色的。

另一種是白板記號筆或快乾可擦記號筆，只要用布擦便可，亦不會產生塵粉。

8. 新印刷墨水

在十九世紀末，花崗石三捲軸磨機面世－或用更硬的碧玉－磨軸能磨出更幼細的顏料漿糊。根據Arneudo，最幼細及最高質量的印刷顏料要磨上十至十二次。

手動印刷機被放棄使用後，圓筒平臺印刷機就是第一部可以手動地供應紙張的印刷機，期後他們更配備自助上紙印刷機，加快了生產及令使用印刷機來得更安全。不過這需要一種更快乾的墨水才可避免墨水由一張紙轉印到另一張上。

很多印刷用的墨水亦漸漸發展起來，以應付不同的壓印技術及不同種類的工作。好像自動上紙印刷機要用高黏稠度的墨水；而捲筒紙印刷機就要用低黏稠度的墨水。
效率低的礦物顏料被放棄使用有利於合成彩免顏料。舉例，無機礦物顏料已被有機金屬的顏料如含彩色色飽和度的銅鈦菁染料，生產更多相同的顏色，而且較輕及適合的用於多系列的展色劑。

這些研究及發展工作主要的目的從書寫墨水轉移了，主要集中在印刷墨水的發展及生產方式。

1913年後，由石油產品合成的聚合物抽取的新樹脂用作亮光漆及黏結劑。
以 novolac 合成樹脂的一種而成的展色劑比天然物料有更多一致的特色，
這會因來源及年歲的不同而呈多樣化。第二次世界大戰後，合成樹脂發展迅速，成為基本的印刷墨水。

Armando Maloberti墨水工廠的Armando Maloberti 說在 1930 年代 Orsenigo 家族的後裔 Camillo 是迫使法國有名的造墨者 Lorilleux-Le Franc 去開拓意大利市場的推動力， 他的貢獻是在米蘭 Via Benigno Crespi 建立了 Lorilleux 設施，直至 1970 年代搬往 Senago。
Lorilleux繼續在意大利發展，收購了Bettistini著名的公司Cometa S.p.A 。
(圖解74,76,77,78,85,87,89)

近期，Lorilleux與英國造墨商Coates在八十年代末合作成為同盟，Coates Lorilleux 合資公司之後版 Total Fina 收購， 它亦收購了 Colorama集團。 在最後世紀末Coates Lorilleux 再與一家日本公司 Dainippon 所 Sun Chemicals合拼。

8.1 高黏度墨水

高黏度的墨水，商業上稱為漿糊墨水，由我們這一代開始已一直被用於印刷中，他們仍然十分重要，因他們包括了凸版印刷墨水，平版印刷墨水及凹版印刷墨水。

墨水形成薄膜的部份留在紙上，它由幾種合成樹脂，而這合成樹脂能製成亮光漆及凝固及成層，凝著顏料。易揮發的成分會被紙張吸收及釋放得較慢。凸版印刷與平版印刷的墨水製法不同之處會幾方面：因為平版印刷有沾濕而令其墨水不會印刷到紙邊上；而他們的亮光漆不能含有可形成油性及水乳膠的成份。

多色印刷是用三種基本墨水顏色：黃，紫紅及藍綠色，他們能透過subtractive synthesis混合形成一系統的色彩。

明顯地，現代墨水是由多種不同的材料而成，當顏料，染料及用來做亮光漆的樹脂一旦選好，就要根據所需的墨水顏色及黏度而決定各材料的份量。分散劑的種類，潤濕劑，黏稠修正劑，塑化劑，吹風機，表面活化劑，抗微生物劑一定要加入的。

因為近代印刷機的高速，所需要的墨水要有一定的黏度，但只有少黏著力去預防如領料，即舉起及拉出紙張，這可能會扯破一些用便宜及薄弱材料的紙張。膠凝劑及流動學修正劑因此被採用，一是用作墨水成份，一是在印刷時加入的。

多分散亮光漆用來確保墨水在紙張會很快乾，當這些亮光漆打在紙張上，它們會分為兩部份：液體及黏結劑。以溶劑為基礎的液體透過毛細管滲入紙上的細孔；而含有硬樹脂的黏結劑或形成薄膜部份的墨水，令墨水很快變黏膜而成為結實的墨水，但又還成為未徹底地乾的墨層。因此我們有一種選擇性的滲透，令墨水快速地凝聚，在數小時內乾透而不致於模塊化，這會令印刷紙黏在一起。

卷筒紙給紙的印刷機用熱定形的墨水，最新印刷品運經一個發出紅外線的發熱體，而亮光漆及黏結劑會吸收熱力，通過蒸發而變乾。

8.2 低黏度或液化墨水

好像他們的漿糊類似之物，液化墨水同樣含有樹脂及可製造出理想的顏色的展色溶劑，他們包括照相輪轉凹版術墨水，用作雜誌及包裝紙的大型印刷，以及苯胺印刷術墨水，用作報紙，包裝，軟塑膠及金屬箔，兩者都有同樣的特點。最重要的是它們一家要基於易揮發的溶劑，所以它們能快蒸發及乾掉。結果，黏結劑是液體，只是較厚。

這兩種墨水的溶液：照相輪轉凹版術墨水用的二甲苯（由石油抽取的一種芳香的碳氫化物）及乙基醋酸鹽；苯胺印刷術墨水用的酒精及清水，一些不含水份的溶液能恢復原狀及循環再造。

顏料的特點與其他墨水一樣：耐光，溶液，油及脂抗性（後者對食物包裝用的墨水十分重要）。

其他重要的特點包括：幼細，軟化，展色劑的色散。照相輪轉凹版術墨水最常用的顏料是聯苯胺黃及花青染料藍。而黑色，基本的染料仍是燈黑。

而苯胺印刷術墨水溶解於酒精，定色料如合成丹寧常加入來改善黏度或預防出血如它被沾濕。

多年來，苯胺印刷術即以苯胺染料印刷：過程其實叫苯胺印刷。墨水通常是要印刷時才由印刷技工預備。這絕不複雜：印刷技工用十公斤酒精及溶解2公斤維多利亞藍，大力搖動後就是了。

熱風或紅外線（IR）會用作加快變乾及印刷品確保完成。這些墨水所用的樹脂一定要釋放出良好的溶液，否則墨水不能用於快的印刷機。重印亮光漆上的薄膜亦常用於已乾的印刷品上以作保護表面。

最要注意的是要確保乾墨膠卷有抗磨損性，這是依靠顏料上的黏結劑質量，或顏料的可濕性。

墨水的流動性，即底物與印刷機的接觸，及色分都是重要的特性，以確保墨水能應用得平均及持續。另一個重要的考慮是溶液是有毒性，所以一定要在蒸發後處理或循環再造，而不是棄於大自然。

8.3 絲網印刷術及雕刻油墨

絲網印刷術及雕版印刷都是現今是限制用於美術，雕版印刷是用於發行鈔票，股票等；而絲網印刷就用於禮品包裝及在不平滑的表面印刷等。
絲網印刷及雕版油墨是透過氧化及重合而變乾，即十分緩慢。印刷後四至五小時才可能處理印刷品，兩至三日才完全變乾。這些傳統墨水內的亮光漆是由變乾中的油（亞麻子油及木油等）及它們的衍生物（石版清漆，glycerophtalic樹脂），再加酚醛樹脂黏結劑及鉛，鈷類顏料及錳催干劑。

絲網印刷墨水最近發展到由photopolymerization風乾，這附有短暫曝露在校好波長的紫外線下。這可增加絲網印刷墨水的應用性，亦常被讚揚其顏色及高品質印刷品。

墨水層的厚度放在底物上絲印，估計要大於平版印刷十倍，即幾百個毫米。但有些情況－美術複製品，就要用上1/10 毫米。
絲網印刷墨水從前印刷不同的材料，如紙，咭紙，木，皮，布，金屬及硬及軟膠。
絲印又稱為合成絲印墨水，是由乙烯基或纖維素為基礎的溶液。這些墨水都乾得很快，幾分鐘內便會蒸發。

近期以硬環氧基樹脂為基礎的墨水發展成熟，令印刷品表面光澤及機械上強度。

8.4 特殊墨水

Luminescent ink 以特別的方式來反射光線，
它們衍生出它們必要的屬性－發出螢光或發磷光。

螢光顏料令印刷品更光亮，因為它亦會反射一些（看不見的）紫外光成分，當顏料不再被光線刺激而停止這效果。即使這刺激已消除，因為它們反射已聚集的光能量的關係，磷光顏料會繼續發冷光，即發出光，而展色劑不會妨礙這現象。
磷光顏料有一個頗大的結晶粒尺寸，所以技術上只能用於絲網印刷。相反，螢光有機顏料十分幼細，柔軟的粉末，可以用來製造書寫墨水（好像用於纖維頭筆及螢光筆），以及用平版印刷墨水來印刷彩色海報。

近代墨水的概述十分廣及複雜，這裡有遇水或水蒸氣便沈澱及黏附在紙上的濕潤型墨水及蒸氣型墨水，兩色墨水，臨摹墨水 copy ink 及用於支票或鈔票的 security ink，
影印機用的液體及狀調色劑，可被電子儀器識別的磁性墨水，不同顏色中的金屬墨水，還有彩虹色及珍珠墨水，快速印刷的液體噴墨墨水，慢印刷用的 waxy sublimation ink，以及香味墨水等。
明顯地這墨水有專利以作保護，而在配方中之技術上的複雜性又是非專家的人難以明白。（圖解103,104,105）

因此，混合物內的化學組合及其成份的特別功能都是我們所未知的，亦有必要提供墨水的歷史。

總結
總括這個研究，我想引用一個出自 Benedictine Novice Adso in Umberto Eco’ The Name of the Rose 典故， 因為它傳達了高貴的效用， 就是墨水可達致：
流傳知識及保留之今。
「一個個世紀過去，人們就像這些傳道士般看過野人闖入，劫掠大修道院，令王國陷入一遍火海，而至今他們形惜羊皮紙文稿，繼續閱讀，以口相傳到往後的世紀。」

Chronological bibliography

Alessio Piemontese, De secretis libri septem, Basle, 1557
Giovan Battista della Porta, Magiae naturalis libri viginti, 1567
Schwenter, Daniel, Delicia Physic-Mathematicae, Nuremberg, 1636
Marci von Kronland, Johannes Marcus, De proportione motus figurarum rectilinearum et circuli quadratura ex motu, 1648
Otto Tachenius, Hippocrates Chimicus, 1666
Moxon, Joseph, Mechanick Exercises on the Whole Art of Printing, London, 1683-84
Caneparius, Petrus Maria, De Atramentis cujusque Generis, London. 1660
Diderot and d' Alambert, Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, published from 1750 to 1770
Boyle, Robert, Some considerations touching the Usefulness of Experimental Natural Philosophy, Oxford, 1763
Lewis, William, Commercium philosophico-technicum, Oxford, 1763
Luckombe, Philip, The history and art of printing, London, J. Johnson, 1771
Hullmandell, Charles, Manual of lithography, London, 1832
Timperley, C.H. The printer' s manual, London, H. Johnson, 1838
Beckmann, History of Inventions, vol. I p106, vol. II p266, London, 1846
Figuier, Louis, Inventions anciennes et modernes, Paris, Hachette, 1865
Smith, William, A School Dictionary of Greek and Roman Antiquities, New York, 1873
Doyen, Camillo, Manuale di litografia, Hoepli, Milano,1895
Guarreschi, Icilio, Gli inchiostri da scrivere, Milano, 1915
Arneudo, Isidoro, Dizionario esegetico, tecnico-storico per le arti grafiche, vol. 3, Torino, 1917
Longo and Simonelli, Inchiostro, in Enciclopedia Italiana Treccani, vol. XVIII, 1933
Schedula diversarum artium by Theophilus Presbyter (XI-XII century) Theobold, Berlin, 1933
Davies, Hugh, Devices of the Early Printers 1457-1560, London, Grafton, 1935
Bargillat, Alain, Encres d' imprimerie et couleurs, in Enciclopedie francaise, vol. XVIII, Paris, 1940
Gallo, Alfonso, Il libro, Studium Urbis, Rome, 1942
Jennett, Sean, Pioneers of printing, London, Routledge, 1958
Febvre, Lucien, Martin, H.J., L' apparition du livre, Paris, Michel, 1958
C.H. Bloy, A history of printing inks, 1967
Berry, W. Turner, and Poole, H.E., Annals of printing, London, 1966
Italia, A. Pigmenti per inchiostri, Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Villa, A., Inchiostri e materiali per la stampa, Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Orsenigo, Camillo. Inchiostri da stampa, in Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Soave, Emilio, L' industria tipografica in Piemonte, Torino, Gribaudi, 1976
Vandier-Nicolas, Nicole. Art et sagesse en Chine, Presses Universitaires de France - PUF, 1985
Gusmano, Alessandro. Identificazione di stampe antiche e moderne, Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1990
Bechtel, Guy. Gutenberg, Paris, Librairie Arthème Fayard, 1992
Gusmano, Alessandro. Due secoli di litografia, Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1994

Benevello E., Gusmano A. Inchiostri per la stampa, in Grafica, vol.III, Arti Poligrafiche Europee, Milano,1995
Gusmano, Alessandro. Stampe d'arte e di pregio, Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1999
A. Bartl, C. Krekel, M. Lautenschlager, D. Oltrogge. Liber illuministarum, Stuttgart, Steiner, 2005
Gusmano, Alessandro. Moderne analisi scientifiche sulla B42, Proceedings of the Subiaco Conference, 2006

歷史和書目的概括

有關顏料和墨水的主要歷史條約如下

三至五世紀
Leyden Papyrus萊登莎草紙古代文獻 —這是從第三世紀以來現存最古老有關化學的原稿。
根據十九世紀化學家拜特洛，萊登莎草紙第五文獻更是最被重視的化學知識。
它載於三世紀在底比斯建立，內容主要是圍繞收集大量煉金術及化學作用的訣竅如鍍金、鍍銀種植、淨化金屬合金、染色等等，而顏料和墨水文化就是從這個時侯開始的。

The Papyrus Graecus Holmiensis
或稱斯德哥爾摩文獻是載於三世紀末或四世紀初，以希臘文寫成的埃及文獻。這存放於Kungliga Bibliotek 的文獻是最早被發現的文本， 亦是記載化學程序最舊的紀錄，
可見重要性是相當高。
不過這文本最初應該是以底比斯文寫成，於十九世紀時在墳墓被發現後才轉送到斯德哥爾摩。

斯德哥爾摩文獻主要是描繪傳統時代及中世紀這個過渡時期於埃及和地中海的專業化學知識，不過學者相信當中的做法比起文獻本身更加古老，而且更是世世代代留傳下來的。文本共有159種方法或化學程驟，但沒有一個獨有的次序(實際上只有155種方法，因其中4個是重覆的)，內容主要是圍繞合銀、寶石及布料的製造，其中大多是秘傳及有象徵意義，是製造或仿造金銀的好例子。

七世紀

塞維爾的埃斯多, Etymologiae 塞維爾為七世紀的埃斯多主教及迦太基州長的兒子。
他寫了最大開本的百科全書，收集了所有傳統的學習模式。
而在第十四本其中關於顏料、硅孔雀石(一種原始綴藍帶綠的銅矽酸鹽)
和紫色的部份，更加插由老蒲林尼描述的漆器等等。

八和九世紀

Lucca Manuscript 490 or Codex Lucensis 490 in the Biblioteca Capitolare Feliniana of Lucca是一本混雜手稿，其中有一部份的名題為 Compositiones ad tingenda，或《顏料的訣竅》。
中世紀最古舊的顏料紀錄是在八世紀發現的，其中包含了藝術家的用料方法及技術的常規，全都被視為重要的結合。
它除了介紹朱砂、鉛黃、鉛粉、銅綠和雌黃的處方外，還列出塗顏色於馬賽克玻璃製品和染色於皮革上的秘技。另外，金和銀墨水的做法、於人工石上塗色、皮革和布料的染色和鍍金製作，通通於書上亦有詳盡的介紹。
全書不但保存了各種各樣的方法作教學用途，而且記載了多條古代的條約如
Pythagoras’s Ars numeri， 這書深受希臘文化影響， 以半開化的拉丁文寫成，
主要是記載公元前4世紀至公元前1世紀時期的染色方法，文本更是獨一無二，相當珍貴。

十及十一世紀

Mappae Clavicula，
是十世紀拉丁著作，收集三百個製造工藝的技術方法。
歷史最悠舊的一篇是介乎八世紀後期和九世紀初，主要是講述顏料的製作及金屬轉化，而大多數都是從Compositiones ad Tingenda 複製， 所有顏料都是由天然造成，不過當中也有包含染料技術。
雖然有部份於Mappae Clavicula 的內容於四世紀 Leyden or Stockholm papyri 中已有記載，但這文本把資料分類得井井有條，容易表達出各國文化的影響力如希臘、(Dioscorides) 古羅馬 (Pliny the Elder)、 東羅馬帝國、 阿拉伯及英國，其他手抄本則於Lucca Manuscript中繼續著載。

De coloribus et artibus romanorum by Heraclius or Eraclius 是一本講述染料、顏料及工藝的歷史書籍。第二部份標題為 『以新鮮的果汁作顏料』，提供製作墨水的詳細說明。
序言寫出藝術於古羅馬失傳，作者認為應將技術收集於其書內。
Heraclius’s文本分為三部份，頭兩部份於八世紀以拉丁六步格詩寫作，第三部份以散文於十二或十三世紀寫成，其中有十六篇於十一世紀寫成的被發現於德國。Heraclius可能是一位居於意大利東北部威尼斯的僧侶。
威尼斯載有大量顏料的製造方法(紅色於常春藤，綠色於加工的植物，黃色和金色於雌黃礦)大都是無價的，它讓我們知道中世紀工匠製造、創作及塗顏色的技術，於文學藝術上有重要意義。

十一和十二世紀

Theophilus Presbyter。
他不但是一位頭腦清晰的憎侶，也是一位工匠，亦是一位寫作家。他的寫作比起前人更完整及有條理，除了反映羅馬式藝術文化的奢華外，還對中世紀的化學史有更深入的了解。
L’Escalopier’s
譯本將正文分為三本書，第一本只探討顏料，包括鉛粉、銅綠，鉛丹的製作方法。另外，他教導讀者怎樣用膠水固定顏料，更首先推薦使用亞麻籽油作繪畫之用。

十三世紀

Petrus de Sancto Audemaro or Pierre de St. Omer 是De Coloribus Faciendis的作者，他是法國北部的一位僧侶。全書除了探究如何將顏料上書，如利用樹膠或蛋白外，還包括使用顏料、墨水及鍍金。顏色研究包括從銅製品和植物中取綠和藍，從鉛中取白，從煤中取黑，而紅色卻是人工化的，用鉛丹造成，黃色就是用番紅花，多數用於漆器上。

十四世紀

De Arte Illuminandi。
從標題亦可知道這篇是關於啟發思考，
為十四世紀後期一位意大利人的著作，於1872年在那不勒斯被發現，內容主要是圍繞筆者的個人方法及意見。

十五世紀

Il Libro dell'Arte o Trattato della Pittura - 工匠手冊 - by Cennino Cennini da Colle Valdelsa, 於 1821 年首度在 Giuseppe Tambroni 出版。
Cennini 經歷十四世紀後期及十五世紀初, 其著作主要是關於十四世紀末的顏料研究。
Tambroni條約有多個譯本，Carlo and Gaetano Milanesi更於1859年進行改編。

Jan van Eyck (1386-1440)。 雖然在十二世紀初, Theophilus
已經在顏料中加入亞麻籽油, 但Van Eyck 在油畫方面也有很大貢獻。
早於Van Eyck 之前, 畫家都是用未加工的亞麻籽油, 由於它需要一段時間才能乾透,
所以都不受畫家們歡迎的。

Bolognese Manuscript or Segreti per colori
”顏色的秘密” 原稿現存於博羅尼亞大學的圖書館內,
這本十五世紀的書除了講述當時意大利的化學理論外, 還解釋靛藍染料的用途。
全書分為八個章節，頭兩節研究藍色的種類, 如天青石色和佛青色, 以及其製造方法。
第三章形容怎樣用果汁製造藍色外，還講述利用大青製造靛藍染料。第四章主要介紹製造銅綠的過程。
第五章寫出製造漆器的方法，而及後的章節是描述馬賽克金色及紫色, 再加入水銀、錫(威尼斯或羅馬)、硫等。
第七章寫出朱砂加入水銀和硫, 最後一章則寫出各種各樣原料的染色。

十六世紀

十六世紀是油畫最流行的時期，而第一條關於藝術的條約當時亦於意大利簽訂。由於美國和西印度群島貿易路線的發展，洋紅和靛藍染料漸漸開始引入，開拓了顏料及染色工業的發展。

當所有用於書本印刷、寫作及染色的顏料都是在威尼斯製造時，她亦逐漸成為製造及淨化顏料的中心地帶，所以當時最好的靛藍染料是由印度和埃及經威尼斯輸入歐洲的。

1565年，Schurer將威尼斯開拓成交易鈷製的深藍色顏料中心。
由於鉛粉或稱為鉛碳酸鹽於威尼斯出產，所以亦稱之為『白色威尼斯』。
除了顏料方面，威尼斯也生產大量用於染色及油漆化學如明礬和松節油，
因此亦有威尼斯松節油之稱。另外，威尼斯在製造上釉術、鑲嵌工藝及玻璃器皿技術亦譽負勝名。

威尼斯的染色工藝: Dyeing in Venice: *“Libro di tintoria intitolato Plicto, che insegna a tenger panni, tele, bombasi, & sede, si per l'Arte maggiore come per la comune. Nuovamente stampato e ricorretto*, in Venetia, appresso Lelio Bariletto, 1565 (1540). The Plichto
或稱為染色工 藝, 是一本講解所有關於毛織品、 亞麻布、 棉紗、
絲綢之類染色的書，這些產品都是在威尼斯 1565 年 (1540) Lelio Bariletto
印染工廠中出產的大製作, 或是一些新翻輯作品。雖然沒有於標題中指出,
但其實是一本令人驚歎, 能寫出染色秘技的書, 還可說是一條顏料化學的條約。
這通通都是威尼斯工匠 Giovanventura Rossetti 的工勞,
而”秘密”一書亦是由他寫的。
Notandissimi secreti dell'arte profumatoria, 或稱為香水製造者的秘密 (Venice, Francesco Rampazzetto, 1555).
The Plichto 主要分為四部份，當中亦仔細地說明那225種染布或其他材料的方法。

I Secreti del Reverendo Donno Alessio Piemontese.
—為十六世紀多才多藝的作家
Girolamo Ruscelli 的著作 (筆名為Alessio Piemontese，拉丁語為Alexius Pedemontanus)，“秘密”被寫成多個版本及不同的譯本。
Ruscelli可能是個醫師，自然科學的愛好者或煉金術士。他多年來周遊列國，收集大多的製作方法、準則及步驟。另外，他亦愛深入研究，從多種礦物質中抽取化學物，或仿製黑檀、媒染劑或繪畫金屬的方法，研究墨水作寫作或印刷，生產具腐蝕的昇華產物(汞氯化物)，辰砂等等。

Théodore Turquet de Mayerne (1573-1655).
瑞士出生，於蒙貝利耶、巴黎，及後到德國和意大利受教育。他是Paracelsian理論的追隨者，贊同採用化學治療法，也是法國的Henri IV、James I和Charles I的醫師。在英國居住時，Mayerne不僅對繪畫產生興趣，亦廣泛研究物料，而且還從著名人像雕塑家朋友Van Dyke中學到寫成關於顏料條約給畫家。

十七世紀

De arte vitraria 或 The Art of Glass by Antonio Neri. Antonio Neri是佛羅倫斯的化學家及神職人員，由於他周遊意大利及荷蘭，所寫的著作都被認為是十七世紀最重要的應用化學，尤其是第十七本關於顏料的歷史，
其中說到『必須要讓畫家能在漆器上塗上燦爛金黃的花朵，或其他翠綠悅目各種各樣的植物。』

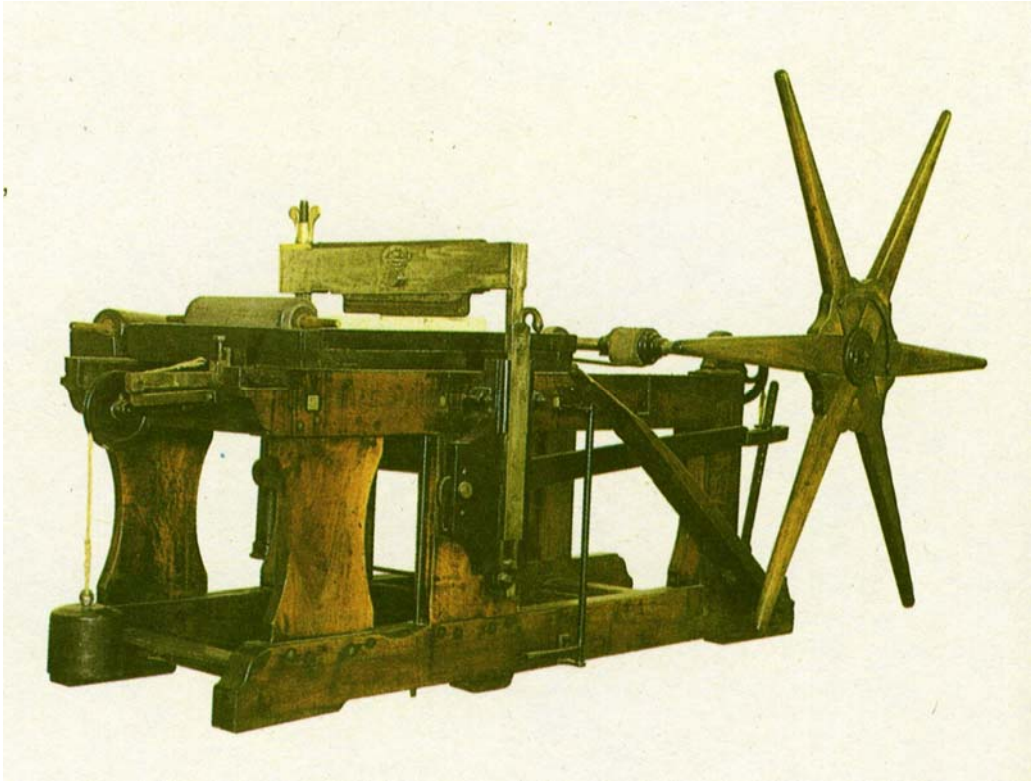
Ricette per ogni sorta di colore
(每種顏料的製作法)。這本存放於帕度亞大學的17世紀手抄本，主要寫出當時製造大多數顏料的技術。

十八世紀

若將十八世紀所有關於顏料，墨水和塗料的發展列出，是一件困難的事，
但當中最值得一提就是印刷技術、新顏料及染色技術包括透過化學研究出來的普魯士藍色，馬賽克式金色及綠色。

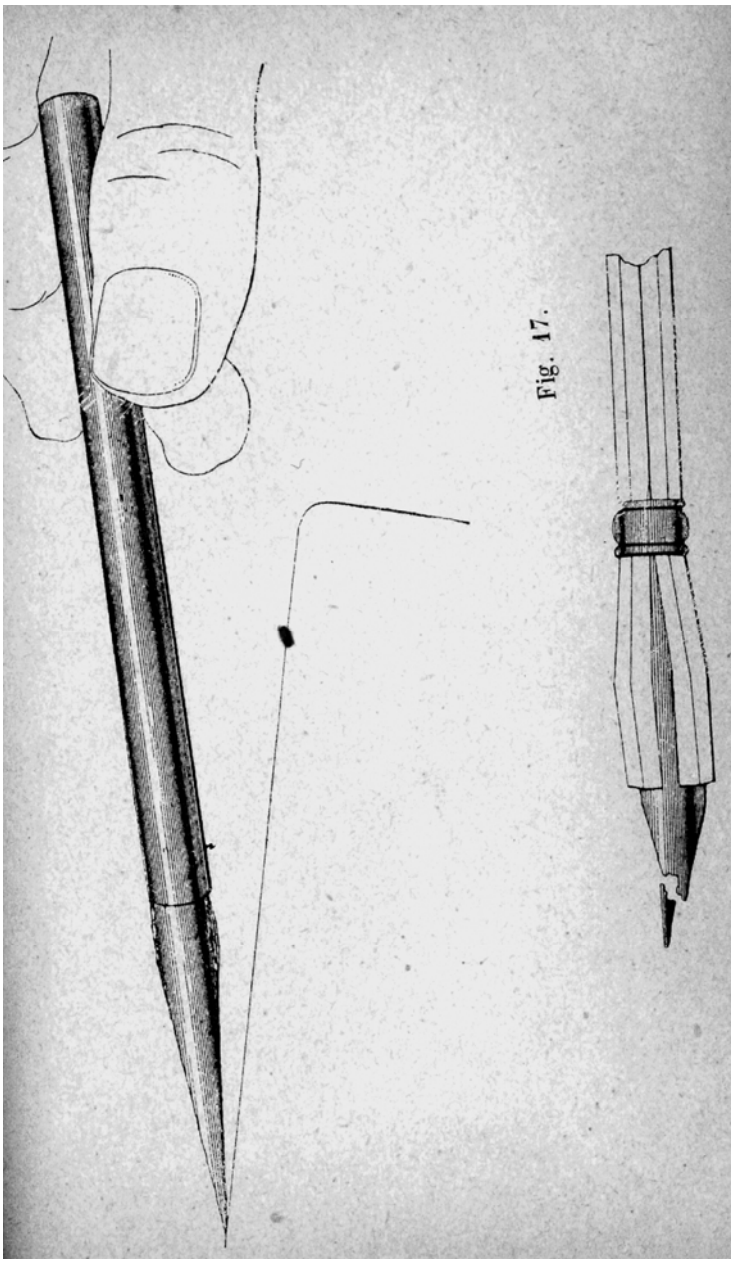
十九世紀

基於化學工業的急促發展，新顏料及染色技術亦相輔相成，出版行業亦愈趨成熟。



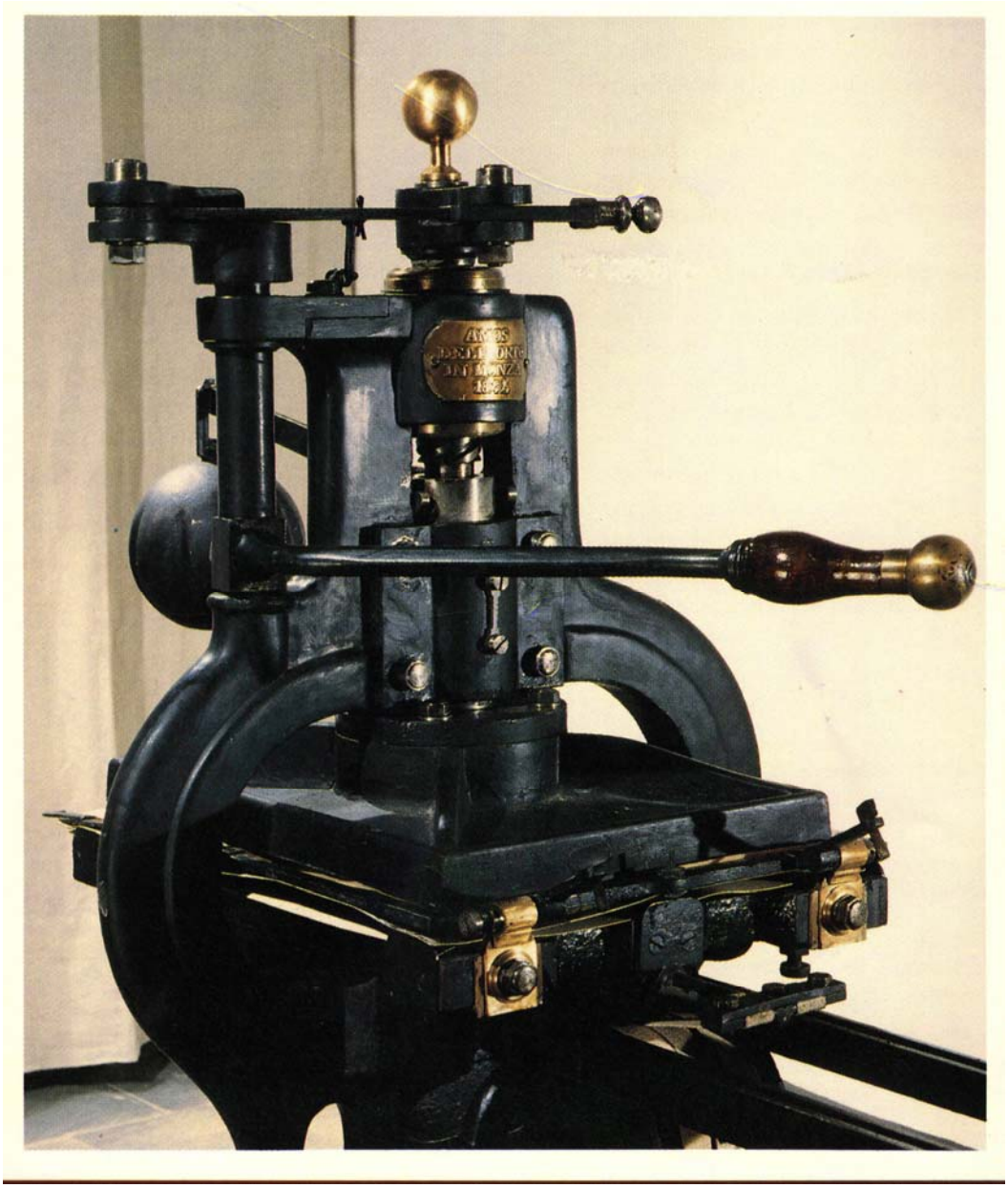
56

Torchio litografico a stella in ripresa longitudinale
Longitudinal lithographic press with star-shaped handle
附有星形手柄，縱的平版印刷機



57

Matite litografiche con portamatite
Lithographic pens with holder
平版印刷的附有支托物的筆



58

Torchio tipografico ottocentesco di fabbricazione Amos Dell'Orto, 1824
(già del Museo della Stampa dell'ing. E. Saroglia)
19th-century printing press manufactured by the company Amos Dell'Orto, 1824
(formerly the property of Eng. E. Saroglia's Museum of Printing)
19世紀由Amos Dell'Orto公司生產的印刷機，
1824（前身是Eng. E. Saroglia博物館的印刷品）



59

Pubblicità Kast & Ehinger di stile liberty, 1880
Art-Nouveau advertisement of Kast & Ehinger, 1880
Kast & Ehinger 的新藝術運動廣告，1880



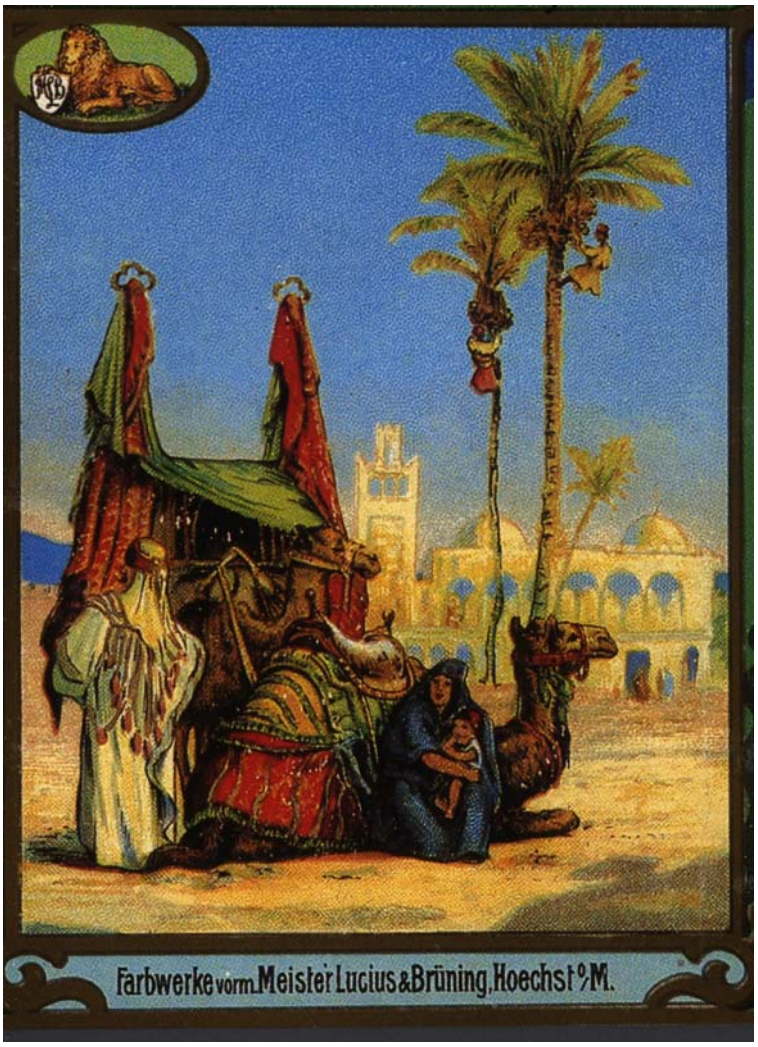
60

Pubblicità della nota fabbrica Lorilleux, 1884
Advertising poster of the famous printing house “Lorilleux”, 1884
著名印刷公司Lorilleux的廣告海報，1884



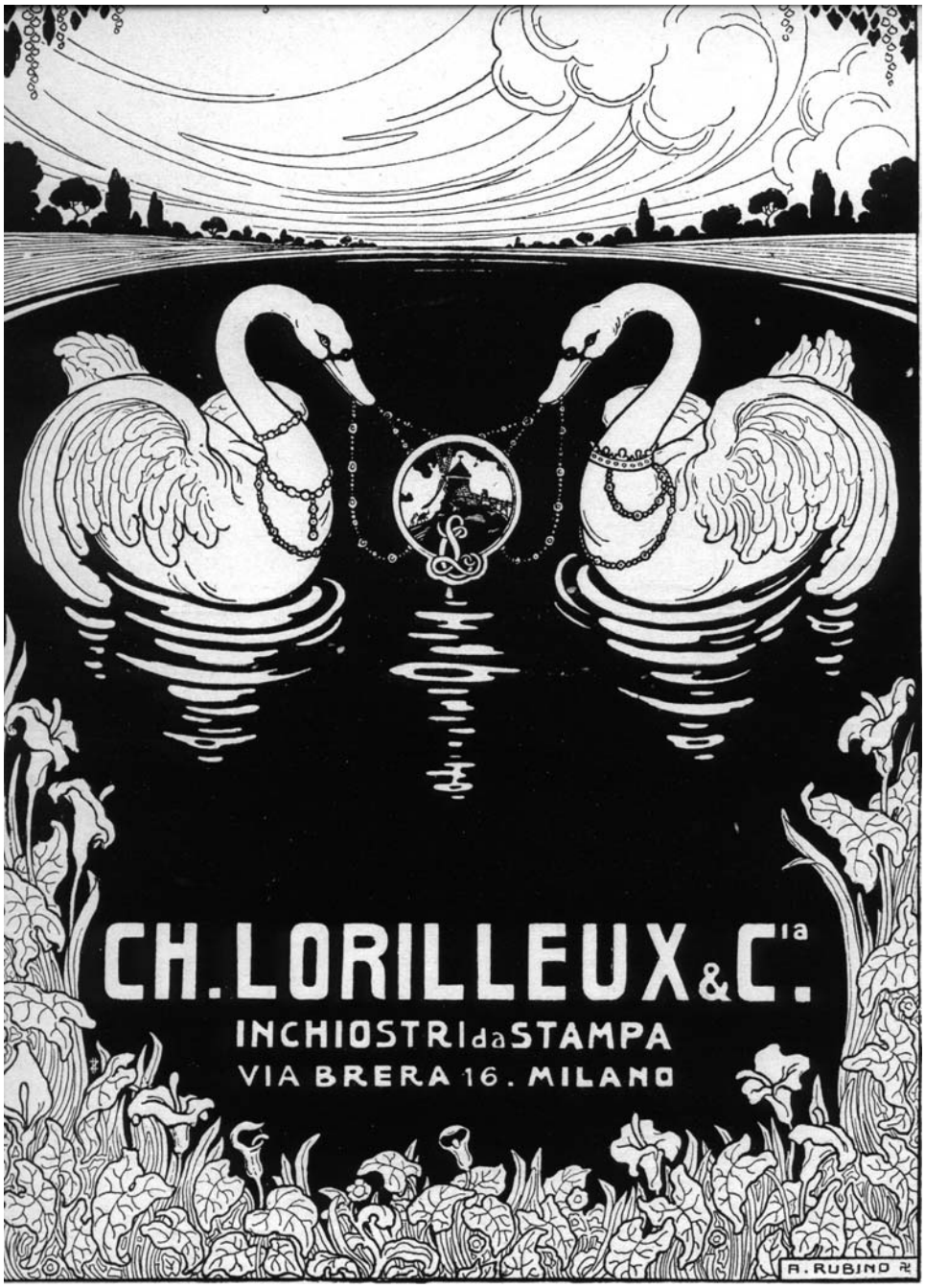
61

Etichetta, assai fantasiosa, del colorante magenta 1
A fanciful label of the “Magenta 1” dyestuff
一個奇異的標籤 “洋紅色1”染料



62

Farbwerke Meister Lucius & Bruning, Hoechst
Farbwerke Meister Lucius & Bruning, Hoechst, Germany
德國 Farbwerke Meister Lucius & Bruning, Hoechst



63

Manifesto dei primi del Novecento, di Antonio Rubino, per Lorilleux
Antonio Rubino, early 20th-century poster for Lorilleux
在20世紀早期為 Lorilleux 做海報的 Antonio Rubino



64

Inchiostri della fabbrica Diletti di Brisighella,
1919, Borrani, Firenze
“Diletti” inks, Brisighella, Italy,
1919, Borrani, Florence
意大利布里西蓋拉” 歡欣” 墨水 - 1919，Borrani 佛羅倫斯



65

Scatola di pennini metallici tedeschi del primo novecento Heinze & Blanckertz
Box with “Heinze & Blanckertz” metal nibs, Germany, early 20th century
20世紀早期德國有金屬筆尖 Heinze & Blanckertz 盒子



66

Calamaio liberty siglato WMF (1901)
Art-Nouveau inkstand with the acronym WMF, 1901
首字母縮略字WMF的新藝術運動墨水瓶架，1901



67

Curiosa etichetta della ditta Cassella di Francoforte
A curious label of the company “Cassella”, Frankfurt
法蘭克福一間公司 Cassella 一個奇怪的標籤



68

Scatole di pennini inglesi e tedeschi degli anni ‘30
English and German boxes with metal nibs, 1930’s
1930 年代英國及德國的金屬筆尖及盒



69

Cliché di zinco (fotografato specularmente) del primo Novecento per pubblicità di un inchiostro copiativo
Early 20th-century zinc cliché (mirrored) for the advertisement of a copying ink
20 世紀早期用作廣告抄本墨水的鋅板材 （反射）



70

Cliché di zinco (fotografato specularmente) del primo Novecento per pubblicità di un inchiostro per stilografiche
Early 20th-century zinc cliché (mirrored) for the advertisement of a fountain pen ink
20 世紀早期用作廣告用的自來墨水筆的鋅板材 （反射）



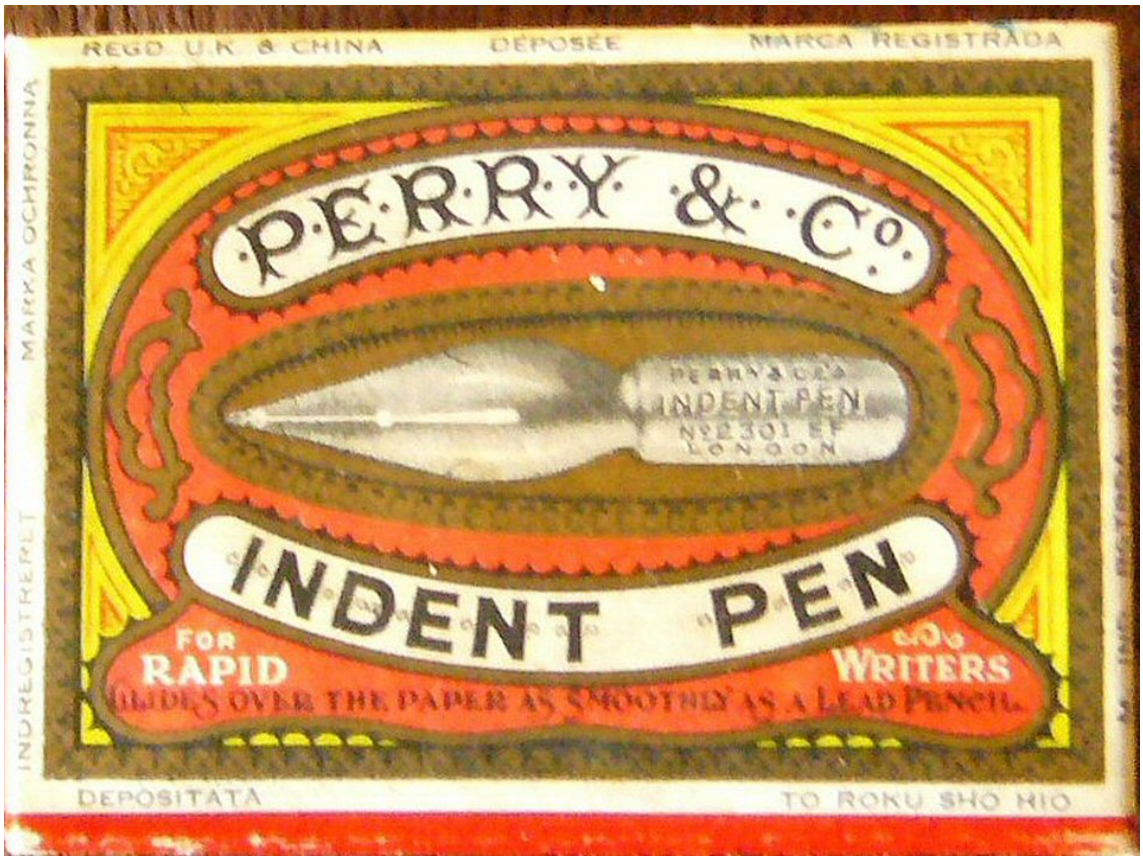
71

Cliché di zinco (fotografato specularmente) del primo Novecento per pubblicità di un inchiostro per timbri
Early 20th-century zinc cliché (mirrored) for the advertisement of a stamp pad ink
20 世紀早期用作廣告用的印臺墨水的鋅板材 （反射）



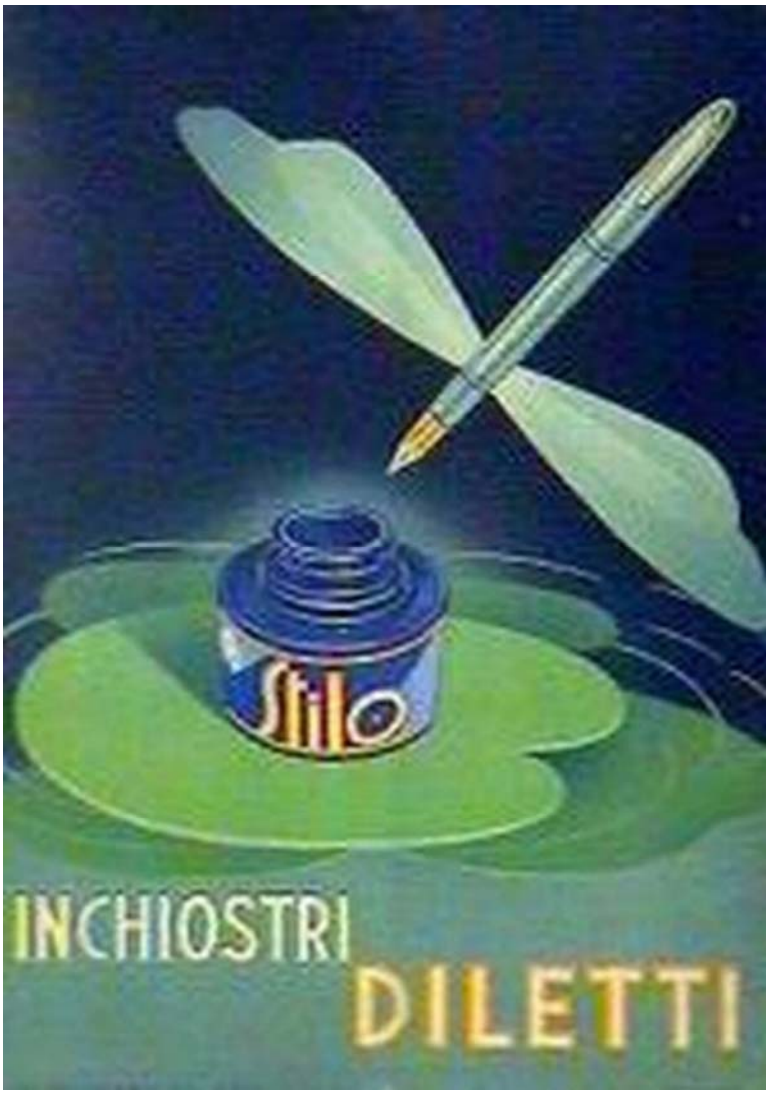
72

Pubblicità del Soluble violet della
Farbwerke Meister Hoechst con
etichetta orientaleggiante
Advertisement of the “Soluble Violet” dyestuff manufactured
by the company “Farbwerke Meister”, Hoechst, Germany, with an
Oriental-style label
德國赫司特 Farbwerke Meister 公司生產的「可溶性紫色」的廣告用上東方色彩綽號



73

Pennini inglesi Perry anni ’30, “for rapid writers”
“Perry” nibs, England, 1930’s, “for rapid writers”
1930 年代英國為書寫快的人而設的「柏利」鋼筆尖



74

Stilo, inchiostro della fabbrica Diletti di Brisighella, 1929
“Stilo” ink manufactured by “Diletti”, Brisighella, Italy, 1929
意大利布里西蓋拉「歡欣」公司出產的「針形樣式」墨水



75

Etichetta anonima, da “personalizzare”,
di inchiostri con amanuense orientale in primo piano
Nameless label for inks to be personalised with the manufacturer’s name and address,
showing an oriental copyist in foreground
無名標籤墨水被工廠名字或地址命名，顯示出模仿者重要的地位



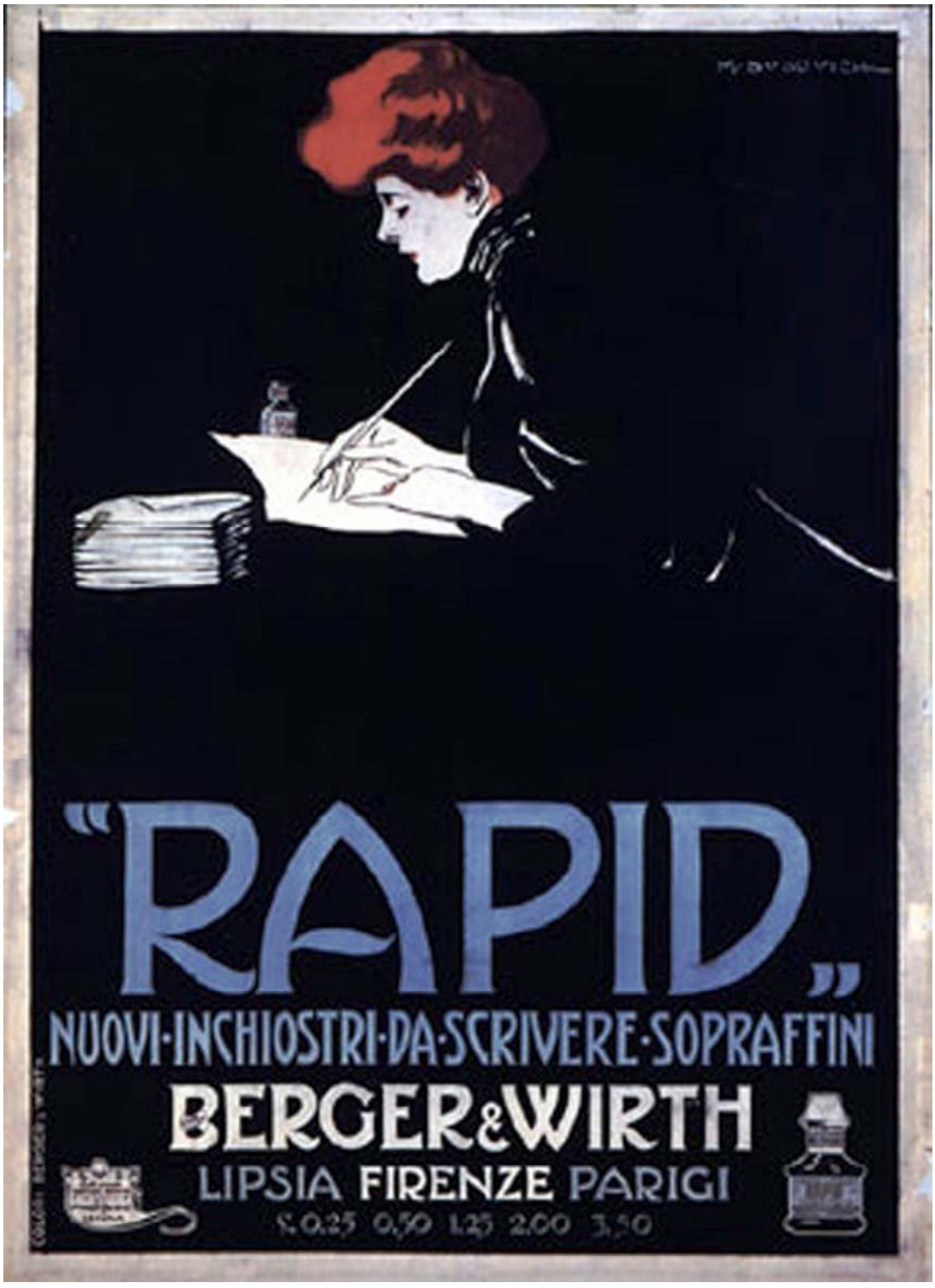
76

Offset inks, di illustratore anonimo
(forse Depero), ditta Sadolin e Holmblad
“Offset inks” label, author unknown
(possibly Depero), Sadolin and Holmblad
平版印刷墨水標籤，無名氏 （很可能是Depero）Sadolin 與 Holmblad



77

Combinazione ed armonia di colori, libretto tecnico del 1919 per tipografi
Combinazione ed armonia di colori (Combination and Harmony of Colours), technical manual for printers, 1919
（顏色的組合及和諧）1919 年印刷工的手動技術



78

Marcello Dudovich, Rapid, nuovi inchiostri da scrivere sopraffini, Berger e Wirth, Firenze
Marcello Dudovich, *Rapid*, *the newest top-class writing inks*, Berger e Wirth, Florence
佛羅倫斯 Berger e Wirth 的Marcello Dudovich，快速，最新頂級書寫墨水



79

Colorante “Prima Roseine” della ditta
Cassella di Francoforte, con etichetta orientaleggiante
“Prima Roseine” dyestuff manufactured by the company “Cassella”, Frankfurt,
with an Oriental-style label
由法蘭克福Cassella公司生產的「Prima Roseine」染料用上東方色彩標籤



80

Curioso pennino denominato “penna reale”,
che porta inciso lo stemma sabaudo, 1908
An odd nib named “Penna Reale” (Royal Pen)
with an engraving of the Savoy coat of arms
叫 Penna Reale （皇室筆） 舊鋼筆尖附有一層皺葉甘藍的筆桿



81

Pennini per tiralinee anni '40
Drawing pen nibs, 1940’s
1940 年代繪畫用的筆尖



82

Raccolta di pennini metallici di varie marche, anni ‘50
A collection of metal nibs of different manufacturers, 1950’s
1950 年代不同生產商的金屬筆尖系列



83

Colorante Orange della fabbrica Hoeschst, venduto a La Paz
“Orange” dyestuff manufactured by the company “Hoeschst” on sale in La Paz, Bolivia
由玻利維亞共和國拉巴斯 Hoeschst 公司生產的橙色染料



84

Cuscinetto per timbri “Patriottico” anni ‘30
Stamp pad “Patriottico”, 1930’s
1930 年代圖章印色盒 Patriottico



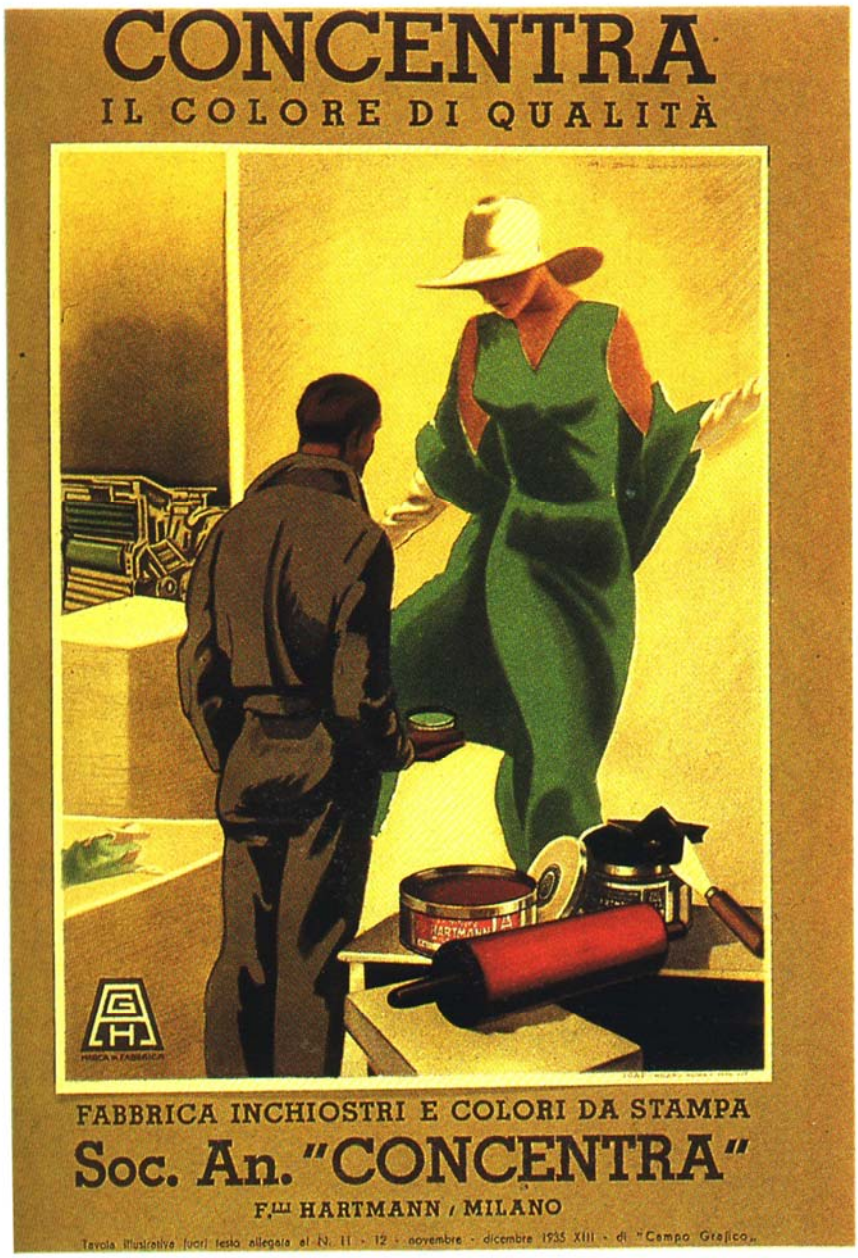
85

Inchiostri Serie Impero, Concentra, Milano, 1936
Inks of the “Impero” series, Concentra, Milan, 1936
1936 年米蘭 Concentra， Impero 系列墨水



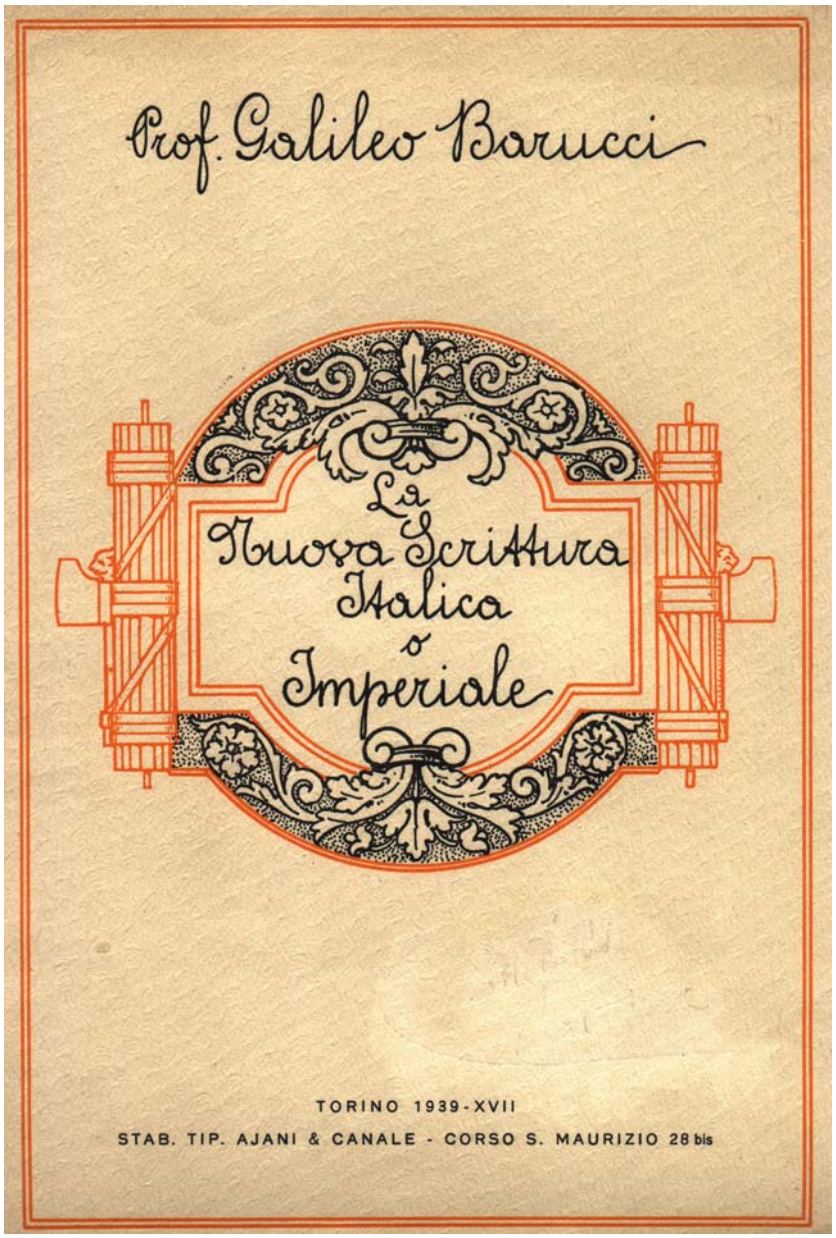
86

Pennini “Nazionali” Presbitero
“Nazionali” nibs, Presbitero
Presbitero，Nazionali 鋼筆尖



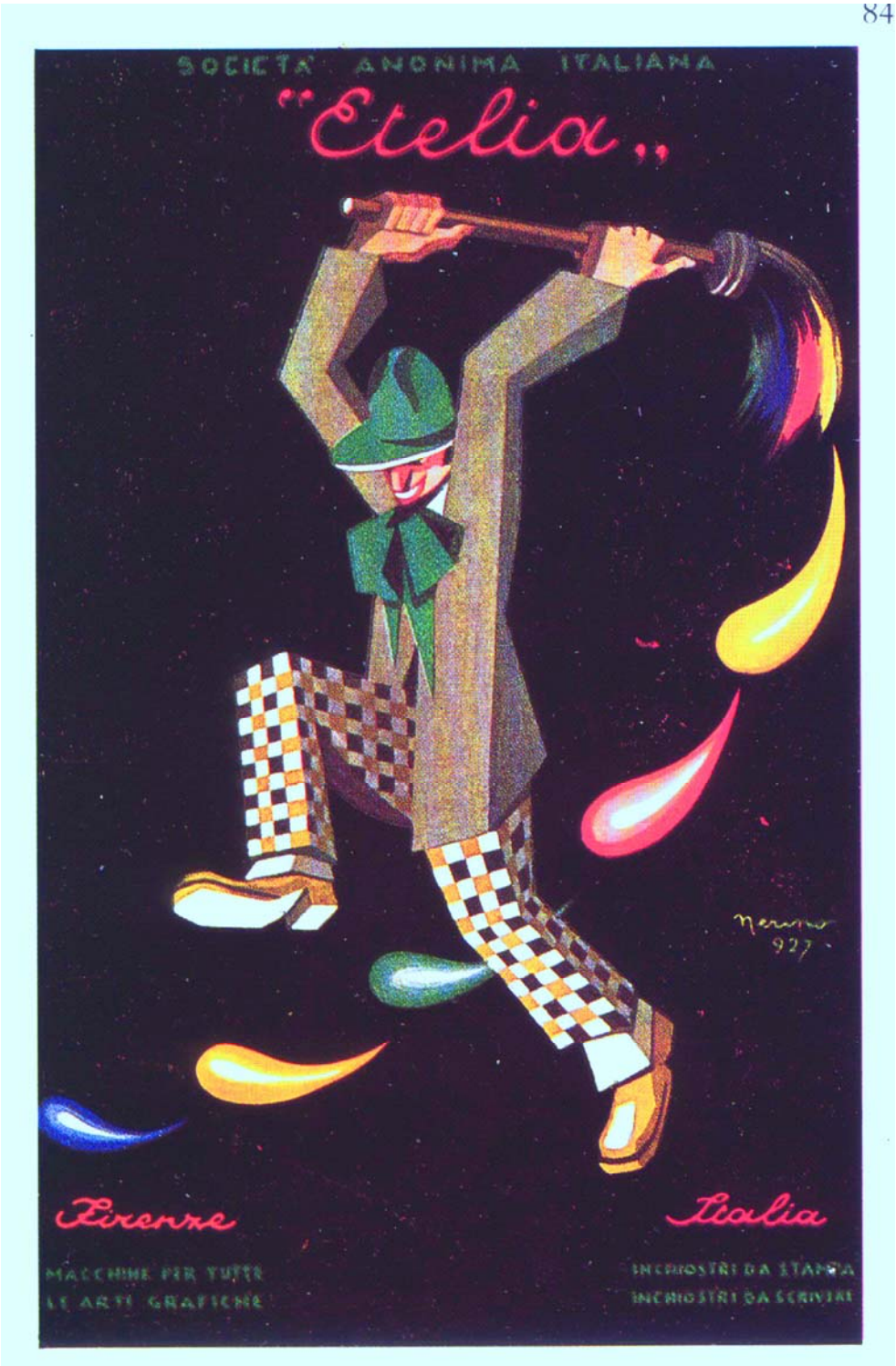
87

Inchiostri e colori della soc. an. Concentra, Hartmann, Milano
Inks and colours manufactured by “Concentra”, Hartmann, Milan
米蘭 Hartmann 的 Concentra 生產墨水及顏色



88

Scrittura “Imperiale”, da un manuale di calligrafia del 1939
“Imperiale” calligraphy style from a calligraphy handbook, 1939
來自 1939 年書法手冊的 Imperiale 書法風格



89

Inchiostri e colori Etelia, Firenze, 1927
Inks and colours manufactured by “Etelia”, Florence, 1927
佛羅倫斯 Etelia 生產的墨水及顏色



90

Inchiostro Minerva, blu-nero, Casale Monferrato
“Minerva” black-blue ink, Casale Monferrato, Italy
意大利 Casale Monferrato 的 Minerva 藍黑色墨水



91

Inchiostro stilografico blu-nero Mercurius
della torinese Gnocchi
“Mercurius” black-blue fountain pen ink manufactured by Gnocchi, Turin
都靈 Gnocchi 生產的 Mercurius 黑藍色自來墨水筆



92

Inchiostro stilografico G.M. Lampo blue, Firenze, anni ‘40
“Lampo” blue fountain pen ink, Florence, 1940’s
1940 年佛羅倫斯生產的 Lampo 藍色自來墨水筆



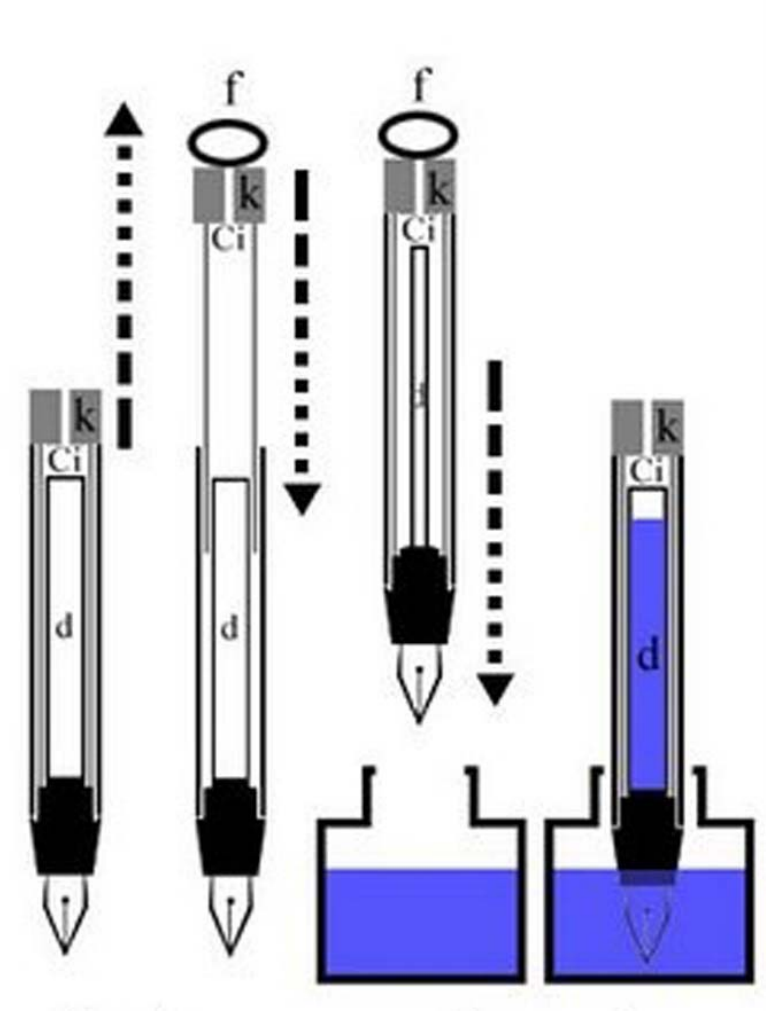
93

Manifesto anonimo del 1953 per la penna Ancora
Advertising poster of the “Ancora” pen, 1953
1953 年 Ancora 筆的廣告海報



94

Inchiostro blu-nero a base tannica della ditta Gnocchi
Tannic blue-black ink manufactured by “Gnocchi”
Gnocchi 生產的單寧藍黑色



95

Sistema carica per penna stilografica
Fountain pen refilling system
自來墨水筆加墨系統



96

La mitica stilografica “Aurora 88”, anni ‘50
The legendary fountain pen “Aurora 88”, 1950’s
1950 年代著名的自來墨水筆 Aurora 88



97

Boccette di inchiostri stilografici degli anni ’60
Fountain pen ink bottles, 1960’s
1960 年代自來墨水筆墨水瓶



98

La notissima penna per disegno tecnico Rotring
The famous “Rotring” pen for technical drawing
著名的技術性繪畫用的 Rotring 筆



99

Serie di boccette di inchiostri di china colorati. Pelikan, Anni ’60
China drawing ink bottles, “Pelikan”, 1960’s
1960 年代中國繪畫墨水瓶 Pelikan



100

Penne a sfera Sferon della Fila
“Sferon” ball pens manufactured by “Fila”
Fila 生產的 Sferon 圓珠筆



101

Penne a sfera senza refill Stiletta
“Stiletta”, refill-less ball point pens
Stiletta 少替換筆芯圓珠筆



102

Refill per penne gel ed inchiostri della Reinol (Borgaro Torinese)
Gel pen refills and inks manufactured by “Reinol”, Borgaro Torinese, Italy
意大利 Borgaro Torinese, 雷諾生產的中性筆筆芯及墨水



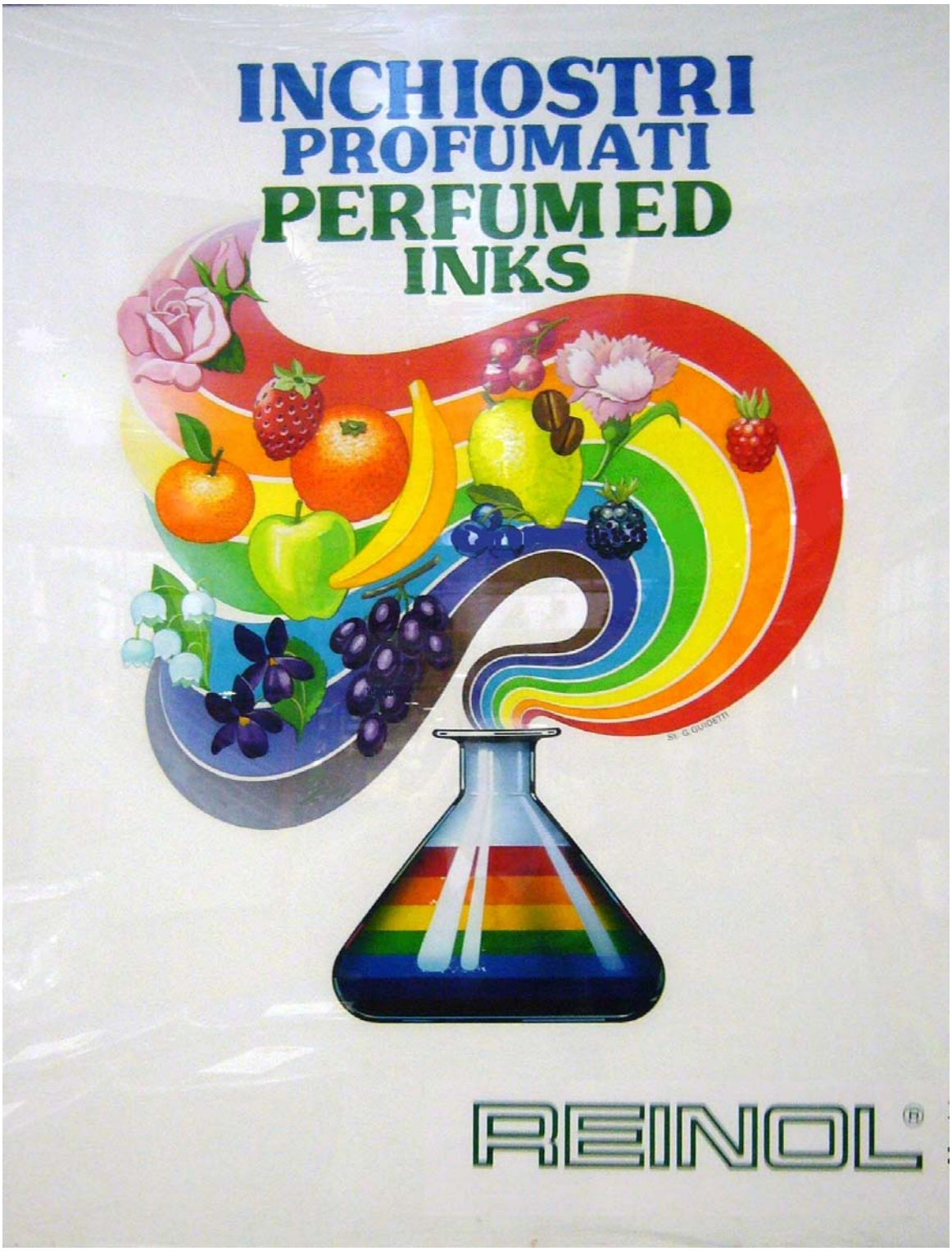
103

Pubblicità del Colorificio Italiano anni '70
Advertisement of the “Colorificio Italiano”, 1970’s
1970 年代 Colorificio Italiano 的廣告



104

Manifesto per la ICI del noto grafico Armando Testa
Advertising poster for “ICI” by the famous Italian art designer Armando Testa
由意大利名設計師 Armando Testa 設計的 ICI 廣告海佈



105

"Inchiostri profumati" della Reinol (Borgaro Torinese)
Advertising poster of the scented inks manufactured by "Reinol", Borgaro Torinese, Italy
意大利 Borgaro Torinese ， 雷諾生產有氣味墨水廣告海佈

Table of Contents

Introduction

1. General
    1.1 Ancient Chinese ink making
    1.2 The spread of ink in the ancient world

2. Documentation of ancient inks

3. Iron gall inks

4. Printing Inks
    4.1 Modern analyses of Gutenberg's ink
    4.2 Composition of Gutenberg's inks

5. Renaissance, seventeenth century and eighteenth century inks

6. Lithographic ink

7. Advances in chemistry
    7.1 Nineteenth century ink-making
    7.2 A brief digression on metal pens and nibs
    7.3 New writing implements
    7.4 The ballpoint pen: revolution of the spheres
    7.5 A new way of writing: fiber tip pens

8. New printing inks
    8.1 High-viscosity inks
    8.2 Low-viscosity or "liquid" inks
    8.3 Screen printing and engraving inks

8.4 Specialty inks

Conclusion

Chronological bibliography

Historical and bibliographical summary

…voice hath not utter'd,
Nor ink hath written, nor in fantasy
Was e'er conceived.
Dante, Paradiso Canto 19, 8-10

Introduction

Writing – which includes all types of grapheme, ideogram, pictogram or painted symbol – has produced documents that make up the historical, spiritual and scientific heritage of mankind.
The development of better and better inks has enabled writing to become history's major method of communication.
For many centuries, *graphemes* (meaning any kind of graphic symbol) were inscribed in stone and on tablets of clay or other materials; later, they were written using appropriate optical contrast media – inks – on substrates produced from plants such as papyrus, bamboo and the like, or of animal origin, like the various types of parchment and vellum. Over the last ten centuries or so, that complex vegetal and mineral system we know as paper has been far and away the most common material for writing.
The main properties that the makers of writing inks have striven to achieve over many thousands of years include color, flowability, adhesion and penetrability into the substrate, dryability and fastness or durability; in addition, inks must be odorless and nontoxic, and must not corrode the materials they are applied to.

From the mid-fifteenth century and the invention of movable type, the printing industry (though it existed in embryonic form even earlier) has spurred the development of new ink formulations, and the growth of "ink-based" communication has been exponential.
The historic and technological evolution of inks is something the public at large knows very little about: though inks have documented everything, precious few publications have attempted to describe their origins and their history for a general audience. Even this review can lay no claim to covering all of the studies and investigations that have been devoted to the topic, which because of their unavoidably technical nature are difficult for the non-specialist to understand.

1. General

Archeology shows that writing began with inscriptions scratched into the surface of stone, clay or wax tablets, and bark. Obviously, these forms of expression did not require “optical contrast” media, because the fact that they were inscribed ensured a clear contrast between the signs – the graphics – to be read – and the surface they were cut into.
With the introduction of new materials such as papyrus, parchment and, later, paper, that could not be inscribed, writing became a question of depositing contrast materials on the surface using brushes, reeds, pens and similar means.
Ink, the generic term for these contrast materials, comes from the Greek *enckauston*, meaning *burnt, cooked*, perhaps alluding to lampblack, the main source of black pigments in ancient times, which was produced by burning resinous woods and vegetable and animal waste in metal recipients over which terracotta (and later metal) cones were suspended. Smoke was collected in these cones, so that soot - consisting primarily of carbon – was deposited on their inner surfaces in the form of powdery particles of varying fineness.
Writing inks are thus preparations, generally liquid, which make it possible to apply markings to paper or other suitable materials that show good optical contrast with the substrate because they absorb more light than it does, and are thus darker – black, brown or some other color – and readily legible.

The solid components of inks (and of paints and lacquers) are called *pigments*: particles or grains whose composition remains unchanged during the writing or printing process, and even after drying. In ancient times, pigments were produced by grinding minerals and native earths; blue from lapis lazuli, red from cinnabar, yellow from realgar, green from malachite, and various tones of brown from earths such as Siena – or Sienna, as the pigment is often known – and other naturally occurring soils and clays (Figures 1,2,3,4,5).
The fluid that holds the pigment in suspension in the ink is called the *vehicle* or *binder*: the vehicle’s function is to transfer the pigment from the writing implement or forme – as the typeset page ready for printing is called – to the paper, and then to bind the pigment to the paper.

Dyes are natural or synthetic substances that are dissolved in the vehicle to produce colored inks of varying hue and saturation. The major types, which can be mixed to yield an enormous range of colors, are red-orange, blue and yellow dyes.

Important water-soluble red-orange vegetable dyes include *alizarin*, as well as *purpurin*, both contained in the roots of the madder plant (*Rubia tinctorum*), a herbaceous perennial (Figures 6,7,8). In Asia, the use of madder root as a dyestuff dates back to extremely ancient times, while the Egyptians used it to dye fabrics at least as early as 1600 BC.
To produce the dye, the madder roots are dried and ground into powder, which will keep for several years.
Another dye in the red-orange group, *heamatein,* is extracted from a leguminous tree, the logwood or *Haematoxylon campechianum*, which grows in South and Central America. It is also called *campeachy* because this plant originates around Mexico’s Campeche Bay. The dye is extracted by grinding the bark.

Among blue dyes, indigo was extracted from *Polygonum tinctorium*, or dyer’s knotweed, a herbaceous annual. Indigo can also be extracted from the biennial *Isatis tinctoria*, or *woad*, using the leaves from first-year plants. A closely related species, *Isatis indigotica* Fort. (*Chinese woad* or *tein-cheing*), can also be used for the purpose (Figures 9,10,11,12,13).

Yellow dyes can be extracted from *Reseda luteola* (*mignonette, weld* or *dyer's rocket*), a fragrant herbaceous plant containing *luteolin*, a highly resistant long-lasting deep yellow coloring agent that has been used since prehistoric times, especially for dyeing textile fibers and for silk in particular (Figures 14,15,16).

1.1 Ancient Chinese ink making

According to some historians, the origin of writing fluids dates to the third millenium BC, when we are told that an ink was invented in China by Tien Tcheu, who lived during the reign of the emperor Hwangti (around 2500 BC). As the annalist Chao-Shwo-chi (approximately 1000 BC) writes, the ink sticks – "writing lacquer" – then in use were made of animal glue and lampblack, pounded in a mortar until it became a very fine powder. In this period, the quality of these lacquer soot inks was regarded as so important that it was even controlled by a government inspector.
Huang Tsung, emperor from 713 to 755 AD, was an enthusiastic maker of inks, but the most celebrated figure by far was Tsu-Min, an inspector during the Tang dynasty: his fame was so great that his name is to be found in ink recipes as late as the fourteenth century.

Another legend would have it that in 620 BC, a Korean king presented several sticks of this lacquer to the emperor of China, but no documentary evidence supports this story.

The first certain formula, described in the book *Tsi Min Jao Shu* by Kia-se-che (fifth or sixth century AD) for preparing inks was based on an oily vehicle. The text, which has come down to us incomplete, gives the proportions for mixing lampblack with this oil.

Later research has named one Wein Tsu, between the third and fifth century AD, as the inventor of this formula.

This permanent ink was produced from lampblack (soot from wood smoke), bound with animal glue made from skins and hides, and then mixed with sesame oil or tung oil (from the tung tree, Aleurite fordii). Some very high quality inks included additives such as Borneo camphor or even gold dust, which scented the ink and gave a special gleam to the writing.

To produce lampblack, the Chinese burned resinous woods such as fir or pine in an atmosphere with very little air, as well as substances such as animal fats and gelatin, pitch, grape vines, resin, and certain types of seed. Combustion took place in wick lamps placed inside large terracotta containers (with small holes to produce a draft) topped by earthenware cones containing a bowl of water (for cooling) in which the dense smoke was collected, forming a fine, light, velvety powder. This powder was mixed with liquid binders featuring varying degrees of viscosity in a suspension that could be used for writing.

To make the classic Chinese ink sticks, the lampblack prepared as we have just described was ground and made into a paste by adding hot glue. This paste was then rolled into small balls, which were wrapped in a cloth and heated over steam for fifteen minutes. The next operation consisted of shaking these balls in the vehicle (the glue) to distribute the pigment (the lampblack); the longer this was done, the higher the quality of the resulting product. At this point, a solution of camphor or of camphor and rosewater was added which penetrated into the balls and softened them a bit so that they could be modeled into sticks. Once dried, the sticks were stored in a dry place, as moisture would have softened the glue and caused them to crumble.
Inscriptions on the most ancient ink sticks testify to the care with which they were made: "Light glue, 10,000 pestle strokes... or 100,000 strokes!" Though the most highly

prized ink came from southern Anhui, from the She district (She Xian) near Huang Shan (Yellow Mountain), where resinous pines and fir trees grow, the ink from Huizhou – the famous huimo sticks – in Hunan were also celebrated (Figures 17,18,19).
The ink sticks are rubbed gently with water against a concave stone to dissolve the ink powder; even today, the Chinese use stone slabs with a hollow to contain the necessary water. Most of these stones are the size of a hand, but there are also bigger ones; almost all are decorated along the edge and some are true works of art. Porcelain ink slabs also exist: they are often sold in wooden cases and are very highly prized.

The most costly ink slabs are those from Duanxi (around 100 kilometers from Canton) where the Mount Fuke quarries, on the banks of the Duanxi, have been worked for 1300 years.

In "Art et Sagesse en Chine", the renowned sinologist Nicole Vandier-Nicolas (1908-1987), expressed all of the astounding vivacity and virtuosity of China's artists of the brush; as the general Wang Xizhi (303-361 AD), known as the Sage of Calligraphy, declared in his work Preface to the Poems Composed at the Orchid Pavilion:
"Paper is the battlefield, brush is the sword, ink is the coat of mail, the ink stone is the moat that surrounds the stronghold, intuition is the general and skill is his adjutant ".
Legend has it that Wang Xizhi learned the deft wrist motions required for Chinese calligraphy through lengthy observations of how wild geese move their necks.
In the sixth century AD, the invention of block printing – printing using carved wooden blocks – gave a considerable impetus to ink-making. Highly regarded throughout the Far East, block printing is still practiced there today, along with all of the writing arts.

1.2 The spread of ink in the ancient world

It was not difficult to find black or colored mixtures for writing, even in countries like Arabia or Egypt, were fabric dyeing techniques were fairly well developed.
In these areas as elsewhere, ink was for centuries a simple mixture of powdered charcoal or lampblack and water, sometimes adding vegetable gum (gum arabic), gelatin and animal glues to create a suitable fluid vehicle for the ink.

Writings on Egyptian papyrus, the oldest evidence of which dates back to 2400 BC, indicate that a black liquid was used which, at least in the most primitive period, was prepared with lampblack and vegetable oil. Later, it would seem that ink was produced with lampblack held in suspension in an aqueous solution of gum arabic, used as a thickener to give body and the correct degree of viscosity to the ink (Figures 20, 21, 22, 23).

Some inks were extremely long-lasting, as demonstrated by the fact that ancient papyri from Egypt and Herculaneum are still perfectly legible today. Others were quite impermanent, and indeed could be removed simply by using a wet sponge: sponging and obliterating were synonymous. In these inks, the lampblack was insufficiently densened, and gum arabic, which also serves to bind the pigment to the substrate, was not used .

From Egypt, this type of ink passed to Greece and to Rome (as described in Dioscorides, III, 36). Of ancient Greek ink-making, we know very little: nothing but a phrase of Demosthenes that would seem to indicate that colored pigments produced by rubbing from some solid substance were used (τὸ μέλαν τρίβειν, Dem. de Cor. p. 313).

The Romans used and made ink, which took its name in Latin from its color: ater meaning black. A distinction was made between writing ink, atramentum scriptorium or

librarium (Hor. Ep. ii. 1. 236; Petron. 102; Cic. ad Qu. Fr. II. 15.), and atramentum pictorium or tectorium, used by painters, apparently as a sort of varnish (Figures 24, 25, 26,27,28, 29,30).

In addition to black ink, the Romans also had red *atramentum rubrum* or *rubramentum,* and green *atramentum viride* or *viridamentum*.
Yet another type, *atramentum sutorium*, was used by shoemakers for dyeing leather; this product contained toxic substances, and indeed could be used as a poison (Cicero *ad Fam.* IX. 21.).
The red ink, produced by grinding cinnabar (mercury sulfide or native vermilion) or minium (red lead, or lead tetroxide) was used for the titles and beginnings of books and laws; *rubrum* is also the origin of the term rubric, from *rubrica*, or the red ochre in the inks used for the headings of laws.
The inkstand, or *atramentarium*, came in a variety of shapes, but was commonly cylindrical: it is believed that the most widespread type was that shown in a painting found in Pompeii, consisting of two cylinders joined together, each with its own cover.
To write on papyrus or parchment, the Romans usually used the *calamus*, a flexible reed sharpened and cleft at the point using a *scalptrum*, or penknife; as those who did not have the patience to sharpen a blunt calumus would simply change it, several (*fasces calamorum*; Martial, XIV, 38) were often kept near at hand while writing, stored in a case called a *theca libraria*. The best reeds for pen-making came from Egypt or from Cnidus.

The scribe at work was well described by Persius (Aulus Persius Flaccus, 34-62 BC), a Roman poet of Etruscan origin:

Persius,III, 10

"Iam liber et positis bicolor	*"Now we take up our book, and the two-*
membrana capillis inque manus	*colored parchment, well cleansed of hair,*
chartae nodosaque venit harundo."	*some sheets too, and the knotty reed*".

The ancients also had metal pens, with the tip cut into a cleft nib. A fair number of these pens (which were made of bronze) have been found at archeological sites, but we know that they were a rare exception among the writing implements of the time.

On parchment or papyrus, the ancients thus wrote in ink using the red pen, whose tip was split like a modern nib to make it more flexible and to ensure that the ink would flow more freely from the pen. The tip was thin and pointed if it was intended for flowing cursive scripts, or broad if used for formal book scripts with a strong contrast between thin and thick strokes. This contrast depended on how the pen was held, or in other words whether the pen point was at an oblique angle, parallel to the surface, or horizontal.

The *calamus* was later joined by the quill (*penna*), generally those of the goose; like the reed pen, the quill was also pointed and slit to make the tip more flexible.

The two instruments – reed pen and quill pen – were in simultaneous use down to the end of the Middle Ages and beyond; the term *calamus,* in more recent sources, also designates the quill pen.

As a substrate, the ancients sometimes used wooden tablets similar to the wax coated types (on which letters were traced with the stilo, or stylus), but thinner and smoother, and thus suitable for writing with pen and ink. Called *chartae*, these tablets measured around 18 by 9 centimeters, and were usually not more than 1.5 mm thick. They were cut from the trunks of young trees, and were then dried and treated so that the ink would not spread.

Cicero, *Ad Qu.Jr*. II 14,1

"Calamo et atramento temperato, charta etiam dentata res agetur. Scribis enim te meas litteras superiore vix legere potuisse."	*"Well, this time I'll use a good pen, well-mixed ink and superfine tablets, for you say you could hardly read my previous letter."*

Crassus had his banners marked with letters of purple ink (*Dion Cassius. XL.18*); the political and commercial inscriptions on the walls of Pompeii were written in red, while in a later period, Suetonius says that a part of the poems which Nero recited at Rome (*Ner. 10*) were written in gold or gilt letters (*aureis litteris*) and consecrated to Jupiter Capitolinus.

Caked ink on the pen point was a source of irritation, as it is today; Persius *(Sat. III.14)* represents a foppish writer sitting down to compose, but the ideas will not flow freely…because neither will the ink! But he's afraid that adding water to dilute the ink will make things even worse.

Persius, *Sat.* III, 14

"…nigra sed infusa vanescit sepia lympha: dilutas querimur geminet quod fistula guttas."	*"…thinned now with water, the black fades, and we complain that the pen spits double dots upon the page…"*

In the Imperial period, poets whose work was not appreciated were commonly told:

"Wipe it all away with the sponge, tedious man, and leave the Muses in peace ";

Caligula (Suetonius, De vita caesarum, Cal, I. 20) even forced poets who did not meet his favor to erase their work by licking away the ink:

"scripta sua spongea linguave delere iussos..."	*"...ordered to erase their writings with a sponge or their tongue..."*

To produce an ink, the black pigments are, as we described earlier, "dispersed" in *binders* or *vehicles*. These substances, which thickened the aqueous mixture, differed according to geographical area and period: glue from horns and hooves, fish glue, egg whites, honey, gum arabic, linseed oil heated to varying degrees of thickness. Perfumes were often added to hide the objectionable odors of the organic ingredients. Ink was sometimes sold in the form of glutinous cakes which were dissolved, or "tempered", as it was called (hence the name of the dry *tempera* paints still used today) in water just before use.

Hebrew scripture mentions a substance called *deyo*, also cited in the Book of Jeremiah (XXXVI, 18: "*Then Baruch answered, He pronounced all these words unto me with his mouth, and I wrote them with "ink" – deyo – in the book*"), which may well have been a writing material similar to ink. According to Bernheimer, it was a black liquid, but differed from another, better known, black liquid for which the Greek term *kalkantos* was used*. Deyo* may have been a mixture of lampblack and resins which was then dried, as described in later reviews of Hebrew texts (Figure 31). It was diluted in water when the time came to use it. Later, honey and even nut gall were added to the mixture.

Other recipes for writing materials were also known. We have mentioned, for instance, inks containing cinnabar (mercury sulfide), minium (red lead, or lead tetroxide) and other mineral coloring agents, which are difficult to hold in solution in the vehicle, as they are very heavy and thus prone to *precipitation*.
Ink consisting of lampblack, water and gum arabic was in general use for writing on

papyrus, as Vitruvius and Pliny both testify. This has been confirmed by chemical analysis of the inks on the papyri found at Herculaneum.
According to Pliny, atramentum was made in various ways: chiefly with mixtures of soot, burnt resin or pitch, in furnaces which did not allow the air to escape (*Plin. II. N. XXXVI. 5. s. 25*.). Others made a kind of ink by boiling and straining the lees of wine, according to the statements of Vitruvius (*Vitruvius VII. 10*). The black matter secreted by the cuttlefish – sepia – was also used as atramentum (Cic. *de Nat. Deor.* II. 50 ; Persius, *Sat.* III. 12,13 ; Ausonius, IV. 76.). Pliny also observes that an infusion of wormwood with ink preserves a manuscript from mice.

2. Documentation of ancient inks

As Pliny the Elder (Caius Plinius Secundus, 23-79 AD) tells us, the Romans were familiar with an embryonic form of iron gall ink: in a solution of green vitriol (ferrous sulfate, an iron salt), they poured a decoction of *oak galls* (an excrescence on oaks caused by insects) together with pomegranate rinds, obtaining a black pigment that could be used for writing. This would appear to be the *atramentum sutorium* we mentioned above.

Philo of Byzantium (280 BC-220 BC) refers to an invisible ink (also called *sympathetic* ink) consisting of extracts of galls that was used for writing; it remained invisible until green vitriol was applied to the sheet. The writing then turned black, and could be read. Pliny writes of the *tithymalum* – a kind of spurge called at the time *herba lactaria* (milk plant) or *lactuca caprina* (goat lettuce) – which, he said, could be used as an invisible ink that worked in a different way: letters written with the milky sap of this plant would not be visible until dry and powdered with ashes.

Ovid (Publius Ovidius Naso (43 BC - 18 AD), in his *Ars Amatoria* or *The Art of Love* (*Ars. Am.* III.627) recommends writing with milk, unreadable until sprinkled with coal dust, which would stick to the slightly fatty surface left by the milk.

Ovid, Ars. Am. III 627-28

"…Tuta quoque est fallique oculos e lacte recenti Littera: carbonis pulvere tange; leges…"	*"…writ in fresh milk, all's safe and the eye deceived; dust it with coal, and you will read…"*

The Christian Latin poet Ausonius (Decimus Magnus Ausonius (ca. 310–395) gives the same advice (*Epist.* XXIII.21).

Inks of other colors used in antiquity included the *sacrum encaustum,* made with the purple pigment extracted from the hypobranchial glands of marine mollusks of the genus *murex,* added to water.
The pigment which produced this purple color was made by drying two species of the Murex snail (*Murex trunculus* and *Murex brandaris*) found in Mediterranean waters. One of the two species yielded a turquoise blue secretion; the other, a light red secretion. These dyes were mixed to produce a variety of colors, all highly prized. The snails were ground and left to dry in the sun for three days, and then boiled for ten days in lead pots. As around 12,000 snails were needed to extract a few grams of pigment, purple was enormously expensive (Figures 32, 33, 34, 35).
The first to use this method to produce purple pigment were the Phoenicians, who used it to dye cloth. For the Romans, purple was a symbol of power: the emperor wore a purple tunic, and senators were allowed to wear a tunic with a broad purple stripe.
Purple-red inks could be used only by the emperor to write his signature, and were forbidden to common mortals except for the emperor's sons and near relations to whom privilege was expressly granted.
In the Middle Ages, the use of *sacrum encaustum* was restricted to reigning monarchs. The gospels were written on purple parchment, in gold and silver inks, made by mixing fine metal powders in wine (which acted as a mordant) together with gum arabic or albumen.
Parchment was dyed purple, blue or even black. Many of the gospels copies between the fifth and seventh centuries are written on a purple ground whose various methods of preparation are described in medieval codexes: the *Miscellany codex 87* in the Chapter Archives of Vercelli, the *Codex 490* in the Chapter Library of Lucca, and the fifth century *Codex Purpureus Rossanensis*, or Rossano Gospels, now in the cathedral of Rossano Calabro.

Use was also made of the so-called *blue of Alessandria*, i.e., powdered copper treated with sand and saltpeter, which yields light blue copper nitrate; over time, this pigment tended to turn green as carbon dioxide in the air converted the copper nitrate to copper carbonate, or artificial malachite.

A substitute for gold was *auripigmentum*, consisting of yellow arsenic trisulfide (As_2S_3, the mineral *orpiment),* which is not poisonous because it is insoluble; it could also contain sandarac, or golden arsenic disulfide (As_2S_2, now called *realgar*), which becomes *orpiment* when heated.

Nor must we forget the treatise by Heraclius or Eraclius, *De coloribus et artibus romanorum,* an important source for the history of dyes, pigments and the "technical" arts in general. The work is divided into three books: the first two in verse, and the third and longest in prose.

The second section is entitled "*On the use of the fresh juices of plants in miniature painting*", and provides detailed descriptions of how to prepare pigments and dyes for manuscript illuminations and colored inks.

The oldest treatises on colors, pigments and paints written in the late Roman period are difficult to place precisely in the historical framework, as few sources that have survived; the emperor Diocletian, in fact, ordered the destruction of an enormous number of alchemical works and the like, for fear that someone would be able to transform base materials into gold.

Later medieval transcriptions of such recipe books (which have often come down to us incomplete) probably enjoyed a rather limited circulation, both because they were written in Latin (of varying quality), a language that was not widely used among artists (think, for example, of Leonardo da Vinci, who called himself, regretfully, "*homo sanza lettere*" – an unlettered man – because he knew no Latin), and because the few copies that were made were conserved in monasteries to which relatively few people had access. In addition, each copyist could introduce whatever variations the patron of the moment might happen to want, thus breeding errors and misreadings that were passed on without question.

Many colors of ink were used during the Middle Ages (as in the ninth-century *codex Vatic. Reg. lat. 129*): red, blue, yellow, gold, silver, green, white. Many curious recipes for preparing these inks can be found, and are interesting to record here.
Some of the oldest of these recipes to have survived are the formulas contained in the *Schedula diversarum artium* by the monk Theophilus Presbyter (XI-XII century). To prepare *encaustum,* he prescribes a dried and powdered extract of the bark of certain plants mixed with *green vitriol* (copperas, or ferrous sulfate), or a mixture of powdered iron and tannin. He also recommends that gold, silver and copper inks be prepared by pouring the powdered metal into decoctions of oak apples, vinegar, wine, or gum arabic in water. Theophilus also knows of a "Spanish black" used for a species of lacquer similar to Chinese ink; for red, he uses *minium* (lead tetroxide, or red lead) and *carmine* (cinnabar, mercury sulfide), while his white is *ceruse* (lead carbonate, or white lead). These substances, dissolved in egg whites, vegetable gums (*tragacanth,* other *gummy saps*, etc., serving as binders and dispersants), in wine or vinegar, or in plant juices (acting as mordants, and improving adhesion), were also part of the formulations used in miniature painting.
The *Miscellany codex 87* in the Chapter Archives of Vercelli and the *Codex 490* of Lucca contain similar formulas for the so-called *chrysography,* or writing in gold.

A fifteenth century manuscript entitled *"Segreti per colori"* – Secrets of Colors – now housed in the library of the University of Bologna provides us an idea of the state of protochemistry in the Italy of that day. The work is divided into eight chapters; it discusses blue, and lapis lazuli or ultramarine blue in particular, and the various ways of producing it. In the third chapter, after describing how to make blues with the juices of several plants, it turns to a number of dyes, including indigo dye and the methods for producing it from *woad*. The fourth chapter teaches a number of ways of preparing verdigris or copper green, the most singular of which recommends that the color-maker "… *place copper sheets in vessels under manure, then after one or two months, treat the product with the strongest vinegar and cover the vessels with manure once again. After two months more, the copper green* (basic copper acetate) *is ready"*.
Chemically, what happens here is that the copper reacts slowly with the acetic acid in the vinegar: this produces a greenish salt, while the hydrogen sulfide fumes – aka sewer gas – arising in the manure heap can accelerate the process.

In the Middle Ages, ink making was largely the work of *monks*, who for centuries made up the ranks of the scribes to whom history owes its undying gratitude for the recovery and preservation of much of Western classical culture and the chronicles of its events. Take, for example the long parchment scroll, dating from the eleventh century, called the *Chronicon Novaliciense*, at the Abbey of Novalesa in Piedmont, founded by Charlemagne (who among his many other merits did much to promote writing), which narrates the life and doings of the abbey in the centuries that only those who do not know their history call the "Dark" Ages".

In the monasteries, ink was prepared according to traditional formulas, which were often jealously guarded secrets. There were also specific rules for storing ink.

By the late Middle Ages, lampblack ink had begun to lose its importance; we hear of it only in the treatises of the painters and illuminators of the period, who used it in small quantities as a pigment in their paintings.
Lampblack ink has the valuable property of not being reactive, thanks to the fact the carbon used in it is chemically inert: it is not subject to chemical changes with the passage of time, and contains no substances that can damage the substrate to which it is applied. In addition, the carbon particles do not fade in light: in other words, they are *lightfast*. However, this type of ink has two serious drawbacks which doubtless limited its use: it tends to smudge in moist environments because it does not penetrate deeply into the substrate, and, consequently, it can be washed off, or even removed by rubbing or scraping, by anyone who intends to alter a piece of writing. This latter aspect may have led to the practice of adding small amounts of ferrous sulfate, which over time is subject to slow chemical reactions that transform it into a variety of iron oxides, leaving dark brown deposits. The highly soluble ferrous sulfate penetrates into the paper, leaving these deposits, which are not readily removed. As a result, the writing is very difficult to erase.
Washing a document written with this type of mixed (lampblack and ferrous sulfate) ink will only remove the carbon particles on the surface, while the ferrous sulfate deposits will remain. Even scraping will not be *fully* effective in removing the writing without damaging the surface of the sheet, given the iron salt's deep penetration.
When larger and larger amounts of ferrous sulfate are added, however, the brown from the iron oxides overwhelms the black from the carbon particles.
This problem could be avoided only when the reaction between tannin (gallotannic acid) and iron salts had been understood. As adding galls (which contain this tannin) turned the ferrous liquid black, a mixture of carbon ink and iron gall ink would not change color over time.
This is one of the theories that have been advanced concerning the birth of iron gall inks, which were thus developed later than lampblack-based carbon inks. Their use began to spread in the Middle Ages, though there is no lack of earlier mentions.

3. Iron gall inks

The chemical reaction between tannin and iron salts (*ferrous* salts, i.e., at a lower oxidation state than ferric iron) has been known since antiquity. The oldest extant Greek mentions of it are found in the Leyden Papyrus and in the Stockholm Papyrus. Pliny the Elder describes an experiment in which he wet a papyrus that had been soaked in an infusion of tannin with a solution of iron salts: the papyrus immediately turned black.

Several hundred years later, Martianus Minneus Felix Capella (fifth century), a native of the Roman province of Africa who appears to have practiced as a jurist in Carthage and became a writer late in life, composed a sort of encyclopedia that achieved canonical status during the Christian Middle Ages, *De nuptiis Mercurii et Philologiae* ("The Marriage of Mercury and Philology"), in which he supplies a formula for preparing an ink that he calls "*gallarum gummeosque commixtio*". This ink was produced by mixing varying proportions of an infusion of *galls*, tannin-rich growths which develop on certain trees (oaks, for instance) when insects deposit their eggs in the plant tissue, green vitriol (ferrous sulfate) and *gum arabic* (the latter being used as a binder to hold the pigment in suspension). The formula that Albertus Magnus gives in his *De rebus metallicis* is of the same kind.

Iron gall ink was widely used in the Middle Ages, though the first known recipe is contained in the treatise by Theophilus Presbyter we mentioned above. In the West, its use was virtually universal, and many variations can be found from the fifteenth century onwards. Iron gall ink was employed in writing an enormous number of documents, as well in printing woodcuts.

This ink's color is due to its main component, ferrous gallate, which forms when a generic tannin reacts with a ferrous salt. The reaction takes place with precise quantities of tannins and metallic salts (*molar ratio* of 4 to 1); all of the iron combines with the tannin, forming a complex with it that produces a chemically stable ink where the ferrous gallate acts as a pigment. Under these conditions, however, the reaction proceeds fairly slowly, and it thus takes time to reach completion. The ink would behave as a coloring agent, becoming indelible, only if it was used immediately after it was prepared. With the proportions we have indicated, moreover, it took a few seconds of exposure to the air for the iron in the compound to oxidize completely and turn black. For this reason, there was a tendency to add an excess of metallic salt beyond that required to combine with the tannin: though this ensured that the ink would turn black immediately, it also made the compound unstable. It should also be borne in mind that while the ink would stay black for a considerable length of time, once all of the excess iron had oxidized, it would turn brown, and this is thus the color we find on most antique manuscripts. Not only does the excess ferrous iron turn the ink brown as it oxidizes, the oxides then tend to crystallize, forming hematite (ferric oxide) microcrystals that appear as iridescent flakes. These reactions, together with the acid properties of iron gall ink, can damage the cellulose in the paper to the extent that the ink may even burn holes through the areas where writing was applied.

The public and private documents written in "tanno-gallate of iron" preserved in the world's archives and libraries testify to the widespread medieval use of iron gall inks, which became even more common from the twelfth century onwards. These inks were usually low in grade and of poor quality: a muddy fluid, easily precipitated, which deteriorated quickly. A length period of experimentation was needed to modify or overcome its defects, as well as to gain information about the different tannins, the proportions of each constituent, and the correct methods of preparation. From the recipes that have been found, we can say that the raw materials and methods used

varied widely, with those that were chosen depending on geographical area, personal convictions and the materials at hand (Figures 36,37,38,39,40).

Tannins vary in composition; some are polyphenols of moderately complex structure; others also contain esters of glucose or other sugars. When exposed to light, the color of tannin becomes more intense. They are water-soluble compounds: tannin is usually extracted from infusions with water or water and ethanol. As the latter evaporate at low temperature, the tannin is precipitated from solution.

A recipe contained in a codex dating from 1412 and published by Ebert *(Zur Handscriftenlkunde,* Leipzig, 1825, page 35) recommends mixing powdered nut gall with water or beer and then subjecting the mixture to the reaction of green vitriol (ferrous sulfate). This basic formula remained almost unchanged in later centuries, and was often applied empirically, i.e., without any rational or uniform way of establishing the proportions of each ingredient. The *Liber illuministarum pro fundamentis auri et coloribus ac consimilibus,* written sometime in the 1500s at Tegernsee, near Munich, and now in that city's Staatsbibliothek), contains a recipe for ink which it summarizes in a Latin distich, or couplet:

Integra sit galle, media sit uncia gummi
vitrioli quarta. Apponas octo falerni.

Thus, the recipe calls for*:* nut gall (one full ounce), gum arabic (extracted from several species of acacia and soluble in water, half an ounce); iron vitriol (one quarter of an ounce), and eight ounces of Falernian wine, celebrated since the time of the ancient Romans.
In the sixteenth century, the composition of iron gall inks achieved a certain uniformity all over Europe, thanks to the standardizing influence of the Florentine inks then in widespread use. Throughout the fourteenth, fifteenth and sixteenth centuries, in fact, Florence led the rest of Europe in ink making, producing more and better inks than anywhere else.

In the 1500s, after the advent of printing with movable type and the more extensive use of the vernacular rather than Latin, "books of secrets", or collections of recipes and practical techniques of all kinds, began to enjoy wide popularity. An interesting theory holds that this was due to the need to use manpower that did not have the skills that the lengthy apprenticeships required by the hidebound old system of guilds had ensured: when the mercantile middle classes took the reins of trade in the sixteenth century, the new workers had no longer received years of training under a master. Hence the need for handbooks that could explain what once had been the secrets of each craft.

The first examples of these new compilations of recipes in the vernacular appeared in Germany, but some of the most famous were published in Italy, including "*I segreti del reverendo Alessio Piemontese*" attributed to Girolamo Ruscelli (Viterbo 1504 - Venice 1566), which went through 104 editions in at least seven languages (Italian, Latin, English, French, German, Spanish and Flemish) in the space of little over a century. Ruscelli's authorship is certain, as the title page of a Venetian edition of 1567 reads "*Secreti nuovi di maravigliosa virtù del signor Ieronimo Ruscelli i quali continovando a quelli di donno Alessio, cognome finto del detto Ruscelli, contengono cose di rara esperienza, & di gran giovamento*" (New secrets of marvelous worth by Master Ieronimo Ruscelli, which continuing after those of Father Alessio, assumed name of said Ruscelli, contain things of rare experience and advantage). The treatise was enormously successful, as witnessed by its many printings and by the fact that it provided the material for many recipe books published in the course of the seventeenth and eighteenth centuries.

An eighteenth century edition dated 1783 and printed in Venice by Francesco Locatelli under the title *"Secreti del reverendo D. Alessio Piemontese, divisi in quattro parti. Nuovamente ristampati e da molti errori ricorretti*" (Secrets of the Reverend Father Alessio Piemontese, divided into four parts. Newly reprinted and purged of many errors) describes a number of curious uses for pigments and dyes. For example:

- To dye a white dove gold: "*Take saffron, well ground and pounded, and mix it with bile from the Luce, and with this color the bird".* Saffron is expensive, but less than gold, which it resembles in color, while the bile of many fish (the pike, in this case) does in fact have an adhesive effect and, once dry, leaves a shiny surface.

- To make black dye to color a horse: "*Take pounded gall, and make distilled water of it, and with this dye a white or sorrel horse, and it will become black; and to give a black horse a white blaze, take the droppings of chickens, place them on the face of the animal for a day, binding them well, and then remove them, and where the droppings were, there it will be white.*" The tannins from the gall dye the horse's coat, but the effect of chicken droppings is something that the chemist is hard pressed to explain – much less believe.

Other authors such as Leonardo Fioravanti and Domenico Auda were also widely read, and were still copied as late as the nineteenth century, but the recipes they offer were far less "innovative".

Any one of the recipes in these books of secrets, that provided by Pietro Maria Canepario in his 1619 treatise "*De Atramentis cuiuscumque generis*", for instance, can be taken as an emblematic example of the seventeenth century method of preparing iron gall inks:

"*For four days, mix four pound weights of white wine, a cup of the strongest vinegar and two ounces of crushed gall. These then are cooked over the fire until a quarter has evaporated. Then strain the liquor and afterwards add chips of gum arabic, two ounces, mixing well and returning to the fire so that it boils for as long as it takes to say three paternosters. Take it then from the fire and add three ounces of ground Roman vitriol, stirring the while with a stick until it is almost cold. Then pour it into a glass cup, kept well away from the light and air. After it has stood in good weather for three whole days, it can be strained and used.*"

As can be seen, the main ingredients were always the same: a tannic substance of some kind, iron salts, solvent, and a binder-emulsifier such as gum arabic.
The method of preparation consisted of extracting the tannic and gallic acid from the galls, which for this purpose were crushed and left to steep in the solvent (water or wine) for a week, and then boiled. At times, the galls were boiled without steeping them first in solvent. Boiling continued until two thirds of the solution had evaporated, reducing it to one third of its original volume. The iron salt was then added, and reacted with the tannic and gallic acids. The emulsifier was added at this point (though it was sometimes added before the iron salt) to hold the black particles that formed through the chemical reaction in suspension. Other additives to increase fluidity, prevent fermentation, or scent the ink could be used as needed, as we mentioned earlier.

The inks produced in this way, however, were excessively acid. The reaction that forms ferrous gallate also frees sulfuric acid from the ferrous sulfate, which remains in solution and, over time, will corrode the substrate to which it is applied, paper in particular, and may even eat holes right through it. This excessive acidity is characteristic of the writings preserved in Italy's archives, which have an urgent need for costly and time-consuming restoration as a result.
This acidity was compounded through the use of vinegar, added for its acetic acid

content, and of wine, added for its ethyl alcohol content, both of which served to improve the solubility of the ferrous gallate pigment and help it penetrate in the paper, mordanting it into the fiber.

During the sixteenth century, a number of writers give details of the better-known methods and procedures. The celebrated mathematician and mechanical experimenter Girolamo Cardano (Pavia 1501 – Rome 1576) in his *De subtilitate, libri XXI (Basileae per Lvdovicvm Lvcivm, Anno 1554*), and *De Rerum variegate, libri XVII (Basileae 1581, per Sebastianum Henricpetri*), suggests recipes and different types of black and colored ink, demonstrating that Renaissance scientists had to do a bit of everything to make ends meet.

Alessio Piemontese, whom we have already introduced as the pseudonymous author of *De secretis libri septem (*1557) give recipes for black (decoction of gall, white wine, copperas and gum arabic), for other colors (made with Brazil wood, tin oxide, purpurin and stannic sulfide), as well as for gold and silver paints made from the powdered metals or using stannic sulfides and mercuric sulfide as pigments.
These were often highly toxic mixtures, to which even more potent poisons could be added (deadly salts and soluble oxides of arsenic, for example, or gut-wrenching antimony) for all manner of unnamable purposes and foul ends, as portrayed with massive doses of suspense in recent bestsellers and various efforts at fictionalized history.
An erudite and highly philosophical work on colors and their historical and social importance was penned by the humanist and poet Antonio Telesio (1482 – 1534), who latinized his name as Antonius Thylesius (Antonii Thylesii Cosentini *Libellus de Coloribus, ubi multa leguntur praeter aliorum opinionem);* the learned author, however, has nothing of technological relevance to offer, limiting himself to discussing the improbable influences of colors on human destiny.

Giovan Battista della Porta, polymath of markedly esoteric interests *(Magiae naturalis libri viginti,* 1567), resuscitates Pliny the Elder's recipe for sympathetic ink, recommending a decoction of gall nuts for making letters reappear that had been written in Roman vitriol (ferrous sulfate), practically invisible on paper until brushed with the gall solution that causes the black iron salts to form. Other types of sympathetic ink mentioned by della Porta include certain plant juices that become visible when exposed to heat (because of the formation of tarry substances occurring as a result of thermal *cracking*, i.e., the partial combustion or degradation of thermally unstable molecules); a clear liquid that turns white when the paper is heated and charred (probably as a result of the dehydration of a salt which is colorless in the hydrated state), or black if black powder is sprinkled on it (because the powder, which presumably contains a little glue, gelatin or gum arabic, sticks to the letters).

An indelible ink made with oil and lampblack is mentioned by Johann Jacob Wecker *(De secretis,* Basle, 1582), quite a believable formula, since lampblack is well known to be impossible to remove if well anchored to the substrate, which can be achieved through the use of animal glue or even isinglass, added in small quantities to the mixture so as not to detract from the ink's fluidity.

Several recipes for inks based on gallotannic acid are found in Hebrew texts from the sixteenth century: one, for example, calls for one ounce of gum arabic dissolved in white wine and two ounces of copperas, to which three ounces of gall in thirty of white wine were added. The copperas solution was boiled, and the gall solution poured into it, to produce the black pigment. As wine, however, was prohibited by rabbinical law and Hebrew tradition, the authors who reported this formula must have found that it had little to recommend it.

The main characteristics of iron gall inks continued to vary widely for many years, until, in 1626, the French government concluded an arrangement with ink makers to standardize production and thus guarantee quality. Other governments later followed suit with similar agreements.
After this, improvements to traditional formulas proliferated, from those by Otto Tachenius *(Hippocrates Chimicus,* 1666), to the work of the famous chemist Robert Boyle (originator of Boyle's Law of the behavior of gases), who attempted to explain the reactions that take place when copperas is added to infusions of gall in *Some considerations touching the usefulness of experimental Natural Philosophy* (Oxford, 1763).

Here, I would like to record a typical eighteenth century formula for writing ink hailing from my own home region of Piedmont, which I found in a manuscript by an otherwise unknown priest, one Father Brocero of Savigliano, near Torino; it calls for:

Roman gall, three ounces,
Rock alum [hydrated aluminum sulfate] one half ounce; gum arabic, one ounce;
Copperas [hydrated ferrous sulfate], two ounces.

These materials are crushed, placed in one *brenta* (50 liters) of rainwater (essentially, distilled water) and left for eighteen days in the sun: an ecological way of evaporating the excess liquid. A little spirit (ethyl alcohol) is added, and the whole is filtered. The alum, or aluminum sulfate, is used as a mordant to anchor the ink to the cellulose fibers in the paper.

To conclude our discussion of iron gall inks, then, we can say that from the sixteenth century onwards, there was a certain uniformity in the composition of writing inks throughout Europe, thanks to the standardizing efforts of monks, craftsmen, merchants, alchemists and governments. In their celebrated (1751-1772) Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers, Diderot and D'Alambert illustrate the art of writing with the classic goose quill, still used for special documents and appreciated by purists of calligraphy today (Figures 21, 22, 23, 24).

Iron gall ink's relative indelibility also ensured that it was also universally used as "safety ink", as it is in fact difficult to remove completely from the substrate, even by scraping. The discovery of the bleaching power of chlorine in the eighteenth century made it possible to erase iron gall inks, though only temporarily: bleached, the ink loses its color, but after some time, the oxygen in the air re-oxidizes the iron, and the writing reappears, much faded but still legible.

To prevent chlorine from having this effect, the Swiss maker Leonhardi developed a formula for a safety ink that combined the properties of iron gall ink with those of active dyes in an acid solution, which would not lose their color when oxidized by chlorine.
Iron gall ink began to fall into disuse in the early twentieth century after the introduction of pigment-based India inks, which did not damage steel pens (readily corroded by the sulfuric acid in iron gall ink), and disappeared entirely with the invention of the ballpoint pen, which use an oil-based ink similar to printing inks.

In 1990, Russian scientists discovered the composition of a very old (probably seventeenth century) and highly prized Tibetan writing ink, known as the "Ink of the Seven Gems", used in the sacred manuscripts of the Buddhist monks of that country, then (in the 1600s) virtually unexplored. Using modern analytical methods, it was determined that this ink contained gold, silver, copper, coral, lazurite (a component of lapis lazuli), malachite and mother of pearl. Not exactly economical, but its iridescence on shellacked paper is almost incredible.

4. Printing inks

Letterpress printing (Figures 41,42,43,44,45,46,47,48,49), or in other words, printing text with movable type, probably arose in Germany through the work of Johannes Gensfleisch, known as Gutenberg, and his followers around 1440.
The inks we have described so far, whether iron gall-based or aqueous solutions of gum arabic containing lampblack pigments in solution, cannot be applied uniformly to metal type, as they are too fluid and thus tend to smear or run, rather than spreading evenly so that they transfer cleanly and legibly to the paper.

Gutenberg thus had to use oils, which adhere more effectively to metal type. It is thought that, initially, oils were added to iron gall ink, but there is no evidence to support this conjecture.

Very little historical evidence of any kind, in fact, is available concerning the first printing inks. Nevertheless, it should be emphasized that the ink in the celebrated 42-line Bible (1450-52) is essentially perfect, undoubtedly the result of lengthy research which links Gutenberg to the Flemish masters who pioneered the use of oil paints (with linseed oil) in the fifteenth century. Thus, the first printed works employ dense black inks that are free from the brownish overtones that are still to be seen in many works dating from later centuries.

In his *De inventoribus rerum*, Polydore Vergil maintains that printing ink was invented by Schoeffer, but it is certain that Gutenberg himself formulated his own ink: he could not have printed the first Bible so perfectly without a good ink, whose formula was thus not something that could simply be extemporized.
Another, less reliable tradition would have it that printing with movable type was invented around 1440 in the Netherlands by Laurens Janszoon Coster of Haarlem, who could easily have had contacts with the world of Flemish painting.

In general, early printing inks consist essentially of two components: a black or colored solid pigment, and a viscous or pasty fluid called *varnish* which acts as a vehicle and binder for the pigment so that it can be used to ink metal type.
The pigment must be perfectly ground, or in other words reduced to extremely fine powder and mixed uniformly in the varnish.
The resulting mixture, dense to the point of stickiness, was spread onto the type, originally with a gloved hand, and later using *ink balls* made of leather stuffed with wool or hair and attached to a wooded handle.
In the first printed books, or incunabula, the chapter initials were hand-colored – or rubricated – with the usual tempera paints. Soon, however, red and blue inks came into use, made by mixing the linseed oil with cinnabar (for reds) and lapis ultramarine or azurite (native copper carbonate) for blues.

A document dating from the late fifteenth century in the *Diario della Stamperia di Ripoli* lists the materials purchased by a printshop run by the nuns of the Florentine convent of Ripoli. Consequently, we know that the convent bought linseed oil, turpentine, resin and linseed varnish, solid or liquid according to the season, as the temperature has an enormous influence on printing ink: the hotter the weather, the more viscous the ink must be.
Turpentine (made by distilling the wood and sap of conifers) was heated until all of the volatile content had evaporated, leaving *rosin*, a solid resin also known as Greek pitch or colophony – from Colophon in Lydia – which gives body to the ink so that it does not spread on the page or leave black spots or halos around the printed lines; using too much resin, however, will produce an excessively tacky ink that can cause the paper to dry and tear prematurely.

A typical recipe for early printing inks calls for three parts of lampblack, ground together with around 15 parts by weight of boiled linseed or walnut oil. Every morning, the pressmen would have to prepare the amount of ink they would need for the day, as both linseed and walnut oils are *drying oils* or *driers* that limit the amount of time that the ink remains at the right consistency for printing.

According to Stoyle, in his preface to C.H. Bloy's *A history of printing inks,* one of the major texts in this area, the lack of information about early inks is due to the printers' marked reluctance to disclose the secrets of their art. Each of the most celebrated printshops, in fact, guarded their knowledge with care, often obliging their workers to swear oaths of secrecy and threatening those who disclosed the master's formulas with dire punishments and terrifying reprisals.

This newfangled new business of printing is rather oddly illustrated in one of the plates in the *Novo teatro di machine et edificii : per uarie et sicure operationi; có le loro figure tagliate in rame é la dichiaratione e dimostratione di ciascuna; opera necesaria ad Architetti, et a quelli che di tale studio si dilettano*, (the New Theater of machines and buildings: for safe and divers operations; with their representations engraved in copper and the statement and demonstration of each; a work necessary for Architects and those who delight in this study) published by Vittorio Zonca of Padua in 1656 (Figure 28). More accurate, and of greater technical interest, obviously, are the plates in the first great encyclopedia, the *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, published a century later by Diderot and d'Alambert between 1750 and 1770, which depict letterpress printing (Figure 29), the printing press and associated equipment**,** and the copperplate press.

4.1 Modern analyses of Gutenberg's ink

There is very little historical evidence concerning early printing inks. As no precise ink recipes have survived from printing's experimental days, we have no way of determining the chemical composition of the inks used to print the incunabula with absolute certainty. Recently (2003-2004), analyses based on the most modern techniques have been conducted on original sheets of the Bible printed by Gutenberg in 1452, the famous 42-line Bible, the first complete book printed using letterpress techniques.
The results of these investigations, carried out by Bruno Fabbiani and Alessandro Gusmano, who formerly taught at the Politecnico di Torino, using *IR and micro-Raman spectroscopy* (with equipment provided Prof. M. Carnasciali of the Università di Genova Department of Chemistry), indicates that the ink employed by Gutenberg in the 42-line Bible contains linseed oil, walnut oil and lampblack. Walnut oil yellows more quickly than linseed oil but, if heated, dries more quickly: a determining factor for the amount of output a printer can achieve. A full report of these studies was given at the conference entitled "*Printing from Mainz to Subiaco*" held in Subiaco in September 2006, and in the published Proceedings of this conference.

Earlier, in 1985, *Scientific American* published an article by two University of California researchers, Richard Schwab and Thomas Cahill, who subjected the 42-line Bible – the B42 – to a nondestructive analysis technique they called *Proton Milliprobe Analysis*, which involved bombarding sheets of the B42 with a proton beam and then using a spectrometer to analyze the fluorescence spectra of the X-rays emitted. Their findings indicated that the ink prepared by Gutenberg contained lead and copper, as was shown by the spectrometric results.

This method of analysis was based on bombing a sample of the B42 with a proton beam accelerated by a cyclotron. The collision between protons and metallic elements contained in the sample causes the emission of X-rays and electrons, thus allowing to

reveal the metals present in it through induced fluorescence, as metals are characterized by typical wavelength ranges. Copper and lead in the ink corresponded respectively to 55% and 36% of the total amount of calcium (to which a value of 100 was assigned) in the printed sample, with different values in different pages.
The actual percentage by weight of copper and lead salts falls far short of the amounts that are required as pigments in inks. The American research study, in fact, mentions lampblack as a pigment in the Gutenberg ink.
However, Cahill maintains that the variations in the copper/lead rate found in the pages of the B42 are due to the fact that Gutenberg's workers, while using the same recipes, were quite wanton in adding to the ink copper and lead salts, whose chemical and physical functions cannot be explained.
As a matter of fact, the catalytic function of heavy metals in the oxy-polymerization of drying oils, i.e. the increase of their drying speed by adding, for example, cobalt and manganese salts (soaps) is a much more recent finding; moreover, to perform this function copper and lead salts must be soluble in the ink vehicle, consequently the addition of salts with this purpose in years as early as 1450 looks unlikely.

4.2 Composition of Gutenberg's inks

The black copper and lead salts that were available in Gutenberg's day for use as pigments are lead sulfide (PbS, a crystalline material occurring naturally as galena) and copper sulfide (occurring as various hard, crystalline cuprites with varying sulfur content), which could be found as such in Germany's many mines.
It is not clear, however, why Gutenberg should have wanted to complicate his task by using costly substances that in their natural state occur as hard crystals, and thus require lengthy grinding in order to produce fine powders, which are not only very heavy but also yield a black that, though similar, is of lower quality than the economical and widely available lampblack and the black from oils.
Moreover, these metal powders' high density means that they will precipitate even in drying oils that, like linseed oil, have been partially "boiled", or in other words, heated to drive the water out of the oily extract of flax seeds and increase the oil's viscosity.
Using the metal salts found by the two American researchers as pigments would thus be both useless and dangerous. Two other possible explanations for their presence can be put forward:

- The traces of metal detected in the analysis were in fact present in the ink, but came from the metal type or other portions of the formes used by Gutenberg, and were "incorporated" onto the paper as a result of the pressure exerted during printing; or
- The traces of metal derive from burning coal containing these metals to make lampblack, which, as the IR and micro-Raman analyses demonstrate, constituted the pigment in Gutenberg's ink.

The fluorescence spectrometry method used by Schwab and Cahill, though excellent for detecting trace metals, cannot identify carbon (or other elements whose atomic weight is less than that of sodium). Consequently, lampblack, though a commonly used black pigment, can be neither detected nor measured by this technique.

The French historian Guy Bechtel, in his *Gutenberg et l'invention de l'imprimerie*, published by Librairie Arthème Fayard (1992), translated into Italian and published by SEI in 1995, takes up Schwab's analyses and presents them with additions of his own, doing so with glaring errors that reveal his ignorance of chemistry.

The analysis shows that the minimum quantities for the elements found on the bare paper of the B42 (sodium, silica, chlorine, potassium, calcium, manganese, iron) are present in identical quantities on the inked portions of the paper; here, however, sulfur, copper, lead and traces of titanium also appear, apparently from the ink.

It is very likely that these minerals – sulfur, copper, lead and titanium – were part of the composition of, and were thus contributed by, the coals in Gutenberg's area that were burnt to produce soot and lampblack, or for heating. Even in the not-too-distant past, the ashman would go from house to house collecting soot, and chimneysweeps would sell it to makers of ink and shoe polish.

On page 459 of the French edition, he states that "the color achieved is always the same despite the variations in the formula of the ink [by which he means differences in the relative proportions of the heavy metals found in the analysis] which occur from one page to the next".
Aside from the fact that these variations would have virtually no influence on the *optical density* of the printed ink (and here we have a demonstration that Bechtel believes these metals, and not the lampblack, to be the pigments), if the American investigators found variations in the ink mixture on different pages, but the color of the printing does not change, *it is obvious that this color does not depend on the metals*, but on something else. That something is the lampblack, whose "black intensity" (scientifically measurable as optical density) varies according to combustion conditions, purity and the fineness attained in the micro-grinding process. In addition (and this is a fundamental fact), lampblack is extremely light: as a result, it forms stable dispersion without precipitating in oily vehicles, which can thus be applied evenly to metal type surfaces.
On the same page of this volume, Bechtel states that "on certain days, significant variations in the percentage of copper versus lead can be seen [in the B42], a fact we find inexplicable". The fact, however, can be explained with no difficulty whosoever, because the composition of lampblack varies according to the type of coal that was burnt. This in turn affects the composition of the ink, which had to be prepared every day, or nearly every day, since it hardens rapidly if left in the open air because linseed oil and the other drying oils employed are readily oxidized and polymerized.

Consequently, the relative proportions of copper and lead would have varied if the daily batches of ink were prepared from lampblack made with coals from different areas, containing different percentages of these metals.
Conversely, if the lampblack is made with coal from the same source, the relative proportions of copper and lead will be the same in each batch of ink, regardless of the day it was prepared.
If, then, Bechtel is correct in saying that 294 production sequences with different batches of ink (i.e., having different proportions of copper and lead, proportions that Bechtel fails to specify) can be identified in the B42, this simply means that the different types of lampblack and soot at the printshop were mixed together, not that imprecise additions of metal salts to a pre-determined recipe were made.

Pure or purified metallic salts were, and still are, far more expensive than lampblack. In addition, it is improbable that sufficient quantities could have been obtained in a period when chemistry was still alchemy; therefore, they could not have been added.
The amount of lampblack needed to produce a good black is quite modest: around 3 to 5%, as lampblack is extremely light in weight.
The abovementioned metals are also found in Gutenberg's 36-line Bible, i.e. the B36, but not in the same quantities; this elements supports my theory, as in that case lampblack was obtained from other coals.

The Cahill team has used the same method to analyze the 36-line Bible and the fragment known as the *Sibyllenbuch* which is kept in the Gutenberg Museum; here, too, considerable quantities of copper and lead have been detected, which therefore has been regarded as "Gutenberg's signature"; my opinion, however, is that these are

accidental facts, due to the composition of the fuels from which the lampblack was obtained.

Rather than by adding metal salts, the ink mixture's drying behavior could have been easily altered by adding small and variable amounts of walnut oil to the main linseed oil, as the two oils have different drying behaviors. As an alternative, it would be possible to adjust the linseed oil's viscosity to reflect the temperature, heating it for longer periods in hot weather and shorter periods in cold weather.

Unfortunately, the incursions of non-specialists, the rarity of Gutenberg's surviving output, the lack of cooperation shown (often for chauvinistic reasons) by museums and of serious scientific analyses with modern instruments which lasted, with very few exceptions, throughout the twentieth century have caused continued uncertainty about the genesis of the B42 and the invention of printing types.

5. Renaissance, seventeenth century and eighteenth century inks

Printing flourished in the sixteenth century. Thanks to the elegance of the typefaces available at the time, and the excellent paper – made from cotton rags – then in general use, the output of that century stands as a brilliant synthesis of artistry and technique.
In the seventeenth century, faced with growing demand for printed books in a Europe ravaged by war and pestilence, printers were forced to sacrifice quality to cope with the rising costs of raw materials. As a result, the editions of this period are often remarkable only for their poor ink and poor paper.
A seventeenth century Dutch method for preparing the varnishes used in printing inks, described by Joseph Moxon of London (1627-1700), celebrated experimenter and author of *Mechanick Exercises on the Whole Art of Printing*, called for a good linseed oil. After the oil was heated, an onion was dropped into it to gauge the oil's temperature on the basis of how quickly the onion cooked. *Rosin* (also known as Greek pitch), dried pine resin ground to powder in a mortar, was then added, and the oil was put back over the fire to dissolve the rosin and boil down the mixture to produce a homogenous varnish. At that point, one once of litharge (lead oxide) was added for every four gallons of ink to remove the tarry sludge that had formed in the mixture: the heavy oxide binds and precipitates the tarry residues. The mixture was then boiled again over a slow fire, allowed to cool, and filtered, after which it was set aside to rest as long as possible before adding the pigments needed to make ink.
According to a recipe by the French printer Martin-Dominique Fertel (1684-1752), on the other hand, walnut or linseed oil was boiled for two hours, adding bread crusts to remove the grease: in other words, the bread was used to absorb the tarry sludge and the excess oil that did not combine with the varnish.
Once charred, the bread crusts were removed and the oil was boiled over a slow fire for another three hours. Since a "weaker", i.e., less viscous, oil was needed in the winter because of the lower temperatures in the printshop (radiators, obviously, were far in the future), Fertel recommends adding an egg (an egg!) at the end. He also says that using turpentine, because of its rapid evaporation, prevents halos from forming around the printed letters, but that overusing it can make the ink dry too fast, causing the work to stick to the type, and thus tearing the paper when the print is pulled.
Consequently, turpentine was to be added to the oil only in a proportion of one to ten. Preparing the turpentine entailed another two hours of boiling, and the turpentine was added to the oil while they were both still hot; the mixture, then, was boiled for another quarter of an hour. Making a good product thus took a long time – and involved serious fire hazards!

Printing's fortunes revived in the eighteenth century, and ink factories sprang up just about everywhere, particularly in England, France and Germany, though all trace of these small ink-making operations has since been lost. The first in order of time, according to the authoritative *Annals of printing* by W. Turner Berry and H.E. Poole (London, 1966), was a company set up in King Street, London, by William Blackwell (a surname that, for an inkmaker, says it all), in 1754.
Other sources assign precedence elsewhere, but in the absence of reliable documentation, we must accept Blackwell as Europe's first ink factory.

The chemistry of the Age of Enlightenment came to the inkmakers' aid with a number of publications – the *Encyclopedie* by Diderot and d'Alambert first and foremost – that illustrated combustion, distillation, mixing and all of the other techniques required to produce pigments and vehicles in explanatory images.
Lampblack continued to be prepared as it had been for centuries, using that classic tool of ancient chemistry, the copper *retort* (which takes its name from its shape, *retorta* in Medieval Latin meaning "bent back") filled with oils, pitch, tar or coal. Heated, these materials would be broken down and distilled to produce carbon-rich fumes, which are

burned under a large metal hood on which the coarser lampblack is deposited. The finer carbons is carried by the rising air through a hole in the hood, ending in a cold chamber on whose walls it is deposited.

An eighteenth century recipe states that the lampblack is blended along with other carbon-laden powders in “boiled” linseed oil, or in other words linseed oil that has been bodied by heating to drive the water out of the flax seed extract and thicken the oil into various degrees of viscosity, depending on the season, the temperature of the work area, and the type of material to be printed.
To eliminate the oily tars that accompany the lampblack, the mixture was heated in copper cauldrons until fumes arose that burned for a few moments: thus was the so-called “flame varnish” produced. The cauldron was then covered to put out the flames. The very viscous ink that this process yielded, penetrated very slightly into the paper and dried more quickly; to increase its viscosity even further, the makers added rosin to the cauldron.

Even in the eighteenth century, colored inks were rarely used (and in the heroic period of letterpress printing were almost unknown); an anonymous manuscript of 1706 refers to only five colors, prepared by mixing powdered minerals with linseed oil: red, orange, green, sienna and blue. Normally, however, makers limited themselves to producing a bit of red for ecclesiastical books (called “black-and-reds” in the trade because of the two colors of their inks). This red ink was made with linseed oil that had been bodied by heating (which eliminates water and causes oxy-polymerization of the oil molecules, thus forming *macromolecules* with crosslinked chains that become longer and longer as the oil thickens) to which finely ground mineral pigments of the desired color were added. Naturally, the color of these inks varied according to the source, purity and batch of the minerals used, while the latters’ scarcity also made them much more expensive than black ink.
A certain air of alchemy continued to surround ink-making for much of the seventeenth and eighteenth centuries, as exemplified by an anonymous recipe for oily red ink found by the author in a seventeenth century manuscript.
Walnut oil is boiled to thicken it, adding the heavy and enormously expensive ground cinnabar (reddish orange mercury sulfide) grain by grain. A few cloves of mashed garlic are then added (perhaps for the sulfur compounds it contains), and the oil is evaporated until it is reduced to one third of its original volume, yielding a viscous, stable product capable of holding the heavy cinnabar in suspension. Nevertheless, I am convinced that the pigment would eventually settle to the bottom of the container, but the alert craftsman would be quick to solve the problem with the simple method of shaking before use. Such homely methods are often the best, and in those days were likely to be the only ones available.

One of the major sources of information about eighteenth century inks is William Lewis’s *Commercium philosophico-technicum* (Oxford, 1763), which can be regarded as the first scientific investigation of iron gall inks and their preparation.
Adding sugar to iron gall inks, as was done by the inventor and engineer James Watt (1736 -1819), famous for his work with the steam engine, had long been known as a way of improving gloss. Sugar (like honey, dextrin, dextrose and gum arabic) ensures that ink adheres better to the paper and dries more slowly; as a result, adding sugar to ink makes it possible to make a “contact copy” of a document simply by pressing another sheet of paper to it within twenty-four hours of the time it was written. This is the principle behind the “letter copying machine” for which Watt and his partner Matthew Boulton (1728-1809) were issued a patent in 1780.

A formulation of this kind was used in a red ink – *bookbinders’ red* – made from chips of red Brazilian logwood (Heamatoxylum campechianum, once known as the Campeachy tree) left to steep in vinegar for three days, after which the infusion was

boiled and filtered. Gum arabic and equal quantities of alum and sugar were added to the extract to give it body and improve the ink's adhesion (the alum, aluminum sulfate, acts as a mordant) to the paper.

Interesting formulations have also come from anonymous compilations of recipes, now in private hands and jealously guarded by their owners, that often come to light by mere chance. The following example is an eighteenth century Piedmontese recipe, found by myself, for a color imitating gold.
Take gum arabic, twelve *grossi* (a unit of weight), and melt it; add one ounce of raw (metallic) mercury and two ounces of ammonium salt (ammonium sulfate). Place the whole in a glass vial sealed in the flame and heat it in an *olla* (an earthenware pot) full of ashes until the salt melts. Then add *orpiment* (red-orange arsenic trisulfide) and brass filings (brass being an alloy of copper and zinc), heating and mixing until the mercury amalgamates with the rest (the vial, we assume, is open, as otherwise it would explode). The result of this procedure, it seems to me, comes nowhere near to resembling gold, but is certain to poison its maker without undue delay.

Towards the middle of the eighteenth century, dyes began to be added to iron gall ink to strengthen its color and make it easier to write with.
Somewhat later (1763), Lewis investigated the extraction of natural vegetable dyes that would be soluble in the varnishes, vehicles and binders used in inks.
He advocated the use of an extract of a tropical American tree, logwood, (*Haematoxylum campechianum* L., 1753), a raw material that was to have major importance in later years. Logwood extract provides a group of reddish dyes that give a purplish tinge to inks.
Lewis's work was followed by the research of the renowned chemist Charles W. Scheele (1742-1786), who addressed the same problems. In this period (and more especially in the subsequent century), increases in metallurgical and mechanical knowledge were applied to the construction of printing presses.

At this point, we will turn to the work of another of printing's pioneers, Alois Senefelder, inventor of lithography (1798) and, above all, of a revolutionary material: lithographic ink.

6. Lithographic ink

There are remarkable parallels between the lives of Aloys Senefelder (1771-1834), to whom we owe lithography, and Johann Gensfleisch, better known as Gutenberg.
If Gutenberg famously pronounced his invention to be “adventure and art”, the same can be said of the sequence of discoveries and inventions credited to Senefelder.
As is often the lot of innovators, the adventure ended in failure for both, though Gutenberg had a harder fate on the whole; the art, on the other hand, manifested itself in both cases through a new power of expression that made printing an inexhaustible medium of communication.

Born in Prague on November 6, 1771, Aloys Senefelder was educated in Munich, which he left to study law in Ingolstadt. After his father’s death, he abandoned his studies and devoted himself to writing for the stage. Unable to have his plays published, he decided to print them himself, and thus started to experiment with copperplate etching.
To practice the reverse writing – writing backwards – that the etching process requires without wasting expensive copper plates, Senefelder hit on the idea of using the stone slabs from the Kehlheim quarries used to pave the streets of Munich as a substitute.
In the copperplate etching technique, the text or drawing to be printed is traced in reverse, as a mirror image, on a copper plate coated with a ground of acid-resistant wax or asphalt varnish. These traced lines cut through the ground, exposing the metal underneath. An acid solution is then applied which “bites” into the exposed metal, but not into the areas protected by the ground, leaving lines sunk into the plate. The plate is then inked and wiped off so that the ink remains only in the etched lines. When the print is made, a positive impression of the reverse image that was traced on the plate will be transferred to the paper: hence the need to write backwards on the plate to produce a legible print.
The story has it that, one morning in July 1796, Senefelder had to write a laundry list. The laundress (Figure 35) was waiting, but he could find no paper, so he used a stone he had polished in order to practice reverse writing, and a greasy ink consisting of beeswax, soap and lampblack that he had made to cover errors he had made in writing so that they would not be etched into the copper plate. Made at low heat, this mixture can be formed into sticks – or lithographic crayons – which can be inserted into a holder and used like an ordinary (though rather large) pencil.
Afterwards, Senefelder was curious to see what would happen if this stone were etched with aqua fortis (dilute nitric acid) for five minutes. He did so, and found that the areas that had been covered with the greasy ink were left in a slight though perceptible relief. He inked them, and was able to pull a print from the stone.
He continued to experiment, and found that when the stone was dampened with an acidic solution containing gum arabic, it became markedly hydrophilic, or in other words absorbed water readily (thanks to the intrinsic porosity of the type of stone used), but would no longer accept ordinary printing ink. The greasy ink he had invented, on the other hand, was repelled by the wet areas, and would adhere to the parts of the stone that had already been inked to produce the drawing.
The chemical explanation for this lies in the fact that greases are nonpolar dielectric materials with little affinity for polar liquids (i.e., whose molecules possess an electric dipole) such as aqueous solutions. This is why an oil or a grease will not mix with water.
Senefelder’s ink can be made almost liquid, and thus brushable, by changing its composition to include a wax solvent such as turpentine. Consequently, the lithographic method is capable of reproducing both drawings – executed with the lithographic crayon – and paintings executed with a brush and this modified liquid formulation, called tusche. Because of this versatility, lithography had enormous appeal for artists, and lithographic prints, either original (i.e., drawn directly on the stone by the artist) or reproductions of existing works, were produced in large numbers.

After drawing or writing with the greasy ink, Senefelder wet the stone with highly dilute nitric acid containing gum arabic to make the non-printing areas more hydrophilic. He then inked the stone with his greasy ink and printed (Figures 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57).
Senefelder gradually arrived at true lithography, based on the "chemical separation" between printing and non-printing areas, relying, not on relief as was the case for letterpress printing, but on the different chemical affinity that ink and water show for the image and the bare areas of the stone, separating the image from the stone by means of the chemical antagonism between acidulated water and oily ink.
Alternating wetting, inking and printing, Senefelder achieved an acceptable product in 1798: this was the discovery of a new printing method, which he called "chemical printing" in the account of his work that he published, much after the fact, in 1818.
The inventor also declared that he could produce 6000 impressions a day with three presses, which demonstrates that he had also solved the technical problems involved in making lithographic prints.

Of the many recipes for lithographic ink, I will give two, one from a well-known source, and one anonymous:

- According to the great nineteenth century lithographer Lemercier (owner of the largest lithographic printing business in Paris) ink should by made of 4 parts of yellow wax, 3 parts of tallow, 13 parts of white Marseilles soap, 6 of shellac, and 3 of lampblack.
- An anonymous late nineteenth century Piedmontese recipe calls for: yellow wax, 400 g; tallow, 300 g: shellac, 500 g; gum mastic in drops, 100 g: purified white soap, 400 g: Venice turpentine, 50 g: olive oil, 50 g; lampblack 100 g.

And here is how to proceed for the anonymous recipe.
Melt the tallow in the hot oil, adding the lampblack bit by bit until the mixture is uniform and the consistency of a very thick cream which can be pressed into a block, as if it were butter.
Separately, melt the wax, half of the soap, and the shellac. At this point, the author, worried that an accident might happen, warns that:
"…you should take the material off the stove before it catches fire …the flames will rise higher and higher and you will have to be careful …to dominate them."
The materials must be mixed in slowly *"…throwing in small pinches, waiting until each melts before adding the next …"*
When everything is liquefied, put out the fire and add the rest of the soap, a little at a time. Add the turpentine after the mixture has cooled (to avoid causing a fire) and then mix thoroughly over low heat. Filter to remove tarry residues. At this point, add the block of tallow and lampblack prepared earlier and place over moderate heat, stirring constantly until the mixture is completely melted and uniform. Then pour the ink onto a stone slab greased with tallow, allowing it to cool and harden sufficiently to be cut into tablets for sale or "cast" in brass molds to make lithographic crayons.

G.I. Arneudo, in his *Dizionario esegetico, tecnico-storico per le arti grafiche*, a dictionary of the graphic arts published in Torino in 1917, states that lithographers use three different types of ink: the "fine", higher quality grade for crayon work, a medium quality grade for printing images based on pen and brush work, and a less viscous, lighter grade of ink for printing with fast and more or less automated presses where there would be a risk of tearing the sheets of paper.
Arneudo also says that the lithographic inks used in the late nineteenth century employed varying proportions (depending on the use for which they were intended) of soap, mastic in drops, yellow shellac, virgin wax, saltpeter and lampblack that had been purified to remove salts, resins and oily components.

Senefelder's lithographic method, inks and press remained unchanged until the introduction of offset lithography in 1905; even today, lithography as an artistic medium still uses the same "stone-printing" techniques developed originally by Senefelder. Major changes, on the other hand, have been made for the inks now used in offset printing.

7. Advances in chemistry

In the nineteenth century, advances in chemistry opened up new horizons for ink making. In 1820 Reid, following in the footsteps of Bostok, found that fermentation of tannic acid by a mold produced pure gallic acid, which combined with ferric sulfate yielded an intense black color. After this, attempts were made to eliminate iron salts from ink-making processes, as their oxidation damaged manuscripts.
The famous Swedish chemist Jöns Jacob Berzelius (1779–1848) substituted iron salts with ammonium vanadate (1832), which reacts with gall to produce an indelible black liquid. This liquid, however, was found to fade when exposed to light for prolonged periods.
The first true vegetable dye used in inks was natural indigo (extracted from *indigofera tinctoria),* followed by indigo treated with sulfuric acid and other chemicals to make it more soluble. Potassium chromate began to be added from 1848 onwards: inks of this kind were reddish or purplish when applied, and turned black afterwards.
Other advances were made by Runge (1847), who can be considered the father of modern writing inks. He treated logwood with potassium chromate, obtaining a black ink with neutral pH.
The so-called “alizarine ink” which was to be so successful in the nineteenth century was invented by Eduard Leonhardi (1826-1905), whose patent dates to 1856. Alizarin is a red dye that had been extracted from the madder root since ancient times, and was then reproduced synthetically starting in 1858. Until then, the iron salts used in making inks were held in suspension by the thickening action of gum arabic. Leonhardi introduced a new formula in which the reaction with the iron salt did not take place in the liquid, but on the paper, as a result of the oxidizing action of the air on the salts, which do not react with alizarin. Consequently, there was no longer a risk that the salts would settle to the bottom of the inkwell. Instead of being black, this ink was thus the orangish color of the alizarin dye. On the paper, it would slowly darken as the ferrous salts oxidized into ferric iron, which with alizarin yields a rich, glossy black.

Prussian blue, also called Berlin blue or Paris blue, a synthetic dark blue pigment, was discovered by accident in Berlin by Diesbach and Dippel in 1704, though it began to be used in ink production only towards the middle of the nineteenth century. Chemically, it is *ferric ferrocyanide*, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Many attempts to produce dye-based inks were made, especially in the nineteenth century, but the real breakthrough came in 1856, when William Henry Perkin, attempting to synthesize quinine, happened across mauve, a violet dye derived from *aniline*.
The appearance of aniline colors around 1860 revolutionized the world of dyes, making it possible to produce writing inks based on pure dyes which neither clog the pen nor corrode paper.

For black inks, aniline dyes such as *induline*, *methyl violet* and *nigrosine* were used. For reds, common synthetic dyes include *rhodamine* and *eosin.*
What followed is the history of the modern ink industry, a subject we will return to later.

The new dyes opened the way to many new kinds of “sympathetic” or “invisible” ink, consisting of substances that change color when mixed with an acid or base (*phenolphthalein*, for example, which goes from colorless to purple when exposed to ammonia); many others rely on a full-scale chemical reaction that yield colored salts from colorless writing fluids (the classic example is *cobalt chloride*, nearly colorless, which turns blue with *potassium ferricyanide*).

7.1 Nineteenth century ink-making

The equipment required for ink-making is neither costly nor complicated to operate; essentially, the only things needed are containers for mixing the solid and liquid raw materials, a few filters, and more containers where the ink can be left to age and settle.
The containers used were wooden vats, or even ordinary barrels, when the solid and liquid raw materials were mixed into solution without heating. If heating was needed, cylindrical metal boilers with a slightly concave bottom were used instead of vats. These boilers were made of heavy gauge iron sheet, and could be chromium plated to improve their resistance to corrosive chemical reagents, or enameled if the solutions to be heated contained substances that could be affected by contact with metals.
In certain cases, however, materials could also be heated directly in the wooden vats by connecting a steam generator to them.
Nineteenth century boilers and vats already featured a manual or mechanical stirrer to mix and dissolve the solid raw materials in the liquid solution.
Where small quantities of liquid had to be filtered, ordinary cloth or paper filters placed in large funnels were sufficient. For larger volumes, filter presses were already in use by the end of the century. These units consist of a series of removable wooden or metal frames, each carrying a sheet of high-grade filter paper or cotton canvas. A pump forces the cloudy liquid through each of the frames, which retain the solid matter, and the filtered liquid is collected in a channel below the press.
Care was taken to ensure that the water used for nineteenth century writing inks did not contain salts of iron, manganese, calcium or magnesium: compounds of iron and manganese can cloud certain aniline dyes, while calcium and magnesium salts cause tannin, and many dyes, to precipitate out of solution. Natural waters, however, invariably contain mineral salts, especially those of calcium and magnesium.
Hard waters are far more abundant in nature than soft waters. Before they are used, these waters must thus be softened by means of a treatment that removes most of the calcium and magnesium salts.

Inks are rarely ready for use immediately after they are made; they acquire the desired properties only after a certain period of rest, away from contact with the air, in which a number of complex phenomena occur in a process of “maturing”. Good black writing inks were left to rest for six to twelve months.

In 1818, ink-making was put on an industrial basis when Pierre Lorilleux, printer at the *Imprimerie Royale,* founded an ink factory in Paris. Success came quickly, and to meet the flood of orders he received, Lorilleux was soon obliged to add to the capacity of his first primitive workshop on the banks of the Bièvre at Meison Blanche (1820) by building a second, and far larger, factory on the hill at Puteaux (1824).
In 1823, Savage published a book dealing with all the major methods for making black and colored printing inks, while in 1848, H.D. Wade, a New York druggist, was the first to experiment with mixtures of resins as a partial substitute for linseed oil.

In the meantime, sophisticated metal printing presses appeared on the market (Figure 58), fruit of the period’s improvements in machining techniques.

1816, Angelo Belluschi, a former pressman, set up a small printing ink plant in Via Moscova 37, Milan. Two years later, he hired Camillo Orsenigo, who became a partner in 1829 and owner of the plant in 1850.
In 1857, Camillo’s son Francesco Orsenigo introduced the first three-roll ink mill – a heavy machine with three granite rolls that replaced the mortals and pestles previously used to grind inks. The Orsenigo factory enjoyed considerable fame, not least because it was the only Italian plant to patent its inks. It was equipped with twenty steam-driven machines for making letterpress and lithographic inks. The company also made inks for newspapers printed on reel-fed rotary presses: revolutionary for their day. Prices

ranged from 1 to 2 Lire per kilogram, depending on color. Also highly successful – and, at 20 Lire, highly priced, was the *Tavolozza tipografica* (The Printer's Palette) published by Orsenigo.
In Torino, the first ink factory was founded by Francesco Berra, ex-pressman at the Stamperia Reale. In 1829, Berra displayed several examples of colored and black and white prints made with his own inks at the city's Public Exposition. His work won a medal, though only a bronze one.
In 1831, the "Fratelli Berra" factory applied for a license that would give them exclusive rights to produce inks "by appointment" in the Royal States of Savoy, but the Consiglio di Commercio – the kingdom's board of trade – refused on the grounds that an ink factory already existed …in Genoa! Not exactly next door, perhaps, but how many ink-makers could a self-respecting little state possibly need? Undaunted by this denial, the company continued production, and contributed to freeing Piedmont from its dependence on imported French inks.

By the end of the nineteenth century, the chemical industry produced thousands of kinds of pigments and dyes, and ink-makers had only to choose the ones that would be best for each particular need. To entice prospective customers, ink producers arrayed their wares in chromolithographed labels showing Oriental landscapes and exotic odalisques in entire rainbows of alluring color, which even today have lost none of their appeal.
Then as now, pigments were chosen for their hue, saturation, purity, lightfastness, and insolubility in water and oils (Fig. 59,60,61,62,63,64,66,67,69,70,71,72,79,83).
Other properties depend on the varnishes and vehicles used, and include their ability to ensure that the ink has the right consistency (the right amount of body and tack), can produce a good, glossy print, and has sufficient abrasion resistance.

7.2 A brief digression on metal pens and nibs

Metal pens have also had an importance of their own in the development of writing and the history of ink. Metal pens have very early origins, though the exact date of their invention is not known. Naturally enough, the encyclopedia *Larousse*, practically a French national institution, patriotically states that the metal nib was invented in the second half of the eighteenth century by a French mechanic, one J. Arnoux. In the English-speaking world, the magazine *Cosmos*, in its issue of September 15, 1900, assigns credit for the invention to the American Peregrine Williamson, a jeweler, around 1800. The Germans also claim paternity of this tiny but nonetheless important instrument, attributing it to a schoolteacher in Koenigsberg named Burger, who published an account of his new contribution in 1808. But the Englishman James Perry came to hear of the invention, and took out a patent for it in 1830. As compulsory education spread throughout Europe and beyond, millions of Perry's steel nibs were sold around the world, and he quickly became a millionaire.

The metal pen, with its replaceable nib slipped into a holder, completely superseded other writing implements because of its inherent advantages The nib is flexible and long-lasting, and can be made in different shapes and styles to imitate ancient forms of calligraphy or invent new ones. Steel nibs were the most economical, though they tend to rust. This is a problem that nickel-plated nibs (the humble nickel looks like gold) do not have, while bronze or chromium-plated and stainless steel nibs were also in considerable demand, thought their prices are obviously higher. British brands were among the most important, and were widely available even in Italy: our grandparents could name such famous nib makers as *James Perry, John Mitchell,* and *Hinks Wells & Co*. Well-known French products included those by *Blanzy-Poure, Baignol & Fairon, Mallat,* and *Conté*, while the Germans could boast *Heinze & Blankertz* of Berlin, *Brause & C.,* and *Soennecke* of Bonn (Figures 65,68,73,75,80,81,82,84,86,88).

In the Italy of the 1920s, prominent metal pen makers included *Presbitero, Legnani, Ruspi, Locati* and *Fiore*. Each producer had a series of exclusive models, each identified by its own trademark. Ruspi, for example, offered the *Astoria, Cobaltea, Elettra, Trionfo,* and *Sahara* lines, while Legnani models included the *Freccia d'oro, Gloria, Littorina, Serpentina, Impero* and *Lux*, names redolent of the Fascist period. Some of these pens are amusing because of their odd shape: the "penna reale", for instance, impressed with a royal crown, or the "penna antonelliana", modeled after Torino's Mole Antonelliana, symbol of the city and most prominent feature of its skyline.

Many other makers served the large market for metal nibs. And then came the 1950s and the unstoppable rise of the ballpoint pen: unstoppable despite its early ban from elementary schools, where fledgling penmen were still required to leant to "write in ink"!

7.3 New writing implements

A pen that would not have to be dipped continually in the inkwell is a very old idea. The first historical record of a pen carrying its own supply of ink dates back to the tenth century. We are told that in 953 AD, the caliph of Egypt demanded a pen that would not stain his hands or clothes, and was provided with a pen which held ink in a reservoir and delivered it to the nib via gravity. Obviously enough, this is all we know of this pen.

Documented attempts to construct a reservoir pen are far more recent: drawings by Leonardo da Vinci show a pen with an ink chamber that has been reconstructed in modern times on the basis of these few sketches. Some scholars maintain that careful analysis of the writing in Leonardo's codexes shows it to have a regularity and continuity that could not have been achieved if the pen had had to be dipped in the ink every few moments; the same is true, they say, of the many ink drawings that illustrate the codexes. It is thus not too far-fetched to conclude that Leonardo did in fact make a reservoir pen, and used it in his work.

In his *Delicia Physic-Mathematicae*, the German mathematician, inventor, poet and librarian Daniel Schwenter (1585-1636) describes a pen made from two goose quills, where one quill served as a reservoir for ink inside the other quill. The ink was sealed inside the quill with a cork, and was squeezed through a small hole to the writing point.

Pens of this kind were produced in the seventeenth century, but none survive. Progress in developing a reliable pen was slow, however, until the mid-nineteenth century, largely because of the very imperfect understanding of the role played by air pressure in the operation of reservoir pens, and the fact that inks were still highly corrosive and full of sedimentary inclusions.

The modern history of the fountain pen began in 1780, when a certain Scheller made a bronze and horn prototype of which little is known; it was not until 1827 that the French government issued a patent for a reservoir pen invented by a young Romanian, Petrache Poenaru (1799-1875), physicist, engineer and designer of Romania's current tricolor flag, who was then studying in Paris.

Starting in 1850, there was a constant increase in fountain pen patents and the number of pens in production. It was only after three key inventions, however, that the fountain pen became a widely popular writing instrument: the iridium-tipped gold nib, free-flowing ink, and the hard moldable rubber, or *ebonite*, used for the pen barrel and developed by Charles Goodyear and Thomas Hancock in 1843 through the prolonged vulcanization of a mixture of natural rubber and sulfur.

In 1870, Duncan MacKinnon, a Canadian, made a stylographic pen with a hollow, tubular nib and a wire acting as a valve: a technique adopted for the pens employing India ink which were long used for drafting and technical drawing. Mass production of these writing instruments began towards the end of the century, when they became a popular status symbol.

In this period, fountain pens were filled by unscrewing a portion of the hollow barrel or holder and inserting the ink by means of an eyedropper. This was a slow and messy system. Fountain pens also tended to leak inside the caps and at the joint where the barrel opened for filling. The problem to be solved was that of creating a simple, convenient self-filler that would not leak.

The modern fountain pen contains a reservoir of liquid ink which is supplied precisely and constantly to the nib by means of a feed system which operates through a combination of gravity and capillary action. Ink can be delivered to the nib from pre-filled cartridges or a mechanism similar to an eyedropper, or by using any of a variety of ingenious systems. Most fountain pens use disposable ink cartridges or a reservoir filled with a screw or piston mechanism (Figures 95, 96).

For the more costly models (an expensive fountain pen is always a status symbol), chrome steel nibs are replaced by wear-resistant iridium tipped gold or even platinum nibs. Fountain pens, once among the most common of writing instruments, have been produced in innumerable designs, ranging from the starkly ergonomic to the lavishly luxurious.

A number of formulas for fountain pen inks (as indicated by the 1965 edition of the classic Italian chemistry reference, the "*Nuovissimo ricettario chimico*") contain varying percentages of glycerin, ethylene glycol and distilled water in addition to dyes such as methyl violet, nigrosine and so forth. There have been no important changes in this area in recent years, as the advent of new writing implements such as ballpoint, rollerball and felt-tip pens has caused consumption to drop sharply. Nevertheless, bottles of fountain pen ink are still sold, and the elegant ink bottles of bygone days have, like bottles of vintage wines, become prized collectors' items, proudly displayed in glittering showcases (Figures 90, 91, 92, 93, 94, 97, 98, 99).

7.4 The ballpoint pen: revolution of the spheres

The history of the ballpoint pen had a definite beginning, if we look only at documented patents. How and when the idea arose, however, is open to debate.

In 1888, John Loud, an American tanner, patented several types of marking pen featuring an ink reservoir and tip containing a small rotating ball that applied thick ink to leather hides. John Loud's pen was never produced or used for writing on paper. A replacement had yet to be found for the fountain pen and its ink that tended to smear if the writer was too fast: a problem much decried by the movers and shakers of the bustling industrial age.

In 1891, a similar patent was filed by a certain Edward Lambert. The ballpoint pen we know today, called a *biro* in many parts of the world, owes this name to its real inventor, the Hungarian journalist *László József Bíró* (1889-1985). Birò first tried to eliminate the problem of smudging encountered with fountain pens by replacing the ink with the fast-drying type used to print his newspaper. Printing ink, though, was thick and hard to write with, since it would flow into the fountain pen's nib barely, if at all. So Birò had another idea: fitting a tiny metal ball in a socket on the tip of the pen, which would thus distribute the ink more evenly on the paper. It is said that the idea came to

Bíró from seeing a soccer ball roll through a puddle and leave a wet stripe on the asphalt.

Birò's experiments were interrupted by history: the Second World War was looming on the horizon, and Birò, together with his family, fled first to Paris and then to Argentina. Here he began to produce his pen with the help of various experts: to operate correctly, it needed a metal ball with very precise dimensions that could only be supplied by a Swiss company. Another problem was that of developing an ink with the right viscosity: initially, this was an area where Birò was assisted by his brother, György. In 1935, Birò patented his pen in Hungary.

In the same year, Frank Klimes and Paul Eisner were the first to put a ballpoint pen on the market: the *Rolpen*. In 1939, Biro tried to produce his pen in France, but was forced to stop because of the war. It was not until 1943 that he was able to patent his invention and, financed by Henry Martin, started to produce it in Argentina as the *Stratopen*. In 1945, the Italian baron and naturalized French citizen Marcel Bich (Torino 1914 –Paris 1994) bought the Birò brothers' patent and began to manufacture pens in small batches, as he did not yet have the technology to improve the produce and make it mass-marketable.

Bich, born of a noble family from Italy's Valle D'Aosta who had moved first to Torino and then to France, created an industry to which he gave his own surname, minus the final 'h': Société Bic. He perfected the ballpoint and sold it, in ever-increasing volumes, around the world: it was perhaps the first example of the disposable consumer goods that have become such a feature of modern life. Bich had two other ingenious ideas: the disposable razor and the disposable cigarette lighter. Today, and every day, millions of people around the world write, shave and light their cigarettes with Marcel Bich's economical and extraordinarily practical inventions.

The first great commercial success for the ballpoint pen came in October 1945, when Milton Reynolds sold his pens at Gimbels Department Store in New York. A crowd of over 5000 people jammed the Manhattan store's entrance: astutely, Gimbels had taken out a full-page ad in the *New York Times* the day before to promote the first sale of ballpoints in the United States. The ad described the new pen as a "*fantastic...miraculous fountain pen... guaranteed to write for two years without refilling*". On that first day of sales, Gimbels sold out its entire stock of 10,000 pens – at the hefty price of $12.50 each.

Bich became enormously wealthy, while Birò died poor in Buenos Aires in 1985; Argentina, however, celebrates "*Inventors' Day*" on Birò's birthday, September 29.

The ballpoint pen consists of an internal chamber (or refill) filled with a viscous ink that is dispensed at the tip by the rolling action of a small metal sphere between 0.1 mm and 1 millimeter in diameter; the more economical pens have larger diameter spheres. The sphere may be steel of tungsten carbide, or even, on the more expensive models, sapphire. The chamber holds from 0.4 to 0.6 grams of extremely viscous ink, which in theory is enough for a line 15,000 to 16,000 meters long. The ink dries almost immediately after contact with paper (Figures 100, 101, 102).
Inexpensive, reliable and maintenance-free, the ballpoint has largely replaced the fountain pen.

Ballpoint pen ink must be thick enough not to run, or in other words leak past the metal tip and cause stains when the pen is set down somewhere or put in a pocket. It must write smoothly, but not migrate through the paper and be visible on the other side of the sheet. It must also stay at the right viscosity, even after the pen has been used for hours or when the temperature changes.

In addition, the ink acts as a lubricant for the metal ball. The coloring agents it contains are soluble in oil: alkaline dyes dispersed in fatty acids, acid dyes such as nigrosine – economical, but tending to break down under UV light – and the more lightfast phthalocyanines and methyl violet, as well as pigments or graphites dissolved or suspended in a sufficiently viscous vehicle.
The vehicle may be a high molecular weight alcohol, an ester, mixed with small amounts of natural or synthetic resins. Until around 1970, vehicles contained olein (oleic acid), though this is no longer used today because of its tendency to oxidize, polymerize and stop flowing. Currently, esters such as isostearate (glyceryl) or oleylsarcosinate, which do not oxidize and block the flow, are used together with glycols and polyglycols that are not subject to oxy-polymerization, and may be combined with stable synthetic resins.
An important innovation has recently been introduced: oil-based inks have been replaced by highly fluid gel inks which write very smoothly, much like a fountain pen. These inks have gained a large market: though fluid, they do not drip because of their carefully controlled use of *thixotropy*. This thixotropy means that the ink becomes very viscous when the pen is not being used, but its viscosity drops abruptly when the pen starts writing. The phenomenon is caused by the change in velocity that the pen undergoes in writing, and is made possible by special “associative” polymers contained in the ink.

7.5 A new way of writing: fiber tip pens

Fiber or felt tip pens first came on the market over thirty years ago. They use low-viscosity ink that flows readily through the capillary network formed by the *sintered* (i.e., bonded together by partial melting) polyester fibers that form the pen’s tip. If their fluidity and drying properties are well balanced, the inks used in these pens write smoothly and produce clean, crisp lines in a variety of widths, depending on the size of the tip. These inks now consist of water-based solutions of dyes that are safe for children. Adding *high boiling* liquids such as ethylene glycol to the ink formulation prevents the tip from drying out, extending the pen’s life.
Permanent markers, on the other hand, use inks with an alcohol-based vehicle and can write on virtually any surface, making markings that cannot be washed off with water. Tip sizes vary from the ultra-fine *microliners* to the wide-tip markers used for signs and posters.

Inks general consist of acid or basic dyes in an alcohol base. More rarely, they may employ grease-soluble dyes in a base consisting of a nontoxic hydrocarbon. Both types contain a resin, which must be soluble in alcohol in the first case and in hydrocarbons in the second.

Highlighters, a more recent invention, are also widely used. They contain fluorescent dyes that do not photocopy well in normal copiers because of their high *reflectance*: they reflect the light beam moving across the paper in the machine, and thus show up on the copy as almost white.

Another type of fiber tip marker is the *whiteboard marker* or *dry-erase marker* used on the painted or plastic coated whiteboards that have replaced chalkboards in many schools. Whiteboard makers can be erased with a cloth, without creating the clouds of chalk dust that once hung so long in the classroom air.

8. New printing inks

To round off this brief history, we will also devote a little space to contemporary inks, though their variety and complexity deserve far more attention than can be devoted to them here.
In the late nineteenth century, the introduction of triple roller ink mills with granite – or even harder jasper – grinding rolls had made it possible to produce much finer pigment pastes. By the turn of the century, according to Arneudo, the finest and highest quality printing ink was ground ten or twelve times.
Once the hand press had been abandoned, flatbed cylinder presses were first supplied with sheets manually. Later, towards the end of the nineteenth century, they were equipped with mechanical automatic feeders that sped up production and made presses safer to work with. This, however, made it necessary to develop faster drying inks to prevent "set-off", or in other words the transfer of ink from one sheet to another when they are stacked at the delivery end of the press.

Where a single formula had once been sufficient, many different types of printing ink were gradually developed for different impression techniques and different types of work, using, for instance, higher viscosity formulations for sheet-fed presses and lower viscosity inks for the faster web-fed machines.
Inefficient mineral pigments were abandoned in favor of synthetic pigments for colored inks. For example, inorganic mineral pigments have been replaced by organometallic pigments such as copper phthalocyanine, which have higher chromatic intensity, produce more uniform colors, are lighter in weight, and are compatible with a wide range of vehicles.
The major thrust of research and development work has shifted away from writing inks, to concentrate to a much greater degree on printing inks and the methods for producing them.

After 1930, new resins derived from polymers synthesized from petroleum products were used for varnishes and binders. Vehicles made with these novolac phenolic resins have more consistent properties than those produced from natural substances, which can vary significantly according to source and age.
Following the Second World War, synthetic resins made enormous steps forward, becoming the basis of all printing inks.

Even with all these changes, the history of ink is sometimes one of continuity. Armando Maloberti of the ink factory of the same name tells me that in the 1930s, the last descendent of the Orsenigo family, Camillo, was the driving force who enabled the well-known Paris ink producer *Lorilleux-Le Franc* to expand its Italian business. He made a fundamental contribution to setting up the Lorilleux facilities in Via Benigno Crespi, Milan, where the company remained until it relocated to Senago in the 1970s. Lorilleux continued its growth in Italy by absorbing Battistini's equally well-known company, *Cometa S.p.A.* (Figures 74,76,77,78,85,87,89).

More recently, *Lorilleux* formed an alliance with the British maker *Coates* in the late '80s. The Coates Lorilleux partnership was then acquired by *TotalFina*, which also bought the *Colorama* group. At the end of the last century, Coates Lorilleux merged with *Sun Chemicals*, a wholly-owned subsidiary of Japan's *Dainippon*.

8.1 High-viscosity inks

Inks with a highly viscous vehicle, known in the trade as "paste" inks, have been used from the beginnings of printing down to our own day. They are still extremely important, as they include letterpress inks, offset inks and gravure inks.

To give a brief description of how these materials work, we can say that the film-forming portion of the ink laid down on the paper, which consists of the various kinds of synthetic resin that make up the varnish, stratifies and solidifies instantaneously, "trapping" the pigments. The volatile components, on the other hand, are absorbed by the paper fibers and then released more slowly.
Letterpress and offset ink formulas differ in several respects: offset inks do not contain certain pigments that bleed as a result of the dampening used in offset printing, while their varnishes cannot contain components that tend to form oil and water emulsions.

Polychrome prints are produced using the three basic printing ink colors: yellow, magenta (a purplish red) and cyan (blue-green), which can be combined together to provide a full range of colors through "*subtractive synthesis"*.

Obviously, a modern ink is made up of many different ingredients. Once the pigments and dyes have been selected, and the resins for the varnish, it will be necessary to determine the relative proportions that will be needed to produce the desired color and the right amount of body (viscosity) for the printing method that will be used. A variety of dispersants, wetting agents, viscosity modifiers, plasticizers, driers, surfactants and biocides must them be added.

Because of their high speeds, modern presses require inks that retain a certain amount of body, but have less tack to prevent problems such as picking, i.e., lifting and pulling the paper surface, that could result in tearing with the cheaper and thinner stocks used today. Gelling agents and rheology modifiers are thus used, either as components of the ink or added at the time of printing.

Polydispersed varnishes are used to ensure that the ink dries quickly – almost instantaneously – on the paper stock. When these varnishes hit the paper, they separate into two parts, a fluid and a binder. The solvent-based fluid penetrates into the paper's pores through capillary action, while the binder or film-forming portion of the ink, which consists of hard resins, quickly thickens to form a compact, but not entirely dry, layer. We thus have a form of "selective penetration" that causes the ink to set rapidly; drying will be completed in a few hours without ink set-off or blocking, i.e., the problem where the printed sheets stick together.

Fast web-fed offset presses use heatset inks: the freshly printed stock passes through a heating unit that emits infrared radiation which is absorbed by the varnishes and binders used in these inks, drying them by evaporation.

8.2 Low-viscosity or "liquid" inks

Like their paste counterparts, liquid inks also consist of resin and solvent vehicles containing pigments and dyes that produce the desired color. They include rotogravure inks, used in printing large runs of illustrated magazines and wrapping paper, and flexographic inks, used for newspapers, packaging, flexible plastics and metal foils. Both types share certain characteristics. The first and most important of these characteristics is that they must be based on volatile solvents so that they can dry by rapid evaporation. Consequently, the binders are liquids, though dense ones.
The solvents used in the two types of ink differ: xylene (an aromatic hydrocarbon derived from petroleum) and ethyl acetate for rotogravure inks; ethyl alcohol and water for flexographic inks. The non-aqueous solvents are recovered and recycled.
The properties required for the pigments used in liquid inks are essentially the same as for other inks: lightfastness, resistance to solvents, and resistance to oils and fats (the latter is particularly important for inks used on packaging materials in contact with foods).

Other important properties for pigments include fineness, softness and dispersability in vehicles. The most commonly used pigments for rotogravure inks are benzidine yellows and phthalocyanine blues. For blacks, the basic pigment is still lampblack.
For flexographic inks prepared with dyes dissolved in alcohol, a fixative such as synthetic tannin and/or lacquer is usually added to improve adhesion to the substrate or prevent bleeding if it gets wet.
For many decades, flexographic printing meant printing with aniline dyes: the process, in fact, was called aniline printing. The inks were often prepared at the time of use by the printers themselves. This was not necessarily complicated: for example, the printers could take 10 kilograms of ethyl alcohol and dissolve around 2 kilos of Victoria blue in it, shake vigorously, and they had their ink.

Hot air or infrared (IR) radiation are used to speed up drying and make sure it is complete. For the resins used in these inks, the main requirement is good solvent release, as otherwise the ink could not be used on fast machines. A thin coating of overprint varnish is often applied to the printed material after the ink has dried to protect it and improve appearance.
The utmost attention must be devoted to ensuring that the dried ink film is resistant to abrasion. Abrasion resistance depends on how well the pigment is coated by the binder, or in other words, the pigment's wettability.

The ink's runnability – or in other words, how well it interacts with the press and the substrate – and perfect pigment dispersion are key properties that ensure that the ink can be applied evenly and continuously. Another important consideration is the fact that solvents may be toxic, and must thus be recovered after evaporation and recycled rather than being released into the environment.

8.3 Screen printing and engraving inks

Screen printing and engraving are printing methods that are now largely restricted to the fine arts, where both are widely used, and to special applications: engraving is employed for banknotes, stock certificates and the like, while screen printing is used for premium packaging and to print on non-flat surfaces.
Screen printing inks and engraving inks dry by oxidation and polymerization, or in other words, slowly. Four to five hours after printing, they have set sufficiently to allow the prints to be handled. Complete drying takes two or three days. The varnishes for these traditional inks are made with drying oils (linseed oil, wood oils, etc.) and their derivatives (lithographic varnishes, glycerophtalic resins), plus phenolic resin binders and lead, cobalt or manganese driers.
Screen printing inks have recently been developed that dry by photopolymerization with brief exposure to ultraviolet (UV) light at a calibrated radiation wavelength. This has made it possible to increase the range of applications for screen printing, which has always been appreciated for the excellent colors and high quality it can produce.

The thickness of the ink layer deposited on the substrate with screen printing is approximately ten times greater than with offset printing: several hundredths of a millimeter, and in some particular cases – fine art reproductions, for example – it may be as much as one tenth of a millimeter.
Screen printing inks are used to print on a wide variety of materials: paper, cardboard, wood, leather, cloth, metals and rigid and flexible plastics.

Other so-called "synthetic" screen printing inks are available which are based on vinyl or cellulose base binders dissolved in solvents. These inks dry by rapid evaporation in only a few minutes.

Recently, inks based on hard epoxy resins have been developed which yield prints with high surface gloss and mechanical strength.

8.4 Specialty inks

There is an incredibly variety of inks that are used only for special or limited purposes and are thus not widely known, which we will mention here because of their intrinsic interest.
Luminescent inks, for instance, reflect light in a particular way. They derive their essential properties – *fluorescence* or *phosphorescence* – from the pigments they employ.
Fluorescent pigments make the print brighter because they also reflect the (invisible) ultraviolet components of the spectrum in visible light, an effect which ceases when the pigment is no longer excited by light. Phosphorescent pigments, on the other hand, continue to be luminescent, i.e., emit light, even after the exciting cause has been removed, because they return the light energy that was accumulated during exposure. The vehicle used for the pigment must be such that it does not interfere with this phenomenon. Phosphorescent pigments have a rather large crystalline grain size, and in practice can thus be used only in screen printing inks. By contrast, fluorescent organic pigments are fine, soft powders and can be used to produce writing inks (as used in fiber tip pens and highlighters) and in offset inks for printing brilliantly colored posters.

The panorama of inks in current use is so broad and complex that we can do little more than list them here.
There are moisture-set and steam-set inks, that dry and bind to the paper by precipitation when exposed to water or water vapor, two-tone inks, copy inks and security inks for checks and banknotes, liquid and powder toners for photocopiers, magnetic inks that can be recognized by electronic reading equipment, metallic inks in many different colors, as well as iridescent and pearlescent inks, liquid ink-jet inks for fast printers, waxy sublimation inks for slower printing processes, scented inks, and so on, almost endlessly. Obviously, these inks are protected by patents, and the technological complexities involved in their formulations are difficult for the non-specialist to grasp (fig. 103,104,105).
Thus, the chemical composition of these mixtures and specific functions of their components are beyond our scope here, which is essentially to provide a brief, though necessarily technological, history of ink.

Conclusion

To conclude this study, which has proved far more engrossing than I would have thought possible at the outset, I would like to quote a thought expressed by the Benedictine novice Adso in Umberto Eco's *The Name of the Rose*, because it conveys the noblest function that ink can fulfil: passing on knowledge, and preserving it even in the most tragic moments of history.

"… for centuries and centuries men like these monks have
seen the barbarian hordes burst in, sack their abbeys,
plunge kingdoms into chasms of fire, and yet
they have gone on cherishing parchments and inks,
have continued to read, moving their lips over words
that have been handed down through centuries and
which they will hand down to the centuries to come."

Chronological bibliography

Alessio Piemontese, *De secretis libri septem,* Basle, 1557
Giovan Battista della Porta, *Magiae naturalis libri viginti,* 1567
Schwenter, Daniel, *Delicia Physic-Mathematicae*, Nuremberg, 1636
Marci von Kronland, Johannes Marcus, *De proportione motus figurarum rectilinearum et circuli quadratura ex motu,* 1648
Otto Tachenius, *Hippocrates Chimicus,* 1666
Moxon, Joseph, *Mechanick Exercises on the Whole Art of Printing, London, 1683-84*
Caneparius, Petrus Maria, *De Atramentis cujusque Generis,* London. 1660
Diderot and d'Alambert, *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des métiers*, published from 1750 to 1770
Boyle, Robert*, Some considerations touching the Usefulness of Experimental Natural Philosophy,* Oxford, 1763
Lewis, William, *Commercium philosophico-technicum,* Oxford, 1763
Luckombe, Philip, *The history and art of printing*, London, J. Johnson, 1771
Hullmandell, Charles, Manual of lithography, London, 1832
Timperley, C.H. *The printer's manual*, London, H. Johnson, 1838
Beckmann, History of Inventions, vol. I p106, vol. II p266, London, 1846
Figuier, Louis, *Inventions anciennes et modernes*, Paris, Hachette, 1865
Smith, William, *A School Dictionary of Greek and Roman Antiquities,* New York, 1873
Doyen, Camillo, Manuale di litografia, Hoepli, Milano,1895
Guarreschi, Icilio, *Gli inchiostri da scrivere*, Milano, 1915
Arneudo, Isidoro, *Dizionario esegetico, tecnico-storico per le arti grafiche*, vol. 3, Torino, 1917
Longo and Simonelli, *Inchiostro,* in *Enciclopedia Italiana Treccani*, vol. XVIII, 1933
Schedula diversarum artium by Theophilus Presbyter (XI-XII century) Theobold, Berlin, 1933
Davies, Hugh*, Devices of the Early Printers* 1457-1560, London, Grafton, 1935
Bargillat, Alain, *Encres d'imprimerie et couleurs*, in Enciclopedie francaise, vol. XVIII, Paris, 1940
Gallo, Alfonso, *Il libro*, Studium Urbis, Rome, 1942
Jennett, Sean, *Pioneers of printing*, London, Routledge, 1958
Febvre, Lucien, Martin, H.J., *L'apparition du livre*, Paris, Michel, 1958
C.H. Bloy, *A history of printing inks*, 1967
Berry, W. Turner, and Poole, H.E., *Annals of printing*, London, 1966
Italia, A. *Pigmenti per inchiostri*, Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Villa, A., *Inchiostri e materiali per la stampa*, Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Orsenigo, Camillo. *Inchiostri da stampa,* in Enciclopedia della stampa, SEI, Torino, 1968
Soave, Emilio, *L'industria tipografica in Piemonte*, Torino, Gribaudi, 1976
Vandier-Nicolas, Nicole. Art et sagesse en Chine, Presses Universitaires de France - PUF, 1985
Gusmano, Alessandro. *Identificazione di stampe antiche e moderne,* Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1990
Bechtel, Guy. *Gutenberg*, Paris, Librairie Arthème Fayard, 1992
Gusmano, Alessandro. *Due secoli di litografia*, Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1994
Benevello E., Gusmano A. *Inchiostri per la stampa,* in *Grafica*, vol.III, Arti Poligrafiche Europee, Milano,1995
Gusmano, Alessandro. *Stampe d'arte e di pregio*, Milano, Arti Poligrafiche Europee, 1999
A. Bartl, C. Krekel, M. Lautenschlager, D. Oltrogge. *Liber illuministarum*, Stuttgart, Steiner, 2005
Gusmano, Alessandro. *Moderne analisi scientifiche sulla B42*, Proceedings of the Subiaco Conference, 2006

Historical and bibliographical summary

The major historical treatises dealing with pigments, inks and the like are briefly described below.

Third to Fifth Century

Leyden Papyrus. The oldest extant manuscripts dealing with chemistry and alchemy date from the end of the third century. They are the celebrated Leyden papyrii. That which is most concerned with chemical knowledge, according to the nineteenth century chemist Berthelot, is the Leyden Papyrus X. This document was written in the third century AD and was found at Thebes: it contains large collection of recipes for alchemical and chemical operations, including gilding, silver plating, purifying metals and alloys, making purple dye, etc. These recipes are a starting point for ink and paint chemistry.

The ***Papyrus Graecus Holmiensis*** or ***Stockholm Papyrus*** is an Egyptian papyrus dating from the late third century or early fourth century AD, written in Greek and preserved at the Kungliga Bibliotek in Stockholm. This document is particularly important because it is the earliest surviving example of an alchemical text and, as such, is the oldest record we have of chemical practices and procedures. The papyrus was probably written in Thebes, and was discovered in a tomb in the nineteenth century. It was later transferred to Stockholm.

The Stockholm Papyrus provides a rich, though fragmentary, panorama of technical knowledge in Egypt and the Mediterranean in a period of transition between the classical era and the Middle Ages, though scholars believe that the procedures it describes are often far more ancient than the papyrus itself, and were passed down from generation to generation. The papyrus contains 159 recipes or chemical procedures, in no particular order (in practice, there are 155 recipes, as 4 are repeated), and the topics it covers include alloying silver, the use and fabrication of precious stones, and cloth. Much of it is symbolic or esoteric in nature, often reflecting the first, contemporary, alchemical doctrines, as exemplified by several procedures for creating or imitating gold and silver.

Seventh Century

Isidore of Seville, ***Etymologiae***. Isidore, seventh century bishop of Seville and son of the governor of Carthage, wrote an enormous folio volume that compiled much of what had survived of classical learning in a sort of rustic encyclopedia. Book XIX has a section on colors, describing most of the lacquers mentioned by Pliny, chrysocolla (a native greenish-blue copper silicate), and purple.

Eighth and Ninth Centuries

Lucca Manuscript 490 or ***Codex Lucensis 490*** in the Biblioteca Capitolare Feliniana of Lucca is a miscellany manuscript copied between 787 and 816 whose contents include a section entitled *Compositiones ad tingenda*, or Recipes for Coloring. The oldest records of the colors used in the Middle Ages are thus found in this eight century manuscript, which can be regarded as a vital link between compilations of the recipes used by artists and technological formularies.

It describes formulations based on cinnabar, litharge, ceruse, verdigris and orpiment, along with methods for coloring mosaic glass and dyeing leather and cloth purple and green. Procedures are given for preparing pigments and gold or silver inks, for coloring artificial stones, for dyeing hides and fabric, for gilding and for working metals and alloys.

It preserves miscellaneous recipes intended for teaching purposes, together with several ancient treatises such as Pythagoras's *Ars numeri,* a fragment of Pliny on the division of time, and a method for calculating Easter. It is written in barbaric Latin, heavily influenced by Greek: a clear sign of its links with similar compilations of recipes from the Hellenistic period. Unlike other such compilations, it is unique, in the sense that only one copy exists.

Tenth and Eleventh Centuries

Mappae Clavicula, tenth century. A miscellaneous collection in Latin of around 300 technical procedures for various crafts and arts. The oldest copy dates to a period between the end of the eighth and the beginning of the ninth centuries, and is one of the oldest catalogs of recipes that has come down to us. Most of the recipes deal with procedures for preparing colors and transforming metals. Many of the recipes from the *Compositiones ad Tingenda* are reproduced. The colors mentioned are all mineral in origin, while gilding and dyeing are also covered.

Though several of the recipes in the *Mappae Clavicula* have been shown to come from the Leyden or Stockholm papyrii, some four centuries earlier (fourth century), the material in general is highly assorted, showing the influences of many different cultures: Greek (Dioscorides), Roman (Pliny the Elder), Byzantine, Arab and British. Other recipes contained in later codexes are carried over from the Lucca Manuscript, though in different order.

De coloribus et artibus romanorum by Heraclius or Eraclius. An important source for the history of dyes, pigments and the technical arts in general. The second section is entitled "*On the use of the fresh juices of plants in miniature painting*", and provides detailed descriptions of how to prepare colors for illuminations and inks.

The introduction speaks of the lost arts of ancient Rome, whose memory should be kept alive throughout Europe: the author proposes to reveal them in his book, which must thus be jealously guarded by whoever comes into its possession.

Heraclius's text consists of three parts, two of which are older, possibly dating from the eight century, and are written in Latin hexameters. The third section is in prose, perhaps from the twelfth or thirteenth centuries. A fragment of this text with sixteen recipes was found in Germany and can be dated to the eleventh century. Heraclius was probably a monk and, as has been suggested, lived in the Venetian territories in northeastern Italy.

The colors described for use in illuminating manuscripts (red from ivy, green from artificial and plant sources, orpiment for yellow and as a substitute for gold) are typical of eighth-century Italy, and of the northeastern part of the country in particular. These recipes are invaluable in helping us understand how medieval craftsmen made their works of art, how they created and applied their colors, and how they achieved particular effects. This collection devotes particular attention to literary form, showing the influence of concepts we also find in Vitruvius, Pliny the Elder and Isidore of Seville.

Eleventh and Twelfth Centuries

Theophilus Presbyter. Judging from his clear, detailed descriptions of the medieval arts, Theophilus, known as Theophilus the monk, must have been a practicing craftsman, and indeed a master of his craft, as well as a writer. His writings are more complete and orderly than their predecessors, and reflect all the richness and variety of Romanesque art and culture, as well as providing valuable insights into the history of medieval chemistry.

L'Escalopier's translation divides the text into three books: the first deals only with colors, and how they are used and applied to various types of surface. It describes how to prepare many pigments, including ceruse, Spanish green or verdigris, cinnibar, minium, and others. Theophilus teaches the reader how to prepare glues to fix pigments, and is the first to recommend using linseed oil in paints.

Thirteenth Century

Petrus de Sancto Audemaro or Pierre de St. Omer, a monk from Northern France and near-contemporary of Theophilus, wrote "*De Coloribus Faciendis*". He describes how to apply pigments to books, or in other words in illuminations, using gums or egg white. The manuscript contains the usual recipes for colors, inks and gilding. The colors mentioned include green, prepared in various ways from copper and from plants, white from lead, black from soot, blue from copper and plants. The red pigment was artificial vermilion, red lead, which the author calls minium or sandarac. His only yellow pigment was saffron, though this was used mostly for lacquers and varnishes.

Fourteenth Century

De Arte Illuminandi. As the title implies, this text deals only with manuscript illumination. It was found in 1872 in the Biblioteca Nazionale of Naples and is the work of an anonymous late fourteenth century Italian illuminator. It describes methods and recipes used personally by the author.

Fifteenth Century

Il Libro dell'Arte o Trattato della Pittura – The Craftsman's Handbook – by Cennino Cennini da Colle Valdelsa, was first published by Giuseppe Tambroni in 1821. Cennini's life spanned the late fourteenth and early fifteenth centuries, and his book deals principally with how colors were prepared at the end of the 1300s. Tambroni's edition of the treatise was published in a number of languages, while corrections were added by Carlo and Gaetano Milanesi in the Le Monnier edition of 1859.

Jan van Eyck (1386-1440). Van Eyck is often credited with inventing oil painting somewhere around 1410, though Theophilus, writing in the twelfth century, already gives a clear description of grinding pigments with linseed oil. Before van Eyck, however, the linseed oil was used raw, and painters had to endure tedious waits between coats because of raw linseed oil's slow oxy-polymerization.

Bolognese Manuscript *or* ***Segreti per colori***. The "Secrets of Colors", a fifteenth century manuscript now conserved in the library of the University of Bologna, provides us with an idea of the state of chemistry in the Italy of that day; among other dyestuffs, it mentions and describes the use of indigo. The work is divided into eight chapters; it discusses blue, and lapis lazuli or ultramarine blue in particular, and the various ways of producing it. In the third chapter, after describing how to make blues with the juices of several plants, it discusses methods for making indigo from woad. The fourth chapter teaches a number of ways of preparing verdigris or copper green.
The fifth chapter contains recipes for making a number of lacquers, while the sixth describes preparing purple or mosaic gold – *aurum musivum*, or stannic sulfide – with mercury, with tin (Venetian or Roman) and with sulfur, in various ways but similar to those described in *De arte illuminandi*. The seventh chapter gives several methods for preparing cinnabar with quicksilver (mercury) and sulfur, and the eighth chapter deals with dyeing a variety of materials.

Sixteenth Century

The sixteenth century was a period that saw major advances in oil painting. In Italy, the first true technical treatises dealing with all aspects of the arts were published. With the discovery of the Americas and the West Indies trade route, cochineal and indigo began to be imported, opening up a whole new range of possibilities for the color and dye industry.

Venice became a center for the preparation, purification and use of many pigments and dyestuffs; it was there that all of the colors needed in book decoration, writing and dyeing were prepared. The best indigo from India and Egypt arrived in Europe by way of Venice.

Venice also carried on a busy trade in cobalt blue, discovered by Schurer in 1565. Ceruse, or lead carbonate, was made in Venice and was thus known in the business as “Venetian white”.

Venice produced large quantities of many chemicals used in dyeing and painting – alum, for instance, and turpentine, which was thus often known as Venice turpentine. In addition, Venice was renowned for the colors used in enameling, mosaics and glassmaking.

Dyeing in Venice*: “Libro di tintoria intitolato Plicto, che insegna a tenger panni, tele, bombasi, & sede, si per l'Arte maggiore come per la comune. Nuovamente stampato e ricorretto*, in Venetia, appresso Lelio Bariletto, 1565 (1540). (The Plichto or Book of Dyes, which Teaches the Dyeing of All Manner of Woolen, Linen, Cotton and Silk Stuffs, by the Great Art as Well as by the Common, Newly Reprinted and Corrected, in Venetia, at the printworks of Lelio Bariletto, 1565 (1540). Though not indicated on the title page, this marvelous book of dyeing “secrets”, a true treatise on color chemistry, is known to be the work of Giovanventura Rossetti, a craftsman at the Venice arsenal who already had a claim to fame as the author of another “book of secrets”: *Notandissimi secreti dell'arte profumatoria*, or Useful Secret’s of the Perfumer’s Art (Venice, Francesco Rampazzetto, 1555). The *Plichto* is divided into four sections, in which a total of 225 recipes for dyeing fabrics and many other materials are minutely illustrated.

I Secreti del Reverendo Donno Alessio Piemontese*.* Work of the versatile sixteenth century writer Girolamo Ruscelli (under the pseudonym of Alessio Piemontese, often latinized as Alexius Pedemontanus), the *Secrets* went through many editions and was translated into a number of languages: Ruscelli was possibly a physician, or an amateur of the natural sciences and an alchemist. He spent many years traveling, gathering a quantity of recipes, formulas and procedures. He discusses illuminations, the preparation of various chemicals from minerals, how to imitate ebony, mordants, the many methods for painting metals, inks for writing and printing, and ways of preparing corrosive sublimate (mercuric chloride), cinnabar, and much more.

Théodore Turquet de Mayerne (1573-1655). Swiss-born, Mayerne was educated in Montpellier and Paris, and later in Germany and Italy. A follower of Paracelsian theories, he endorsed the use of chemical remedies. He was physician to Henri IV of France, and later to James I and Charles I. While living in England, Mayerne developed an interest in painting, and made extensive studies of the materials used in that art. He wrote a treatise on pigments for painters, and it appears that he learned the method for preparing them from the renowned portraitist Van Dyke, whom he numbered among his friends.

Seventeenth Century

De arte vitraria *or The Art of Glass* by Antonio Neri. Florentine chemist and priest, Antonio Neri traveled extensively in Italy and Holland. His writings are regarded as the most important source for the applied chemistry of the seventeenth century. They are of interest for the history of pigments, especially Book VII, which "*shows how to make yellow lacquer for painters from broom-flowers, and all other colors; with another way of making lacquer, be it green, blue, purple and all hues from every kind of plant and flower"*.

Ricette per ogni sorta di colore or *Recipes for every kind of color.* This seventeenth century codex in the library of the University of Padua contains interesting descriptions of techniques for preparing many of the colors used at that time.

Eighteenth Century

It would be impossible to list all of the many works about colors, inks and paints published in the eighteenth century. Major advances were made in printing, and new pigments and dyes, including Prussian blue, mosaic gold and Scheele's green, were discovered or synthesized through chemical research.

Nineteenth Century

With the burgeoning chemical industry, new dyes and pigments multiplied. The number of publications dealing with them is virtually infinite.