

Государственная Академия Истории Материальной Культуры
имени Н. Я. МАРРА

О Ч Е Р К И
П О М Е Т О Д И К Е
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ,
РЕСТАВРАЦИИ И КОНСЕРВАЦИИ
ДРЕВНИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
ИЗДЕЛИЙ

130

О Г И З
ГОСУДАРСТВЕННОЕ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА — ЛЕНИНГРАД
1935

**ИЗВЕСТИЯ
ГОСУДАРСТВЕННОЙ АКАДЕМИИ
ИСТОРИИ МАТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ
имени Н. Я. МАРРА**

Выпуск 130

Очерки по методике
технологического исследования
реставрации и консервации
древних металлических
изделий

О Г И З

ГОСУДАРСТВЕННОЕ СОЦИАЛЬНО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКВА—ЛЕНИНГРАД

1935

ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ
ИСТОРИИ МАТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ ИМЕНИ Н. Я. МАРГА

Институт исторической технологии

Кафедра реставрации и консервации

Заведующий кафедрой *М. В. Фармаковский*

Ленинград, ул. Халтурина, 5, Мраморный дворец

О. В. РЕДАКТОР *А. И. КАУЛЬ*

ТЕХН. РЕДАКТОР *В. СМЕРНОВ*

Книга сдана в набор 31/V 1935 г.

Подписана к машинному набору 2/VI 1935 г.

Соцэкгиз (ГА МК) № 1602.

Тираж 1000 экз.

Ленгортит № 12114

Заказ № 1664

Формат бумаги 62×94 см. 8,17 авт. л., 7 1/2 печ. л. (87 500 тип. знаков в 1 бум. л.). Бум. л. 33/4.

Цена книги 3 р. 25 г.

Настроено по 2-й тип. «Печатный Двор» треста «Полиграфкнига» Ленинград, Гатчинская, 6.

Отпечатано в типографии «Печать», Ленинград, Прачечный, 6

ВМЕСТО ПРЕДИСЛОВИЯ

С тех пор как человек, изучая жизнь прошлых поколений, обратился к серьезному исследованию памятников старины, пред ним всегда возникал вопрос: какие собственно из признаков изучаемого памятника должны считаться его первоначальными признаками и какие из них являются результатом позднейших воздействий причин физико-химического, в широком смысле этого слова, порядка или же результатом деятельности человека позднейших времен?

Классификация признаков по этим категориям всегда предшествовала всякой другой научной группировке их, имеющей задачей определенные заключения и выводы. Раскапывая, например, остатки древней постройки, археолог стремится распознать архитектурные формы, определить нарушения их под влиянием естественных факторов, распознать части, пристроенные и перестроенные позже.

Возникающие при определении древнейших признаков вопросы принадлежат часто к труднейшим, иногда же и к вовсе неразрешимым за недостатком сохранившихся материалов. Можно ли, например, с полной определенностью говорить о колорите тех живописных произведений, краски которых со временем заведомо сильно изменились?

Из всей совокупности признаков археологического объекта для науки наиболее ценными являются обыкновенно признаки, первоначально ему присущие. Отсюда проистекает неуклонное стремление к распознаванию их и, в случае частичной или полной их утраты, к восстановлению или реставрации предмета в его первоначальном виде.

Как ни почтенно само по себе подобное задание, надо, однако, сказать, что оно весьма часто вело к пагубным последствиям — искажению или даже полной гибели самого реставрируемого объекта. Причины этому двоякого рода: во-первых, указанные выше трудности при установке действительного характера первоначальных признаков, неясность их, ведущая к неосновательным предположениям, под которые реставрирующий и старается подогнать обрабатываемый им предмет; во-вторых, младенческое состояние науки о методах устранения позднейших наслоений и подготовки предметов к новому, музейному периоду их существования.

Реставраторское искусство до самого новейшего времени базировалось в лучшем случае на немногих традиционно сохранившихся, часто довольно рискованных приемах, в большинстве же

своем было продуктом творчества и результатом варварского экспериментирования научно совершенно не подготовленных к этому профессиональных реставраторов.

В таком положении дело восстановления и охраны памятников старины находится еще довольно часто и до сих пор в странах западной Европы и в Америке. Однако поворот к научной постановке дела реставрации уже наметился: в Англии, Франции, Германии, Дании, Италии, в Северной Америке появляются специальные научно работающие лаборатории и мастерские, издающие отчеты о своих работах.

У нас в СССР дело реставрации решительно направлено по новому пути: во многих музеях (Гос. Эрмитаж, Гос. Третьяковская галерея и др.) оборудованы мастерские с лабораториями, а для разработки теоретической стороны реставрации и изыскания новых методов, научно проверенных, Институт исторической технологии Гос. Академии истории материальной культуры им. Н. Я. Марра ведет большие экспериментальные работы в своих лабораториях и имеет специальную кафедру и лабораторию реставрации и консервации. Однако реставратор-кустарь еще остается во многих музеях хозяином положения, не говоря уже о том, что многие вопросы, возникающие в археологической практике, далеко не разрешены. Работы названного Института к тому же известны не всем работникам реставрационного дела. Вот почему все еще приходится вращаться вокруг вопроса о целях, путях и методах реставрации.

В борьбе с неправильною кустарного порядка постановкою реставраторского дела, злом, приведшим к гибели множества пощаженных временем ценных памятников старины, — необходимо, следовательно, прежде всего выяснить все то, что касается самих задач и целей, которые должен обеспечить научно работающий реставратор. Так, например, необходимо решить, действительно ли нужно стремиться во что бы то ни стало к тому, чтобы сообщить предмету его «первоначальный вид», или же правильнее было бы, ограничиваясь лишь заботою об устранении пока вредно действующих на него факторов, а также мешающих его изучению наслоений, оставлять его в таком виде, в каком он дошел до нас. Беря конкретный пример, мы спрашиваем: следует ли удалять с серебряных, медных или бронзовых предметов патину, если таковая не вызывает опасений за сохранность предмета? Следует ли удалять часто встречающийся на изделиях из золота, находившихся в земле, безвредный красноватый налет, если растворяющие его кислоты могут вместе с ним растворить с поверхности часть лигатуры и этим навсегда изменить цвет самого металла? Не правильнее ли было бы, напротив того, беречь всякого рода натуральные, не угрожающие разрушением объекта патины и налеты, рассматривая их в качестве самостоятельных признаков, изучение которых может привести со временем к ценным результатам?

Единственным образом в решении подобного рода вопросов пока нет. В некоторых музеях принято расчищать предметы до последней

крайности, в других — сохранять их по возможности в близком к естественному виде.

Вторая и, безусловно, самая актуальная и важная сторона дела — это научно-правильная постановка и обоснование техники реставрации и консервации. Вопросами этого рода наука стала заниматься лишь совсем недавно и достигла пока очень немногого. Причиной этому то, что археологическая наука и музейное дело находились до сих пор почти исключительно в руках людей, прошедших школу гуманитарных наук и недостаточно знакомых с методикой естественных наук и лабораторной техникой, а, следовательно, и далеких от всего, что касалось материальной сущности охраняемых и изучаемых предметов. К счастью, в настоящее время правильный путь к изучению именно этой их стороны уже найден. Исследование материалов археологических объектов, процессов, происходящих в них под влиянием различных условий их существования, и вторичных образований позднейшего происхождения сделались объектом научных изысканий на основе сочетания методов естественноисторических наук, в частности технологии, с одной стороны, и, с другой, методов науки исторической. Но работы в области реставрации, носящие преимущественно практический характер, велись до сих пор довольно не систематично, сводки их по отдельным областям пока почти что отсутствуют и лишь в немногих случаях могут быть использованы музееведом и археологом, несмотря на то, что как тому, так и другому теперь уже совершенно необходимо знакомство с состоянием этой молодой, но много обещающей отрасли знания. Учитывая это, Государственная Академия истории материальной культуры им. Н. Я. Марра и выпускает настоящие очерки по методике реставрации и консервации археологических памятников из металлов.

Эти очерки являются переработкой с необходимыми дополнениями и изменениями «Инструкций», выпущенных Академией в период с 1924 по 1927 год и уже давно разошедшихся. Эта переработка, особенно в 1-й главе — «Изделия из железа», такова, что представляет собой по существу соответствующие вопросы заново проработанными с привлечением нового материала, результатов экспериментальной и практической работы Института исторической технологии Академии за последние годы, и освещение некоторых теоретических вопросов. В главе «Изделия из железа» эта работа проведена С. А. Зайцевым и Н. П. Тихоновым. Главы 2-я «Изделия из бронзы, меди и медных сплавов» и 4-я «Изделия из золота, серебра и свинца», составленные по работам Н. Н. Курнакова и В. А. Унковской из прежних «Инструкций», а также глава 3-я «Изделия из олова и оловянная чума», составленная в свое время для тех же «Инструкций» И. А. Гальнбеком, дополнены и наново проредактированы В. П. Данилевским, В. Н. Тихоновым и М. В. Фармаковским.

С этими же целями только что выпущены Государственной Академией истории материальной культуры перевод работы

А. Скотта «Очистка и реставрация музейных экспонатов» и «Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси» В. А. Щавинского.

В этом же плане имеется в виду выпустить еще ряд работ ИИТ по другим областям реставрационного и консервационного дела (ткани, растворители для олиф и т. п.).

Необходимо, однако, оговориться, что при всем этом отнюдь не имеется в виду дать в руки людям, мало подготовленным к точной лабораторной работе, сборники рецептов, безоговорочно применимых на практике. Такое пользование публикуемыми материалами могло бы привести лишь к печальным результатам. Археологические объекты слишком разнообразны, чтобы можно было ожидать даже в будущем выработки каких бы то ни было общих шаблонных схем обращения с ними. Поэтому, кроме общего знакомства со свойствами данного материала, в каждом отдельном случае необходимо еще внимательное изучение индивидуальных особенностей каждого предмета, доступное лишь основательно теоретически и практически подготовленным лабораторным работникам.

Вместе с тем необходимо все же подчеркнуть, что выпускаемые сборники могут и должны сослужить большую службу при разрешении общей задачи необходимости поднятия на новую, высшую ступень — на научных основах — постановки дела реставрации и консервации колоссальных музейных ценностей СССР в интересах лучшей охраны советской музейной социалистической собственности и лучшего изучения их, как памятников материальной культуры, для воссоздания исторического прошлого в общих интересах строительства социализма.

I. Введение

Добытые при раскопках металлические предметы древности от продолжительного лежания в земле всегда бывают покрыты более или менее толстым слоем окисей, различными солями, приставшей к поверхности их земель и пр. Хранить эти предметы в музейных коллекциях в том виде и состоянии, в каком они добыты из раскопок, не рационально по следующим причинам: 1) вторичные образования на поверхности предметов часто значительно изменяют их форму; 2) процессы, происходящие в объекте и разрушающие металл, при хранении в музеях часто не прекращаются, а иногда даже усиливаются и могут привести к полной гибели предмета. Поэтому до включения в музейные коллекции металлические предметы должны подвергнуться специальным операциям очистки и предохранения от дальнейшей порчи. В предохранительных же мерах иногда нуждаются и предметы, не лежавшие в земле или давно из нее извлеченные, в тех случаях, если условия их хранения вредно отозвались на их состоянии.

Процессы окислительные и солеобразовательные обуславливаются одновременным действием влажности и кислорода воздуха при содействии некоторых тел, играющих роль посредников. Окислительное действие сухого воздуха, возможное при высоких температурах, происходит при обыкновенной температуре настолько медленно, что им можно практически пренебречь.¹

Способов очистки металлических предметов предложено много. По методам действия на предметы эти способы разделяются на 1) механические, 2) химические, 3) электрохимические и 4) термические. В большинстве случаев механическая очистка самостоятельно не производится, сопровождая лишь другие способы очистки.

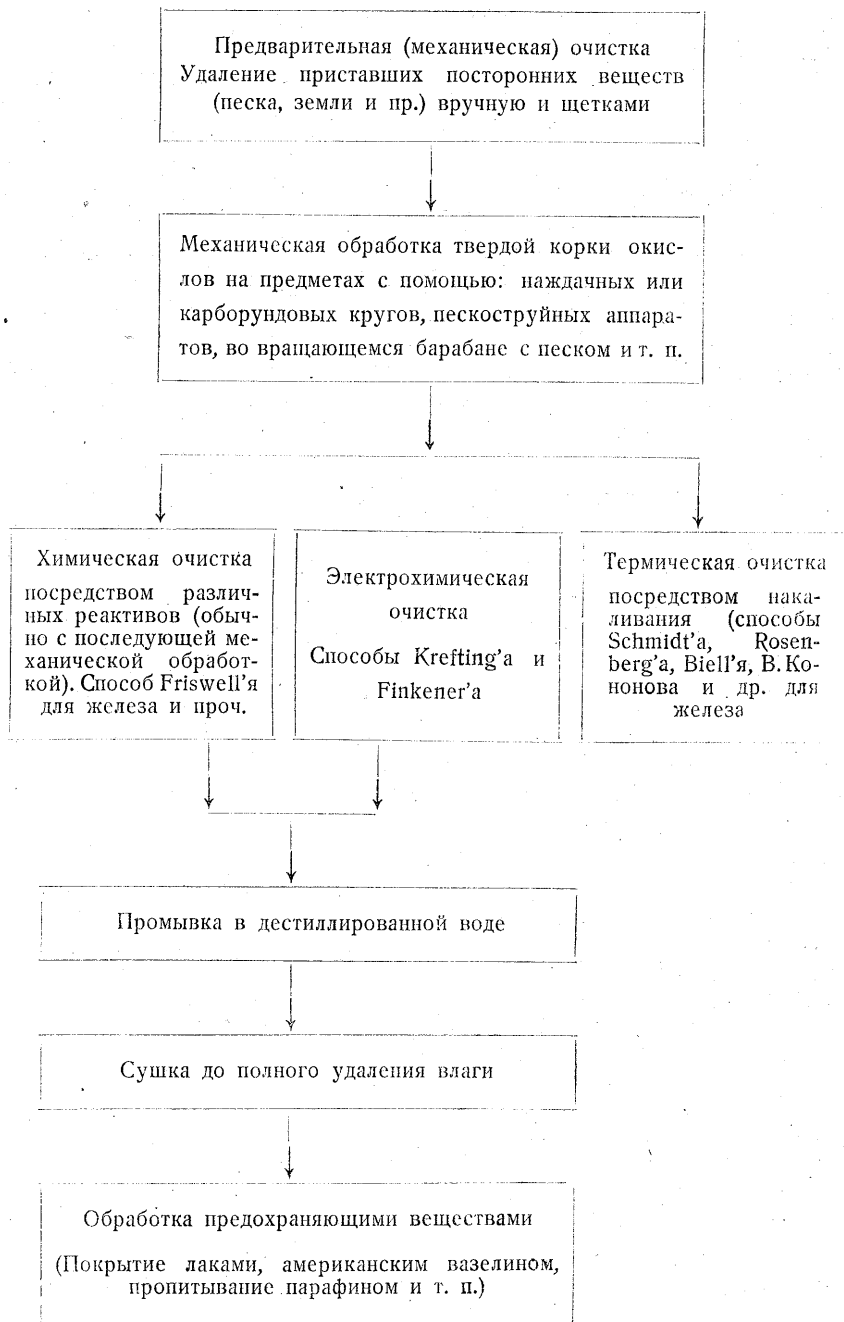
Ход операций по очистке и консервации металлических предметов древности может быть изображен следующей схемой.

¹ Таманн так определяет время, необходимое для получения заметной пленки окислов под действием чистого сухого воздуха при обыкновенной температуре:

для свинца — 90 лет
для меди — 6×10^8 лет
для олова — 36×10^8 лет
для железа — 25×10^{12} лет

(Journal of the Oil and Colour Chemists Association, № 42, December 1923 г., vol. (VI. Статья С. R. Evans, «The Corrosion of Metals».)

Очистка и консервация металлических предметов древности



II. Свойства некоторых соединений железа

Ржавление железа — процесс довольно сложный, до сих пор еще не вполне изученный. Сложность эта становится понятной, если принять во внимание многообразие образующихся при этом соединений, а также тел, играющих роль посредников.

С кислородом железо дает три типа соединений: *закись железа* FeO — порошок черного цвета, водным соединением которого является белый гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, быстро окисляющийся на воздухе и переходящий в гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ красновато-бурого цвета, так называемую ржавчину.

Окись железа Fe_2O_3 — красный порошок; водное соединение его — гидрат окиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Закись-окись железа $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или магнитная окись железа, черного цвета, не изменяющаяся от влаги и воздуха. Получается она от накаливания железа при действии воздуха, водяного пара или угольной кислоты.

Образованием на железных изделиях тонкого слоя типа магнитных окисей в технике пользуются при воронении ружейных стволов, изготовлении кровельного железа по так называемому уральскому способу и пр. с целью предохранить железо от ржавления.

С хлором железо дает два типа соединений: *хлористое железо* FeCl_2 — весьма гигроскопично, расплывается на воздухе, легко растворяется в воде и спирте; *хлорное железо* FeCl_3 — обладает способностью возгоняться. При нагревании на воздухе FeCl_3 частично распадается на окись железа и хлор, во влажном воздухе расплывается, в воде растворяется.

Присутствие обеих форм соединения железа с хлором весьма пагубно отзывается на сохранности железных предметов, способствуя быстрому образованию и распространению процессов ржавления, причем посредствующую роль играют, вероятно, и более сложные соединения — хлорокиси железа.

Как сказано, полученные при раскопках предметы покрыты обычно толстым слоем изменившегося металла, носящим обычно название «патины», а у химика «продуктов коррозии». Таким образом, ржавление железа представляет частный случай коррозии. Под «коррозией» следует понимать группу электрохимических и химических процессов, переводящих металлы и их сплавы в менее стойкие соединения с кислородом, хлором, углекислым газом и т. п. В результате деятельности коррозии металлический предмет не только изменяет свой внешний вид, но и может окончательно погибнуть, превратившись в порошок. Вопрос о природе коррозии настолько важен, что на нем необходимо остановиться подробнее.

III. Внешние проявления коррозии

Почти все металлы, с которыми приходится иметь дело историку материальной культуры, за исключением золота, подвержены про-

цессу коррозии. Рассмотрим вкратце основные явления, происходящие в них.

На современных вещах, по Эвансу,¹ можно различить два состояния коррозии:

1. Тускнение, или образование на металле прочно держащейся пленки, которая уничтожает прежний блеск и большей частью сопровождается изменением цвета и уменьшением удельного веса; при увеличении толщины пленки она растрескивается, отстает и обнажает металл.

2. Коррозия, или разъедание металла, при котором образующийся на нем продукт держится некрепко. Если этот «продукт коррозии» удалить, то оказывается, что предмет уменьшился в весе.

На древних объектах эти оба процесса протекают совместно, и коррозионная губчатая масса часто наблюдается или в виде плотной, хорошо сопротивляющейся действию атмосферы поверхности, или она оказывается пронизанной новообразованиями в виде мелких кристаллов, проникающих под слой патины и ее уничтожающих.

Люкас для железа и бронзы устанавливает на древних объектах четыре состояния: тусклость, легкую коррозию, сильную коррозию и полное отсутствие металла, в зависимости от чего и выбирают способы их обработки.

Rosenberg² разделяет найденные железные предметы древности по степени их сохранности на следующие группы:

А. Найденные в земле предметы, не подвергшиеся действию огня:

а) с металлической сердцевинной, покрытые толстым слоем ржавчины, поверхности которой не вполне точно сохраняют первоначальную форму предмета;

б) без металлической сердцевины, часто полые.

Б. Найденные в земле предметы, подвергшиеся действию огня:

а) покрытые неповрежденным слоем закиси-окиси, которая сохраняет форму предмета и имеет гладкую поверхность красновато-серо-черного цвета, при хорошо сохранившемся металле;

б) со слоем закиси-окиси, который местами нарушен; предмет частично или вполне деформирован; металл не вполне превращен в окислы;

в) со слоем закиси-окиси, который местами нарушен; предмет частично или вполне деформирован, без металлической сердцевины.

В. Предметы, найденные в жидкой почве (болото), имеющей кислую реакцию:

а) железные предметы с пористым черно-бурым или черным слоем гидрата окиси железа, частично с гладкой поверхностью, которая передает первоначальную форму предмета;

¹ Эванс, Коррозия металлов, 1932 г.

² G. Rosenberg, *Antiquités en fer et en bronze*, Copenhague, 1917 г., стр. 11.

б) с металлическим блеском, поверхность которых более или менее подверглась изменению (разъедена).

Г. Предметы, найденные в пресной воде или сточных водах:

а) с металлической сердцевинной, покрытые слоем ржавчины от бурого до коричневого цвета;

б) без металлической сердцевины.

IV. Данные из истории изучения коррозии

Мы укажем вкратце на старые попытки объяснения коррозии. В. Аустин ¹ в 1788 г. указал, что вода при процессе коррозии становится щелочной, ошибочно относя эту щелочность к аммиаку, что повторил и Шевалье ² в 1828 г.

Халь ³ в 1819 г. отмечает, что железо не ржавеет в воде, без свободного кислорода, но Деви ⁴ (1824 г.) доказал, что морская вода и без наличия свободного кислорода действует на медь. Оба они считали, что двуокись углерода имеет большое влияние на ржавление железа.

Анонимный автор ⁵ (1819 г., предполагают, что это был Тенар) высказывает предположение об электрохимическом процессе ржавления. Малле ⁶ и Фарадей ⁷ развили эту теорию. Основная гипотеза коррозии металлов, как окислительного процесса, постепенно стала изучаться детально, что привело к ряду отдельных мнений, часто противоречащих друг другу. Отметим основные из них, как их излагает Эванс («Коррозия металлов»). ⁸

1. Кислотная теория коррозии.—В 1871 г. Кальвер ⁹ высказал гипотезу, по которой двуокись углерода является основным фактором ржавления железа. Крум Браун ¹⁰ отметил, что в присутствии извести железо не ржавеет, так как она связывает углекислоту. Браун предполагает, что реакция идет по схеме: углекислота, вступая в реакцию с железом, дает растворимый феррокарбонат, который затем окисляется в нерастворимый гидрат окиси железа, угольная кислота освобождается и снова вступает в соединение с новым материалом, и процесс идет таким образом до полного окисления материала.

Мунди ¹¹ и Фрейнд ¹² считали, что и другие кислоты (как сернистая) действуют аналогично двуокиси углерода.

¹ J. W. Austin, Philos. Transactions, 78 (1788), стр. 379.

² A. Chevalier, Poggendorf Ann. f. Phys. u. Chem., 14 (1828), стр. 147.

³ M. Hall, Journal. R. Institute (1819), стр. 55.

⁴ H. Davy, Philos. Transactions, 7 (1824), стр. 153.

⁵ Annals Chem.-Phys. (1819), стр. 40.

⁶ R. Mallet, Brit. Assoc. Rep., 11 (1838), стр. 253.

⁷ M. Faraday, Experimental Researchs in Electr., 7 (1838), стр. 253.

⁸ U. R. Evans, The corrosion of Metals, London, 2 edit., 1926 г., русский перевод 1932 г.

⁹ F. C. Calvert, Chem. News, 23 (1871), стр. 98.

¹⁰ A. Crum Brown, Journ. Iron & Steel Ins. (1888), II, стр. 129.

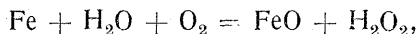
¹¹ G. T. Moondy, Transactions Chem. Soc., 89 (1906), стр. 720.

¹² J. A. Freind, Journal Iron and Steel Institute, 77 (1908), II, стр. 5.

В дальнейшем эта теория перешла в теорию коррозии окисленной водой.

2. Теория коррозии окисленной водой (пероксидная теория).—Траубе¹ показал, что перекись водорода образуется при медленном окислении металлов, особенно с цинком и свинцом.

Дунстан и его сотрудники² предполагали, что образование коррозии железа идет двумя этапами, сперва образуется закись железа и перекись водорода:



затем часть перекиси идет на преобразование закиси железа в окись, другая половина окисляет следующую порцию. Но, как показали работы Мунди,³ чистая нейтральная перекись водорода не окисляет железа.

3. Коллоидная теория.—Фрейнд⁴ в 1921 г. высказал предположение, что коррозия может возникнуть в присутствии гидрата коллоидального железа, действующего как катализатор, переводящий железо из окисного состояния в закисное. Полезно отметить, что им же доказано, что органические коллоиды, как желатина, сильно замедляют коррозию.⁵

4. Электрохимическая теория. — Исходя из электрохимической теории, ржавление железа объясняют образованием местных гальванических элементов на поверхности металла. Витней⁶ и Кэшмен⁷ вернулись к идее Тенара, Малле и Фарадея и применили теорию Нернста к этому случаю. Первоначально они предполагали, что железо обладает стремлением растворяться в чистой воде, получая эту возможность лишь при соприкосновении с другим металлом, имеющим меньшую упругость растворения; при концентрации водородных ионов, делающих раствор кислым, железо начинает ржаветь, а на другом металле начинает выделяться водород. Если же концентрация водородных ионов не доходит до этой степени, то коррозия замедляется. В то же время водород поляризует второй металл. При наличии же деполяризатора, как кислород, немедленно связывающегося с водородом, возможна коррозия почти в нейтральной воде. Установление факта, что наличие кислорода необходимо для непрерывного электрохимического действия воды на железо, было большим шагом вперед в понимании хода процесса. Техническое железо как современное, так и древнее, не является химически чистым, а должно рассматриваться как соединение Fe с различными

¹ M. Traube, *Berichte Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 15 (1882), стр. 244.

² W. R. Dunstan, *Engineering*, 69 (1900), стр. 724; W. R. Dunstan, *Towett and E. Guldin, Trans. Chem. Soc.*, 87 (1905), стр. 1548.

³ G. T. Moondy, *Trans. Chem. Soc.*, 89 (1906), стр. 729.

⁴ J. A. N. Freind, *Trans. Chem. Soc.*, 119 (1921), стр. 932.

⁵ J. A. N. Freind and R. H. Vallance, *Trans. Chem. Soc.*, 121 (1922), стр. 466.

⁶ W. R. Whitney, *Journal of the American Chemical Society*, 25 (1903), стр. 394.

⁷ A. S. Cushman, *U. S. Dep. Agr. (Office of Public Roads), Bullet.* 30 (1907)

примесями: углеродом, кремнием, марганцем, фосфором, серой и другими веществами, попадающими в него из железных руд. При соприкосновении железа с водой, в состав которой входит кислород, между элементами металла возникают местные электрические токи. Вода разлагается; в случае, когда железо является анодом, оно сильно разъедается, в то время как более благородные примеси в нем окажутся катодом, и на них будут возникать ионы водорода.

Железо, соединяясь с кислородом, дает ржавчину, которая вследствие своей пористой структуры сгущает газы воздуха и способствует дальнейшему процессу. Раз начавшийся процесс продолжается дальше до полного перехода металла в окисленное состояние.

В 1830 г. Марианини¹ наблюдал, что если погрузить два цинковых электрода в воду, а затем вытащить один из них на воздух, получается мгновенный электрический ток. Таким образом, и без наличия двух металлов возможно получить ток за счет неодинаковой концентрации кислорода в различных точках металла.

Варбург² и акад. Кистяковский³ установили, что при изменении концентрации кислорода возникает ток, могущий вызвать появление коррозии.

В 1916 г. Астон⁴ указал, что влажная ржавчина ускоряет ржавление не только потому, что служит контактным катодным материалом, а также и благодаря тому, что она, играя роль пористой стенки, защищает глубже лежащие частицы металла от прямого доступа кислорода. Железо, покрытое ржавчиной, представляет положительный полюс, т. е. электрод для коррозии, которая и может поэтому появиться в местах, наиболее недоступных для кислорода. Электрические токи, возникающие между различными частями металлического предмета, находящегося во влажном месте, таким образом, возникают или за счет разницы напряжений при контакте между гетерогенными проводниками, или благодаря разнице концентрации кислорода.

5. Фильмовая теория коррозии. — По теории академика В. А. Кистяковского, поверхность металла на воздухе, содержащем влагу, приобретает пленку или фильм окислов. Для различных металлов строение этой пленки различно, начиная от тончайшего молекулярного адсорбционного слоя и кончая толстым слоем окислов для легко окисляющихся металлов. Ни одна поверхность, даже благородных металлов, не бывает вполне чистой металлической. При благородных металлах это — слой адсорбированного кислорода, на менее благородных — окисная пленка.

После образования такой пленки собственно и начинается ржавление. По В. А. Кистяковскому,⁵ образование «аморфной стекловид

¹ E. Marianini, *Annales de Chimie et de Physiques*, 45 (1830), стр. 40.

² E. Warburg, *Annales de Phys. Chemie*, 38 (1889), стр. 321.

³ W. Kistiakowsky, *Zeitschr. Elektrochem.*, 14 (1908), стр. 113.

⁴ J. Aston, *Trans. Amer. Electrochem. Society*, 29 (1916), стр. 449.

⁵ Цитируем по С. Погодину и Е. Дырмонт, *Ржавление и предохранение железа*, 1933 г., стр. 33.

ной пленки, покрывающей плотным слоем железо и проводящей гальванический ток, является предварительной стадией процесса ржавления. Затем только начинается собственно ржавление с разрушением этой пленки кристаллизацией с дальнейшим оголением металлического железа. В сухом воздухе процессе ржавления совершается крайне медленно, ибо он сводится к кристаллизации пленки, т. е. к распространению кристаллического состояния от центров кристаллизации и к появлению новых центров кристаллизации. Во влажном воздухе поверхность железа, покрываясь слоем электролита, находится качественно в тех же условиях, как и при погружении металла в электролит. В последнем случае к механическому разрушению пленки (за счет процесса ее кристаллизации) присоединяется работа местных токов, отчасти разрушающая пленку и создающая благоприятные условия для образования большого числа новых кристаллизационных центров, из которых опять-таки распространяется ржавление».

Мы не имеем возможности останавливаться на колоссальной литературе, посвященной научным и техническим исследованиям коррозии. На них тратятся большие средства и силы. Но сложность и запутанность вопроса до сих пор не позволяет еще прийти к окончательным выводам. Само собой разумеется, что все эти работы имеют научный или, вернее, специально технический интерес, главным образом с точки зрения сохранения современных металлов. Изучение музейного материала было недостаточно глубоким и эмпирическим. Данных об экспериментах, поставленных в большом масштабе об изучении условий хранения, в литературе не имеется.

Вполне понятно, что музейная техника не располагает такими средствами и силами, как промышленность, а кроме того до последнего времени музеи просто не ставили перед собой этих практических вопросов, связанных с методикой реставрации и консервации. Лишь очень недавно, в связи с работами Ратгена в Германии, Скотта в Британском музее, Лукаса в Каире, Финка, Эльриджа и Никольса в Америке над музейными объектами начался новый период изучения их на основе научно обоснованных данных.

Лаборатория реставрации и консервации Института исторической технологии Гос. Академии истории материальной культуры также начала систематическое изучение металла. Институтом ведутся большие работы по анализам древних бронз, служащие основанием для дальнейших работ по борьбе с коррозиями на музейном материале. В этом отношении работа над исследованием коррозии, конечно, могла бы ограничиться рамками тех условий, в которых находится объект при музейном хранении. Но параллельно с этим в музеи поступают вещи из раскопок в сильно корродированном виде или очищавшиеся чисто механическим или грубо химическим путем и снова быстро начинающие покрываться коррозией. Требуется точно знать, как протекал процесс коррозии; возникает необходимость в установлении химическим анализом состава продуктов коррозии. Во многих случаях образовавшийся налет или

патина на вещах является лучшим предохраняющим средством, но, к сожалению, воздух современных городов, засоренный различными газами и их соединениями, сильно действует на металлы, плотная «благородная» патина отпадает, заменяясь нестойкими продуктами коррозии, разъедающей металл и деформирующей его. И только знание процесса образования коррозии помогает музейной технике правильно применять дальнейшие мероприятия по отношению к объектам при их реставрации и консервации и уверенно хранить их.

V. Предварительная обработка музейных объектов

Первая и обязательная обработка предметов из железа и других металлов, после их детального описания и документирующей фотографии, состоит в освобождении их от жира, который может перейти на предметы при захватывании их грязными руками, пропитке парафином, воском и т. п. при полевой консервации или хранении в музее. Обезжиривание нужно, чтобы сделать объекты легко смачивающимися восстанавливающими жидкостями, которыми в дальнейшем придется манипулировать.

Для этой цели удобнее применение растворителей.

Обычно рекомендуют обрабатывать предметы бензином, эфиром, тетрахлоруглеродом или аналогично им действующими растворителями жиров. Здесь мы можем рекомендовать бензин или сольвент-нафту для удаления парафина, для чего объект необходимо в течение нескольких часов выдержать в банке с хорошо притертой пробкой.¹

Покрывают из лаков, особенно шеллака, удаляют обработкой теплым денатурированным спиртом.

Освобождение от жира, как обязательная операция, проводится нами в нашей лаборатории следующим образом: промыв предмет проточной водой, очищают его щетинной щеткой, снимая таким образом с поверхности грязь, затем помещают его на 15 минут в слабый раствор едкого натра (5—10% раствор), нагревая последний до кипения. После этой обработки вынимают предмет при помощи пинцета или щипцов и обмывают его под струей воды. Погружения пальцев в раствор с горячей щелочью следует безусловно избегать, так как оно вызывает сильное разъедание кожи, особенно же надо беречь глаза от брызг щелочи. После промывки предмет снова основательно чистят щетинной щеткой и снимают с его поверхности загрязнения одновременно с омыленным маслом, воском, лаком, которые должны быть при этом удалены полностью. Вместо раствора едкого натра можно брать раствор углекислого калия или натра (поташ или соду).

Едкий натр NaOH , гидрат окиси натра, каустическая сода, белая непрозрачная масса с волокнистым строением, легко расплыв-

¹ При употреблении легко воспламеняющихся растворителей, конечно, необходимо принимать меры предосторожности.

вается во влажном воздухе. На воздухе поглощается углекислота и преобразуется в угленатровую соль, которая почти всегда имеется в виде примеси у продажного продукта. Должна сохраняться в стеклянной банке с залитой парафином пробкой. При отвешивании ее необходимо соблюдать крайнюю осторожность, не колоть и не долбить кусков, так как при попадании кусочков на кожу, особенно в глаза, можно получить ожоги; не брать материал голыми руками; не следует растворять в холодной воде—при растворении едкий натр сильно повышает температуру жидкости.

Сода — углекислый натр $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$, не смешивать с двууглекислой содой (содой для питья), в виде бесцветных призм, на воздухе выветривающихся. В продаже бывают два сорта соды: водная и безводная, второй нужно брать половину по весу относительно первой. Действие соды слабее, чем едкого натра. Следует употреблять кристаллическую соду, так как безводная может оказаться выветрившейся и не может оказывать нужного действия.

Поташ — углекислый калий K_2CO_3 , кристаллический, белый, мелкий порошок, распыляющийся на воздухе. Действие его аналогично соде, но цена выше.

Электролитическое обезжиривание. В некоторых случаях применяют весьма хорошо действующий электролитический способ обезжиривания, для чего подвешивают предмет на катод в ванну из 7 ч. едкого натра, 13 ч. углекислой соды и 100 ч. воды; содержимое ванны нагревают до $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Плотность тока на 1 кв. м 200—500 амп. при 8 вольтах. Анодом служит цинковая пластинка. На заводе им. Кулакова в Ленинграде обезжиривание бензином заменено, как указывает И. Грибов,¹ электролитическим обезжириванием в ванне из 40 частей технической соды, 5 частей каустической на литр воды. Плотность тока 100 амп. на 1 кв. м. Существуют и более сложные ванны, но они, особенно с применением дианистого калия, неудобны в музейной практике.

Если предмет укреплен при помощи цапонового или целлулоидного лака, то этот слой удаляют растворением в растворе ацетона и амил-ацетата (1 : 1), стараясь держать предмет не слишком долго. Обычно 30—60 минут вполне достаточный срок для такой промывки; после просушивания предмет все же поступает в щелочную ванну, как описано выше.

Следующая стадия обработки — определение коррозии и ее химического состава. При достаточном опыте, наличии тщательных соответствующих записей и внимательном наблюдении общий характер коррозии на металлах определяется в известной мере и по внешнему виду, в зависимости от чего и применяют тот или иной способ обработки. В то же время необходимо установить и глубину проникновения коррозии и в глубь самого предмета. Для большей уверенности требуется обычно химический анализ. Иногда же он безусловно необходим.

¹ И. Грибов, Травление, М., 1933 г., стр. 9.

Как мы сообщали выше, ржавление железа является сложным процессом, в результате которого железо покрывается чаще всего так называемой ржавчиной.

Обычное соединение железа с кислородом $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ржавчина железа настолько характерна, что не требует никаких особых методов определения. Закись-окись железа обычно в археологических объектах не встречается, и ее создают искусственно с целью предохранить железо от ржавления. Такой тонкий слой закиси-окиси железа наносят, напр., на ружейные стволы для их воронения; она покрывает поверхность уральского кровельного железа и предохраняет его от ржавления; обычно получают ее при сильном нагреве, о чем мы будем говорить при рассмотрении способов защиты железа от коррозии.

Наиболее неприятными соединениями, сильно действующими на железо, будут:

1) хлористое железо FeCl_2 , сильно гигроскопичная соль зеленоватого цвета, в безводном состоянии белый порошок, расплывающийся на воздухе, растворимый в воде и спирте;

2) хлорное железо FeCl_3 темно-красные таблички, расплывающиеся в воздухе, в безводном состоянии желтый порошок, жадно притягивающий воду; растворим в воде, спирте, эфире и глицерине; спиртовые и эфирные растворы на свету быстро обесцвечиваются, осаждая хлористое железо.

Так как обе эти соли гигроскопичны, то они притягивают влагу, создавая благоприятные условия для дальнейшего процесса ржавления железа, и, вероятно, при наличии более сложных соединений хлорокисей железа, очень быстро приводят объект к полному распаду от коррозии.

VI. Предварительные испытания

Для установления наличия вредных хлористых соединений, имеющих в толще ржавчины, Розенберг¹ предложил предварительно выдерживать объекты в увлажнительной камере, действие которой сводится к ускорению процесса ржавления и получению данных о состоянии предмета.

Такую увлажнительную камеру можно изготовить из большого эксикатора с хорошо притертой стеклянной крышкой. Вместо цинкового дырчатого листа, про который говорит Rosenberg, внутри эксикатора мы берем обычную фарфоровую пластинку, на которую и располагаем предметы. На дно эксикатора наливают немного дистиллированной воды, уложив предварительно слой гигроскопической ваты и смочив ее несколькими каплями раствора тимола или карболовой кислоты для предохранения ваты от загнивания и плесени.

После помещения в эту камеру испытуемых предметов слой

¹ G. Rosenberg, *Antiquités en fer et en bronze*, 1917 г., стр. 33.

ржавчины на них начинает покрываться мелкими каплями влаги, а в трещинах и порах ржавчины возникают зеленоватые, черные и бурые пятна. Капли обычно показываются через 24 часа, затем увеличиваются в размерах. В случае, если под твердым, но пористым, способным удерживать большое количество влаги слоем ржавчины сохранились лишь небольшие остатки металлического железа, растворимые хлориды выступают лишь спустя 10—20 дней.¹

По наличию пятен и влаги реставратор получает возможность устанавливать состояние предмета. Он узнает: 1) содержит ли предмет металл внутри, 2) есть ли в нем хлористые соединения, 3) проникают ли воздух и влага в толщину ржавчины; сообразно с этим и направляется дальнейшая обработка.

Отсутствие металла и превращение его в сплошной уплотнившийся кусок ржавчины узнается и по характерному звуку предмета. При ударе по нему металлическим предметом слышен тупой, деревянный звук, в противоположность металлическому звону предмета с металлической сердцевиной.

При очень ценных объектах бывает весьма полезно, если под руками есть рентген-установка, просветить объект. Этим способом легче всего убедиться в наличии металла и толщине коррозионного слоя. Не менее значительную и авторитетную помощь может оказать использование при изучении характера коррозии кварцевой лампы диллюминисценц-анализа. Хорошие показания дает и удельный вес предмета. Определение его ведут обычным путем, по принципу определения удельного веса твердых тел на гидростатических весах. В упрощенном виде взвешивание ведется нами так. Мы привязываем предмет тонкой швейной ниткой к чашке обычных технических весов и уравниваем их обычным порядком в воздухе, затем подводим к чашке, на которой подвешен предмет, подходящий сосуд с дистиллированной водой и погружаем полностью в него предмет. Уравновесив весы, получаем второе показание. Конечно, при этом нужно следить, чтобы предмет свободно висел в жидкости и не касался стенок сосуда. На основании полученных данных определяют удельный вес. Если вес в воздухе A , а в воде B граммов, то разность $(A - B)$ даст вес воды в объеме тела, откуда удельный вес будет равен $\frac{A-B}{A}$.

Так как мы работаем с ниткой, вес которой во внимание не принимается, то полученная цифра удельного веса не будет теоретически точной, но для наших целей это не играет существенной роли.

Очень часто, благодаря сильной пористости предмета, при погружении его в воду в нем остаются пузырьки воздуха, изменяющие показания в весе. Чтобы полностью вытеснить воздух, следует предварительно погрузить предмет в спирт, а затем, опустив его в воду и продержав в ней несколько минут, перенести в сосуд для взвешивания.

¹ Rathgen, Die Konservierung von Aitertumsfunden, I, 1924 г., стр. 48.

вания. Воздух при этом оказывается удаленным почти полностью, и показания будут точнее.

Удельный вес различных соединений железа ¹

Металлическое железо	около 7,8
Окись железа Fe_2O_3	5,12—5,24
Закись-окись железа Fe_3O_4 (магнитная окись)	4,96—5,40
Магнитный железняк (минерал) Fe_3O_4	4,90—5,20
Хлористое железо FeCl_2	2,58—2,98
Хлорное железо FeCl_3	2,8

Хлористые образования определяются обычными методами анализа.

VII. Старые способы сохранения железных предметов без удаления с них ржавчины

Ни один из известных старых способов не может быть нами рекомендован, ибо они сводятся лишь к механической очистке (если это возможно сделать) и закреплению предметов различными веществами, как клеем, лаками или парафином. Все эти вещества лишь чисто механически задерживают слабо державшиеся частицы ржавчины, но не приостанавливают хода химического процесса внутри предмета.

В более поздних способах уже обращали внимание на освобождение предметов от хлористых соединений помощью выщелачивания, но конечной цели они также не достигали. Этот прием описывает Ратген под названием способов Krause, Eckhoff, Hartwich'a и других. Мы остановимся на них ниже, при общем знакомстве с химическими способами обработки.

В настоящее время установлено, что без полного удаления хлористых соединений из объекта консервация его должна быть признана недостаточной, так как нет никаких гарантий того, что предмет в дальнейшем будет сохраняться в хорошем состоянии. При плохо удаленных хлористых солях и плотно закрывающем предмет сверху защитном слое (лак или парафин) мы еще быстрее разрушим предмет, чем обычно. Кристаллизация солей и увеличение ржавчины под давлением защитного слоя начинает выступать не на поверхность предмета, а давить на боковые стенки щелей и скважин предмета и разрыхлять и разламывать их. В этом случае мы по аналогии с действием влаги при замерзании кирпича или кристаллизации в нем солей можем говорить о разрушении предмета. В железных и бронзовых объектах то же явление наблюдается при препятствии к естественному расширению солей и выходу их на поверхность.

¹ Материалы по методологии археологической технологии, вып. II, изд. ГАИМК, 1925 г., стр. 21.

Кристаллизация солей обладает такой мощной силой, что в некоторых случаях, как это, например, наблюдают на вещах, имеющих внутреннюю часть из меди и обложку из золота, последняя может лопнуть под давлением кристаллизации и развернуться лепестками в стороны, напоминая взрыв металла.

Как мы увидим дальше, по исследованиям Розенберга, полное удаление хлористых соединений простым выщелачиванием практически неосуществимо. В то же время хорошо очищенные предметы в сухом воздухе, не покрытые защитным слоем пленки лака, не ржавеют длительное время. Следовательно, основная и главная задача при всех этих работах должна быть направлена по двум путям: освобождение предмета от коррозии и полное освобождение его от хлористых соединений, после чего только и возможно покрытие его, если это почему-либо необходимо, дополнительным защитным слоем.

VIII. Современные способы очистки и консервации

По методам действия на предметы все современные способы очистки железных изделий разделяются на: 1) механические, 2) термические, обычно с последующей химической обработкой, 3) химические и 4) электрохимические. Механические редко применяются самостоятельно, обыкновенно сопровождая способы первых трех групп.

1. Механические способы

Механические способы удаления коррозии не могут рассматриваться отдельно от остальных способов очистки. Исключительно этим способом очистить предмет почти невозможно, кроме отдельных случаев; при самом неглубоком образовании центров коррозии приходится уже прибегать к восстановительным способам обработки. Но как вспомогательное средство механическая обработка оказывает большую помощь и значительно ускоряет срок работы, в то же время удешевляя ее. Механические способы могут быть разбиты на ручные и механизированные приемы. Первые из них, несмотря на свою примитивность, должны рассматриваться как основные, тогда как механизированные средства¹ при тонких и хрупких объектах не гарантируют их от поломок. Конечно, владеть инструментом — первое требование к работнику. Грубое, с применением силы употребление инструментов ведет к царапинам и другим повреждениям вещей; здесь необходимо выработать в себе специальное, соединенное с чувством осязания умение определить, когда тонкие слои предварительно размягченной ржавчины легко и свободно будут сниматься под действием инструмента.

Для ручной обработки применяют: щетки, скребки, шаберы, подпилки, зубила и молоток; для механизированной: механические

¹ Особенно в случае применения недостаточно совершенных приборов.

щетки, точильные камни, боры, пескоструйку, шаровую мельницу с абразивными веществами и т. п. инструменты и приборы, соединенные с электрическим мотором.

Щетки — наиболее часто применяемый инструмент при работе. Щетки могут употребляться для удаления поверхностной грязи и легко отделяемых частей ржавчины. Они бывают различных типов: в форме зубных щеток, щетинные, для мелких предметов, круглые с короткой грубой щетиной, довольно толстые, употребляемые малярами при работе с трафаретами, и большие, вроде платяных. Щетинная щетка хорошо удаляет размягченную ржавчину, не оставляя следов царапин на металле. Но при работе с вещами, где рядом с ржавеющими металлами имеется золото и серебро, следует обращать особое внимание на нежность щетки и выбирать более мягкие сорта щетины. К сожалению, щетина, также как верблюжий волос, быстро снашивается, а при работе со щелочами и кислотами и разрушается. Рекомендуют для этой цели употреблять щетки фибровые, правда, пока мало доступные. Мы заменяем их щетками травяными, дешевыми, прямоугольными или овальными, известными в обиходе как щетки для стирки и для рук.

Более твердые щетки будут металлические, из тонкой латунной и стальной проволоки. Эти щетки нужно употреблять с большой осторожностью. Их приходится заказывать в специальных мастерских. Мы имели случай работать с маленькими, очень мягкими стальными щетками. Эти щетки весьма хорошо снимают ржавчину, не царапают поверхности и служат долго. Применение же латунных щеток в некоторых случаях неудобно и, как указывает Люкас, при их применении часть восстановленного металла втирается в поверхность объекта, образуя блестящий металлический покров, имеющий вид основного полированного металла, под которым, однако, лежит слой ржавчины. На железе такой слой, кроме того, отлагается с самой щетки в виде светлого металлического тона. По этим причинам, несмотря на все достоинства латунных щеток, их можно применять лишь в начальных стадиях работы, но не в конце, чтобы иметь возможность снять полученный налет постороннего металла.

В качестве механических приспособлений для снятия коррозионного слоя применяют самые разнообразные инструменты, заимствуя их из практики ювелиров, гравиров, гальванопластов и даже зубных техников. Ножи, ланцеты, хорошо заточенные короткие отвертки, плоские и трехгранные шаберы и штихели и мелкий хирургический инструмент могут быть с успехом применены в этой работе. Они должны точиться на специальном масляном камне (арканзас), быть из хорошей стали и правильно заточенными. Главное их назначение — снимать излишек металла, восстановленного при химической обработке, и коррозионных наростов, не царапая и не повреждая поверхности предмета. Напильники находят значительно более редкое применение. Ими иногда приходится снимать поверхностную патину или корку коррозии или сделать незначительный пропил для обнажения чистого металла при электролитическом

восстановлении его, но не больше. Да и то часто такую работу выгоднее произвести при помощи шлифовального колеса, о чем мы будем говорить ниже.

Иностранные авторы указывают на применение зубил и молотка. Мы принципиально воздерживаемся от этих инструментов, так как они не дают гарантии за полную сохранность поверхности металла, тем более, что приходится постоянно иметь дело с очень хрупкими и нежными предметами, которые можно обрабатывать лишь щетинной щеткой и в исключительных случаях небольшим скребком или шабером.

Очень интересный прием был испробован нами в ИИТ для снятия патины с поверхности предметов при помощи клея. Для этого предмет обмазывают довольно густым слоем столярного клея или дешевым сортом желатины (приблизительно в 20—25%), дают клею застыть и затем высушивают в сушильном шкафу с невысокой температурой (35—50° С). Высохший клей сильно схватывается с пористой коррозией на металле и при чистке предмета скальпелем или шабером начинает сниматься тонкой пленкой, унося с собой и коррозию. Таким путем нам при повторных операциях в несколько раз удавалось хорошо очистить от сильной поверхности коррозии весьма хрупкие предметы. Конечно, при пересыхании клеевого слоя на предмете пленка может отскочить и сама, так как внутреннее натяжение при толстом слое может быть очень значительным; это может повести за собой поломку объекта, за чем следует внимательно наблюдать и не допускать при этой работе слишком большого пересыхания пленки, либо вводить в клеевой состав 0,5—1% глицерина.

2. Термические способы

Одна механическая очистка не дает возможности полностью освободить объект от окислов. Во многих случаях приходится прибегать к помощи химических веществ, действующих растворяющим образом на окисные соли, или к иным методам работы, напр., в литературе мы находим описание нескольких способов термической очистки, построенных, главным образом, на разнице расширения железа и поверхностной корки окислов; эти способы применяются или только как термическая обработка, или совместно с действием на металл еще и химических веществ. Рассмотрим предварительно чисто термические способы.

При чисто термическом способе обработки предметы нагреваются до красного каления (температура 700—900° С). При остывании различная степень расширения железа и ржавчины приводит к отслаиванию последней, а также к ее разрыхлению, что позволяет ее легче удалить механическим путем. Ясно, что такую операцию возможно производить лишь с объектами, еще сохранившими металл в значительном количестве. Восстановление металла из окислов при этом приеме не происходит, и сплошь прожжавевшие предметы, конечно, неминуемо погибнут. Но в некоторых случаях, особенно

при больших и грубых объектах, как подковы, гвозди, цепи и т. п., результаты оказываются удовлетворительными. При нагревании металла следует воздерживаться от действия на него окислительного пламени и вести нагрев в нейтральной среде. Здесь оказывается полезным применение электрических печей или муфеля, нагреваемого электричеством. Далее приводится несколько способов термической очистки, сведения о которых имеются в литературе и которые были проверены в лаборатории ИИТ.

а. Способ Rosenberg'a

Предмет оббивается мягкой железной проволокой толщиной в 0,3 мм. Начинают с плотного обертывания проволокой мест, разрушенных ржавчиной и не содержащих более металла, стараясь не производить никакого давления. При этом проволока укладывается в углубления неровных поверхностей так, чтобы она следовала возможно ближе очертаниям предмета. Далее предмет обертывают полосами асбестовой бумаги такой длины, чтобы везде имелся двойной ряд ее. Затем сверх асбеста предмет обматывается проволокой, так чтобы не оставалось между витками промежутков более 3—4 мм. Чтобы проволоочная обмотка не могла соскользнуть, ее связывают в соответствующих местах. Наконец, для увеличения прочности обмотки по длине предмета прокладывается более толстая проволока, скрепляемая 2-миллиметровой проволокою. В таком виде обернутый предмет высушивается при температуре около 100°—110° С и затем постепенно нагревается (по меньшей мере четверть часа) до красного каления. При этом часть хлористых солей железа улетучивается и может осесть на проволоке в виде возгона. Кроме того, удаляются продукты разложения хлористых и углекислых соединений. Докрасна накаленный предмет помещается затем¹ в железный горшок, содержащий холодный насыщенный раствор соды или поташа; раствор нагревается до кипения, и предмет в нем кипятится в продолжение 2—6 часов. При нагревании докрасна металлическое железо расширяется сильнее, чем покрывающий его слой ржавчины, и поэтому в последнем образуются крайне тонкие трещины. Когда железо опять уменьшается в объеме вследствие охлаждения в растворе едкого натра, часть раствора, как полагает Rosenberg, проникает в трещины и, реагируя с хлористым железом, дает хлористый натрий, а в случае раствора поташа — хлористый калий.

Затем следует удаление остатка хлористых соединений. Это достигается помещением еще мокрого предмета в большой сосуд с кипящей дистиллированной водой. После 12 часов кипячения в сосуд добавляется в количестве, необходимом для получения слабой щелочной реакции, раствор поташа. Эти растворы применяются тоже в кипящем состоянии.

После 24 часов предмет удаляют из котла и выщелачивают его

¹ Рекомендуется при этом пользоваться соответствующими щипцами.

дистиллированной водой, а затем еще горячий предмет помещают в расплавленный парафин, осторожно нагреваемый до 125°C , и выдерживают до исчезновения могущих появиться пузырьков воздуха, т. е. в продолжение 6—14 часов. Парафиновую ванну охлаждают до 85°C , вынимают из нее предмет и дают парафину стечь. После застывания парафина снимают проволоку и асбест и удаляют избыток парафина осторожным нагреванием над пламенем. Бывшие до обработки твердыми и с трудом удаляемыми наросты ржавчины легко отстают.

По наблюдениям нашей лаборатории, этот способ имеет ряд существенных недостатков. Слишком сильное изменение температуры вредит объекту, а полное удаление ржавчины не достигается. Способ неудобен, так как требует значительного расхода проволоки и асбеста, которые не всегда можно достать.

Мы в лаборатории ИИТ провели ряд экспериментов с этим способом над грубыми вещами, но заменили обертывание проволокой покрыванием поверхности железными опилками, насыпая их на обмазанную олифой поверхность и покрывая сверху пастой из крахмала с магнезией. Результаты получаются аналогичные вышеописанным, но длительное выщелачивание предметов из-за образования хлористого натрия и неуверенность в конечном результате заставляют редко прибегать к этому приему.

Б. Способ Schmidt'a ¹

Обработка предмета производится в следующем порядке: прокаливание докрасна без охлаждения водою, удаление окалины и наростов ржавчины посредством постукивания, очистка проволоочной щеткой в струе воды, помещение на короткий срок в полупроцентный раствор серной кислоты и затем в известковое молоко и, наконец, нагревание в парафине. В отличие от других способов, напр. Rosenberg'a, в данном случае быстрое погружение в воду накаливаемых докрасна предметов не производится. Согласно Schmidt'у, преимущество его способа заключается в том, что он предотвращает дальнейшее ржавление и что предметы после обработки обнаруживают натуральный цвет железа. Изменений размеров, чего часто приходится опасаться, по данным Schmidt'a, не наблюдается. Если в предмете после обработки обнаруживаются углубления, то они были уже там, когда было приступлено к работе, и только были скрыты ржавчиной. Лучшим доказательством того, что в изделии из железа не происходит никакой убыли, служит обнаружение отшлифованных и отполированных первоначальных поверхностей, острых лезвий, оконтуренных и накладных украшений.

В практике Мюнхенского генерал-консерваториума приходится иметь дело с предметами незначительной ценности, как, напр., с сотнями гвоздей и частей обшивки остатков римских построек.

¹ Мат. по мет. арх. техн., вып. II, стр. 24; Rathgen, II—III, стр. 53; Museumskunde, 9 (1913), стр. 144.

Такие предметы после прокаливания в продолжение $1\frac{1}{2}$ ч. очищаются базальтовым песком во вращающемся барабане, приводимом в движение мотором. Машина исполняет работу препаратора, который таким образом освобождается от стряхивания ржавчины постукиванием, что заняло бы у него целые дни. Затем совершенно очищенные предметы вынимаются из барабана и переносятся в парафиновую ванну.

Применением метода, уже давно получившего широкое распространение в технике, а именно, обработкой предметов струей песка, Schmidt достиг дальнейшего упрощения способа сохранения железа. Прокаленные предметы переносятся под струю песка, производимую пескоструйными аппаратами, которая в кратчайшее время снимает ржавчину. Предмет средней величины, осторожное стряхивание с которого займет 30 минут, таким образом очищается совершенно в $1\frac{1}{2}$ —2 минуты. Вместе с выигрышем времени получается еще то преимущество, что не требуется больше опускать предмет в кислоту: при легкой очистке щеткой под водою цвет железной поверхности выступает окончательно, так что сейчас же можно начать парафинирование. Также с бритв, пряжек, подвесок, фибул, которые в большинстве случаев уже не содержат железной сердцевины и поэтому не могут быть прокаливаемы, пескоструйные аппараты удаляют значительное количество ржавчины, вплоть до самых твердых пузырей и комков, которые поддаются только обработке на фрезерном станке.

Перед восстановительными методами и способом Krefting'a метод Schmidt'a имеет некоторое преимущество: погнутым и деформированным предметам можно безвредно придавать их первоначальную форму; черная ржавчина, в большинстве случаев чрезвычайно твердая, почти совершенно превращается в порошок и не нуждается в применении долота и буравчика; общая продолжительность обработки по способу Schmidt'a составляет $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{8}$ времени, занятого при восстановительном способе, причем в обоих методах работа, производимая руками, занимает приблизительно одно и то же время. Согласно Rathgen'у, по способу Schmidt'a легко очищаются предметы, поверхность которых покрыта толстым слоем ржавчины около 1 мм.

в. Способ Bleil'я ¹

Хорошо сохранивший свою металлическую поверхность железный предмет осторожно нагревается до слабо-красного каления и затем погружается в воду. Происходящее вследствие нагревания расширение предмета с последующим сжатием от быстрого охлаждения производит интенсивное разрыхление слоя ржавчины. Для предметов значительной величины с твердой и крепко приставшей ржавчиной эту операцию повторяют. Нагревание небольших предметов

¹ Rathgen, II—III, стр. 54; Mat. по мет. арх. техн., вып. II, стр. 26; Sitzber. Prussia, 38, (1881—1882), стр. 10.

производится в пламени спиртовой горелки или горелки Бунзена. Для всех острых инструментов и оружия, в особенности для клинков мечей, погружение в воду не производится, так как может вызвать появление трещин. Для удаления ржавчины предмет обрабатывается разведенной серной кислотой (1 часть кислоты на 9 частей воды). От действия серной кислоты на железо выделяется водород, который механически отделяет ржавчину. Для полного удаления оставшихся частиц ржавчины применяется механическая обработка: чаще всего обтирание тряпками, постукивание молотком, чистка крупным песком, обработка резцом, фрезерами и сверлильными инструментами. При твердо приставших скоплениях ржавчины уже очищенные поверхности должны быть защищены жиром или воском, после чего снова приступают к очистке заржавленных мест, пока вся ржавчина не будет удалена с предмета.

Для удаления остатков серной кислоты предмет погружается в теплую воду, тщательно обмывается и просушивается в льняной пакле. Предметы с острыми концами предпочтительнее обтирать полотенцами во избежание пристаивания пакли. Эти операции должны производиться возможно скорее, потому что могут вызвать переход обычного светло-серого оттенка в неприятный желтоватый, обусловленный появлением нового налета ржавчины. Для предметов сложной формы можно рекомендовать сушку в подогретых сосновых опилках. Затем всю поверхность высушенного предмета покрывают при помощи кисти жидким, не содержащим солей свиным салом и выдерживают в этом состоянии по меньшей мере полчаса в не слишком горячем сушильном шкафу, чтобы сало проникло во все поры. После этого приступают к удалению сала с поверхности предмета и предохранению последнего от нового ржавления под действием воды и сырости.

Для удаления пристаившего сала предмет помещают на пропускающую бумагу в теплом месте. Остатки сала окончательно удаляют посредством щетинной кисти или тряпки, смоченной бензином.¹

г. Способ Jacobi²

Предмет нагревают в кузнечном горне; при этом отскакивает большая часть ржавчины, остатки последней удаляются механически или применением щетки и струи воды. Затем предмет снова нагревают на огне, держа его щипцами, и быстро выносят из пламени 3—4 раза, покрывая его каждый раз льняным маслом. При этом большая часть льняного масла сгорает, и железо получает от образующихся при сгорании масла углеродистых веществ черный цвет с легким глянцем.

Эта операция имеет целью образование на поверхности железного предмета слоя стойкого окисла типа магнитных окисей, не изменяющихся от действия воздуха и влаги, и вполне аналогична

¹ Rathgen, II—III, стр. 54.

² Rathgen, II—III, стр. 53; Мат. по мет. арх. техн., вып. II, стр. 26; Museumskunde, 9 (1913), стр. 144.

так наз. воронению, производимому в технике для предохранения ружейных стволов от ржавления. Как утверждают, в редких лишь случаях требуется повторная операция; это бывает, когда железо содержит хлористые соединения.

Все вышеописанные способы, как мы видим, имеют один общий для них недостаток. Они изменяют внутреннюю структуру предмета. Нагревание свыше 800°C и быстрое охлаждение меняют характер структуры стали, медленное охлаждение после нагрева делает ее менее твердой (отпускает), при быстром охлаждении, наоборот, «закаливает» и может дать трещины. В более слабом виде это же испытывают и чугун, и железо.

С другой стороны, нет полной гарантии основательного освобождения от окислов. Мы в настоящее время почти полностью отказываемся от применения этого приема и в исключительных случаях прибегаем к термохимическому способу, разработанному В. Н. Кононовым для грубых железных предметов.

д. Способ В. Н. Кононова

Предмет, как при обычном термическом способе, нагревают до появления каления и затем немедленно погружают в спирт. Для этой цели мы берем обычный денатурированный спирт $90-92^{\circ}$ град. или спирт сырец,¹ конечно, соблюдая обычные предосторожности для предупреждения воспламенения его паров. Через 2—3 минуты предмет вынимают и затем чистят помощью щетки. Операция может быть при необходимости повторена. Вся поверхность корки из окислов легко отходит, причем часть окисленного металла восстанавливается в металлическое железо.

3. Химические способы

При реставрационной обработке металлов существенной частью работы, имеющей влияние на дальнейшее сохранение предметов, является их основательное освобождение от наличия солей, особенно хлористых. Удаление этих солей происходит обычно вымыванием в воде. Вода сама может рассматриваться как химический реактив, и теперь на основании многих работ мы можем уверенно говорить о действии воды на образование коррозии железа и стали.

Вильсон,² а за ним Спеллер³ разделяют воду на три типа: а) кислые воды, Ph которых меньше 4,3, в которых металл корродирует с выделением водорода, б) почти нейтральные воды, Ph 4,3—10, когда металл ржавеет в присутствии кислорода, и в) щелочные воды с Ph выше 10 сами не оказывают действия на металл, но при нарушении защитной пленки (напр., в присутствии хлоридов) могут образовать коррозии.⁴

¹ Последний по возможности следует предпочесть денатурату.

² R. E. Wilson, Ind. Engin. Chem., 15 (1923), стр. 127.

³ F. N. Speller, Ind. Engin. Chem., 17 (1925), стр. 343.

⁴ Эванс, Коррозия металлов, стр. 150.

При промывке предметов следует употреблять, если это только возможно, дистиллированную воду, в крайнем случае дистиллированная вода применяется в конечном промывании: при больших предметах начальная промывка может вестись и на обыкновенной воде, но при обязательном условии освобождения ее от углекислоты (т. е. кипяченой). По указанию Эванса,¹ свободная двуокись углерода увеличивает кислотность воды и ведет к коррозии, также как и воды с содержанием хлористого магния и органическими кислотами, напр., торфяные воды. Водопроводная вода может содержать хлор, остающийся при ее очистке на водопроводной станции, и, конечно, также будет вредной для металла.

Интересно наблюдение Фрейнда,² что органические коллоиды замедляют образование коррозии, наблюденное им в дистиллированной воде; особенно эффективно действие желатины: при добавке 0,2% желатины в воду коррозия уменьшается чуть ли не в половину.

4. Электролитические способы

За последнее время в связи с новейшими данными науки электролитические способы восстановления металла начинают широко применяться в промышленности и вытеснять собой другие методы. Мы уже имели случай остановиться на них при рассмотрении электролитического способа обезжиривания. Преимущество этого метода заключается в том, что электролитическая обработка металлов требует меньшей крепости кислот или щелочей, восстановительные процессы идут за счет получаемого на предмете водорода, который действует механически, отделяет частицы ржавчины и восстанавливает хлористые соединения, переводя их в раствор. При этом предмет может находиться продолжительное время в электролите без вреда для себя, так как выделяющиеся пузырьки водорода окружают предмет газовой оболочкой и являются защитным слоем от непосредственного действия щелочи или кислоты на металл.

Описанные ниже способы электролитической обработки металла нужно разбить на две категории: 1) способы автоэлектролитические, при которых электрическая пара образуется непосредственно, причем одним из полюсов элемента является регенерируемая вещь, и 2) электролитический способ в его чистом виде, когда ток в электролит поступает от элемента, аккумулятора или трансформатора электрического тока.

Как указывает Умберто Чиальдеа,³ идеальным методом реставрации металла нужно считать такой, при котором предмет с его рисунком, гравировкой и всеми подробностями мог бы быть полу-

¹ Эванс, коррозия металлов, стр. 152.

² Он считает, что сравнительно долгая жизнь кухонной посуды объясняется присутствием в пище коллоидов. Freind and Vallance, Transactions Chem. Soc., 121, 1922 г., стр. 466.

³ Restauration des bronzes antiques, Mousseion, 16, 1931 г., стр. 57 и 66.

чен снова с восстановлением всех окисленных мест в металл. Конечно, этого не могут дать ни механические, ни химические способы обработки, уничтожающие коррозию и удаляющие ее продукты. Такой идеальный способ пока не существует, но в ряде случаев есть возможность действительно восстановить металл и в большем или меньшем приближении реставрировать его подробности и форму.

Известные нам автоэлектrolитические способы в соединении с дополнительной механической обработкой, как мы отметили выше, дают более безопасные приемы обработки предметов, и во многих случаях, только пользуясь ими, действительно возможно получить хорошо вскрытую вещь. Но все они далеки от совершенства и требуют тщательных наблюдений и внимательного подхода. Обработка этими способами, давшая хорошие результаты в одном случае, может в другом оказаться совершенно негодной, а объект утраченным. Результаты меняются в каждом отдельном случае и при отдельных операциях, так как состав продуктов коррозии, сам металл, степень его химической чистоты, условия, в которых он находился, все это имеет значение для электролитической обработки.

а. Автоэлектrolитические способы Скотта и Лукас ¹

Обработка предметов из железа при сильно заржавевших объектах с наростами окиси ведется в растворе 5% едкого натра с добавлением кусочков цинка. Едкий натр растворяет хлориды и оксихлориды железа, в то время как цинк вызывает электролитический переход хлоридов от железа в раствор к цинку. Этот прием хорош и при обработке металлического железа. Люкас указывает, что обработка должна вестись с предметами, обернутыми в тонкий лист цинка или обсыпанными гранулированным цинком, в 5—10% растворе едкого натра при слабом кипячении жидкости в фарфоровой чашке или эмалированной посуде. После обработки предмета его промывают в воде, хорошо чистят щеткой, снова тщательно промывают водой, быстро высушивают и погружают в расплавленный парафин.

б. Способ Krefting'a ²

У подлежащего обработке предмета снимают напильником в нескольких местах слой ржавчины, чтобы обнаружилось металлическое железо, и обвивают его цинковыми полосами так, чтобы последние касались обнаженных мест. Обернутый таким образом предмет помещается в 4% или 5% раствор едкого натра, налитый в стеклянный или керамический, внутри покрытый глазурью сосуд. Предмет не кладется плашмя, а помещается в высоком сосуде вертикально или несколько наклонно, чтобы выделяющиеся пузырьки водорода имели наибольшее соприкосновение с железным предметом.

¹ A. Lucas, *Antiques, their Restoration and Preservation*, стр. 113.

² *The Museums Journal*, № 5, 1913 г., стр. 163.

Цинковые полосы нарезаются из листового цинка толщиной 0,2 мм и $\frac{1}{2}$ —1 см шириною. Немедленно по помещении в раствор предмета начинается восстановление; это можно заметить по выделяющимся пузырькам. Металлическое железо предмета является отрицательным полюсом (катодом), цинк — положительным (анодом) гальванического элемента, который разлагает воду на ее составные части. На катоде выделяется водород в виде пузырьков и действует частью механически, отделяя частицы ржавчины, подобно тому, как это происходит в способе Blell'я, частью восстанавливая ржавчину до металлического железа, а кислород на аноде соединяется с цинком и дает окись цинка, которая растворяется в электролите и частью выпадает в виде белой массы.

Рекомендуется от времени до времени перемешивание электролита. Восстановление заканчивается большей частью в продолжение 24 часов. Тогда предмет вынимается и помещается в проточную воду, затем удаляют остатки цинковых полос и грубой щеткой счищают черный порошок, скопившийся на железном предмете. В случае присутствия частиц черной закись-окиси, последняя удаляется механически помощью различных инструментов.

Затем вторично производят обертывание цинковыми полосами и помещают в 2—3% раствор едкого натра.

Когда восстановление закончено, предмет хорошо промывается и погружается в парафин, нагретый до 120°. После того как перестанут выделяться пузырьки из парафина, что указывает на полное удаление влаги из предмета, парафиновая ванна нагревается до 135° С и затем охлаждается до 80° С, после чего предмет вынимается и кладется на фильтровальную бумагу для удаления избытка парафина.

Если во время работы по способу Krefthing'a обнаруживается, что предмет покрыт проходящим насквозь твердым черным слоем закись-окиси, так что удаление последней может превратить предмет в род железного скелета, то процесс восстановления следует прервать и предмет тщательно промыть и, высушив, положить в парафиновую ванну. Предварительно перед этой операцией поверхность предмета, сделавшуюся после выщелачивания желтоватой, очищают до глянца стальной проволочной щеткой.

Обработка по способу Krefthing'a предметов с инкрустациями и украшениями из различных металлов, золота, серебра и пр. должна производиться с большою осторожностью, так как если под этими инкрустациями имеется ржавчина, то вместе с последней, при ее удалении, сойдут все вышележащие украшения.

в. Видоизменения способа Krefthing'a

Вместо цинковых полос в лаборатории ИИТ берут цинковые зерна, алюминий или магний, вместо раствора едкого натра — раствор цианистого калия, углекислого аммония, уксусную кислоту. В случае применения кислот для нейтрализации пользуются раствором щелочи.

Железные предметы посыпаются цинковой пылью и обертываются цинковыми полосами. Удаления слоя ржавчины напильником для обнажения в нескольких местах чистого металла, как это делается в способе Krefting'a, здесь не производится. Ванной служит 10% раствор едкого натра, чем достигается быстрое восстановление. После восстановления предметы несколько раз промываются в дистиллированной воде, обрабатываются проволочной щеткой и, наконец, помещаются в спирт. Затем производится высушивание и обработка цапоном. ²

д. Способ Mc Lare

Для удаления ржавчины с железных предметов в масштабе массового производства Mc. Lare ³ в Англии с успехом применяет электролиз в щелочном растворе. Освобожденный от ржавчины предмет является катодом, а анодом служит железный сосуд. В качестве электролита применяется ванна следующего состава:

- 75 г едкого натра,
- 75 г соды,
- 25 г сернокислого натра,
- 6 г цианистого калия,
- 1 л воды.

Восстановленное из ржавчины железо дает черный осадок на предмете, легко удаляемый смыванием или механическим стиранием. Температуру электролита рекомендуется держать близкой к кипению. Из электролитической ванны предмет поступает в сосуд с горячей водой для промывания от щелочи. Такая очистка, ввиду сильной ядовитости цианистого калия, может производиться только с принятием всех мер предосторожности.

е. Электролитические способы с током от элемента. Способ Финка и Эльдриджа

Финк и Эльдридж ⁴ повторяют метод Финкенера ⁵ (предмет является катодом, электролит — раствор цианистого калия, ток от элемента), но отказываются от цианистого калия, что вполне целесообразно, так как работать с сильным ядом в музейных условиях неудобно и, кроме того, он сильно растворяет патины; они заменяют его едким натром.

Мы, к сожалению, не имеем возможности подробно осветить их способ за отсутствием оригинальной их работы. Опыты, поставленные в этом направлении в ИИТ Н. Н. Курнаковым, описавшим и

¹ Museumskunde, 1911 г., стр. 108.

² Цапон, раствор нитроцеллюлозы в амил-ацетате, обладает почти взрывчатой воспламеняемостью, что затрудняет его применение.

³ Engineering, 1924 г., т. 117, стр. 25.

⁴ C. G. Fink and C. H. Eldridge, The Restoration of ancient bronze and other Alloys, 1925.

⁵ Способ Финкенера подробно изложен в разделе о бронзе, см. стр. 63.

прибор для электролитической очистки,¹ и работы А. Лаптева и Н. Тихонова в этом направлении говорят за то, что при подборе соответствующих электролитов, температуры ванны, определении напряжения и силы тока, особенно с накладыванием на постоянный ток дополнительного переменного, как на это указывают Альманд и Баркли,² можно получить довольно толстый слой восстановленного металла под коррозией, который затем механически снимается вместе с лежащей на нем коррозией и обнажает чистый металл предмета, сохраняя на нем мелкие подробности и гравировку. Способ в настоящее время находится в стадии изучения и будет опубликован в дальнейшем.

У. Чиальдеа в Риме работает по аналогичным способам и сообщает о способе Рокки, реставратора в Ватикане. Но, к сожалению, ни данные Чиальдеа, ни материалы Рокки не дают ясного представления о методе. Чиальдеа указывает, что его методом и методом Рокки испорченные бронзы возвращаются к своему первичному виду, в то время как здоровые остаются неизменными. Рокки не указывает состава электролитических ванн, применяемых для работы. Он упоминает лишь, что работал с серноокислыми, солянокислыми, азотнокислыми, аммиачными и углекислыми растворами, смотря по солям, которые образовали коррозии. Из указаний Чиальдеа можно вывести лишь одно заключение. Сам он работает электролитическим способом, применяя электролит по Финку (т. е. едкий натр), с добавкой 5% алкоголя, и подводит ток внутрь объекта, ведя электролиз на поверхности чистого металла и внутренней стороне коррозии. Это имеет существенное значение, так как образование водорода между металлом и коррозионным слоем дает возможность механически разделить их.

5. Обработка железных предметов с инкрустациями из других металлов

При обработке таких предметов по способу Krefting'a легко могут сойти все украшения из других металлов (золота, серебра и пр.). Предмет, относительно которого опасаются, что в нем под слоем ржавчины могут скрываться золотые и серебряные украшения, по Appelgren'у, должен быть подвергнут предварительной обработке, заключающейся в помещении предмета в чистую воду, причем последняя ежедневно возобновляется, затем осторожной обработке стальной щеткой. При этом после некоторого времени (около трех недель) сходит такое количество ржавчины, что орнаменты, по меньшей мере частично, обнажаются и становятся видными. Если под украшениями обнаруживается ржавчина, то обработка по способу Krefting'a не должна применяться, так как все украшения, инкрустации и пр. могут сойти.

¹ Материалы по методологии археологической технологии, вып. XII, 1929 г., стр. 31. Простейший прибор для электролитической очистки бронз.

² Transactions of the Faraday Society, 21 (1925); Эванс, стр. 52.

Каким бы способом ни был очищен предмет, он должен быть затем самым внимательным образом промыт и освобожден от остатков растворимых солей. Особенно важно освободить его от следов хлора, для чего ранее прибегали к длительной промывке в дистиллированной воде и контролю на хлор, применяя в качестве реагента азотнокислое серебро. Но слишком длительная промывка также в свою очередь ведет к новому образованию коррозии, и поэтому не следует ею весьма увлекаться. Очень хорошо в этом случае кипячение предмета в дистиллированной воде, а затем обработка его слабым раствором гипосульфита (2%), уничтожающего все следы хлора. После такой обработки и следующих затем двух промывок дистиллированной водой и основательной сушки, сперва в комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при температуре 100—120°, предмет готов к последующему закреплению.

Изолирование поверхности предмета от внешнего влияния воздуха, в котором имеются активные газы, как сернистый газ, сероводород и пыль, вызывающие новую коррозию, окажется действительным лишь при уверенности, что предмет чист не только по поверхности, но и внутри.

Наиболее часто рекомендуемым веществом для покрытия металлов является *парафин*. Воск, сало, особенно стеарин должны быть откинуты в категорической форме, как образующие коррозию под действием органических кислот, входящих в их состав.

Парафин действительно является одним из нейтральных веществ и в чистом своем виде не оказывает действия на металл. Парафин — твердый воскообразный углеводород, получаемый путем переработки озокерита, сухой перегонкой бурого или торфяного дегтя или нефтяных остатков. Нечистый парафин обрабатывается серной кислотой и отжимается. Остаток серной кислоты оказывает вредное действие на металл. Поэтому надо контролировать парафин и применять только такой, в котором остатков серной кислоты нет.

В СССР теперь имеется грозненский парафин с температурой плавления 54—56°. Вид его похож на воск, но он не липнет к рукам при разминании. Хороший парафин не должен иметь ни запаха, ни вкуса. Для покрытия реставрированных вещей парафин должен иметь высокую точку плавления.

Другой, аналогичный парафину, материал — *церезин*. Принципиально разницы между химическим составом парафина и церезина провести нельзя. Как сообщают А. Саханов и Л. Жердева,¹ вообще не делают разграничения этих продуктов, но физические и технические свойства их сильно различаются. По В. Токманову,² церезин, выделенный из озокерита без перегонки, имеет большую

¹ «Нефтяное хозяйство», 1928 г., № 11, стр. 172.

² «Нефтяное хозяйство», 1929 г., № 10, стр. 556.

пластичность, чем парафин, а следовательно, лучше покрывает металл и крепче на нем держится без растрескивания и не обнажая его. Чистый церезин треста Туркменцераза имеет температуру плавления 66—68—75—76°, что также существенно важно, так как при высокой летней температуре он не расслаивается и не стекает с вещей, находящихся в музейных витринах.

Нанесение парафина или церезина на предметы ведется различными способами. Наименее практичным, но наиболее часто применяемым является простое намазывание нагретого предмета куском парафина. При этом полного закрывания поверхности металла не происходит, защитный слой лежит на поверхности неровно, и в порах металла остается воздух. Более рациональным будет опускание предмета в расплавленный парафин и нагревание в нем до исчезновения пузырьков воздуха.

Способ Ратгена опускать еще мокрый предмет в расплавленный парафин, нагретый до 120° С, при предположении, что при этом вода испаряется, мало рационален, так как пары воды не дадут войти в достаточном количестве парафину в тонкие щели металла; кроме того сильный нагрев парафина может вызвать его воспламенение, что и бывало не раз в практике неопытных реставраторов и опасно в пожарном отношении.

Наиболее практичным способом является пропитка предметов в вакуум-аппарате. Для небольших предметов таким аппаратом может служить металлический сосуд с хорошо закрывающейся крышкой и краном, соединенным с воздушным (водяным) насосом. Для больших же предметов и массового пропитывания мы можем предложить прибор, описанный Шампионом.¹ Аппарат конструирован с расчетом на разрежение и на увеличение давления воздуха. Составные части его следующие:

1. Стальная ванна (бак) длинной формы, в которую легко поместить предметы, расположенные на подставке (решетке), которую затем легко вынуть вместе с предметами, подвергавшимися обработке. В дне ванны имеется кран для спуска жидкости.

2. Крышка из стали, укрепляемая на ванне 16 зажимами с ушками, позволяющими быстро открывать и закрывать ее. Завинчиванием зажимов крышка совершенно плотно прижимается к ванне. На крышке приделаны манометр, термометр и кран для нагнетания или разрежения воздуха, а также кран для введения жидкостей и распыливания их. Весь прибор установлен на ножках. Ванна рассчитана на давление от 2 до 5 кг на 1 см².

3. Ручной насос типа ножного автомобильного, позволяющий высасывать или нагнетать воздух. Он присоединяется к крышке помощью каучуковой трубки.

4. Электрический нагреватель для подогревания растворов.

Сконструированный таким путем прибор может считаться уни-

¹ Определение и сохранение доисторических предметов, Mousieon, 16, 1931 г., стр. 35—49.

версальным и служит не только для пропитки, но и для дезинфекции, уничтожения вредителей, внедрения растворов в глубину материала и т. п.

При работе с расплавленными веществами, как парафин и церезин, нагревание ванны позволяет не бояться возникновения пожара. Нагрев легко регулируется термометром. Легковоспламеняющиеся вещества также оказываются при этом изолированными, чем достигается безопасность. Кран для выпуска использованной жидкости и кран для выхода газов дают возможность собрать все остатки их вне контакта с воздухом или выпустить их все, не распространяя в помещении.

Аппарат позволяет применить и газовые среды, твердые вещества и пульверизацию жидких веществ под различным давлением, с применением разрежения и нагревания их. Сам экспериментатор все время остается вне действия этих веществ.

После застывания парафина или церезина на поверхности предмета избыток его снимают, подогревая предмет и обтирая его мягкой тряпкой. На гладкой полированной поверхности необходимо иметь очень незначительное количество смазки, чтобы вид предмета не имел характера жирного или сального. Такую подчистку реставрированной поверхности можно производить растворением парафина в бензине или петролейном эфире, помня, что эту работу нужно вести при *закрытом* источнике света и отсутствии огня. Легкое прогревание на спиртовой лампе также хорошо снимает с поверхности налет парафина.

Вазелин. В некоторых случаях, особенно при защите новых полированных предметов, как-то: оружия, утвари и т. п., их не следует покрывать слоем парафина или церезина, который хотя и представляет хорошую антикоррозионную защиту, но меняет обычный тон предмета, а достаточно покрыть их тонким слоем смазки по поверхности. Для железных предметов употребляют доброкачественный вазелин. Смазка должна быть чистой и в большой толщине не нуждается.¹ Бородулин установил, что наиболее важным качеством защитной смазки является ее липкость. Им было установлено, что на куске чугуна, смазанном вазелином и затем вытертом насколько возможно бумагой и помещенном под колпак в атмосфере SO_2 , не образовалось коррозии в течение двух месяцев, не защищенный же чугун в то же время полностью разрушился. Хороший вазелин даже и по отношению к хлору проявил большую стойкость.

Работы Джекмена в Национальной физической лаборатории в Теддингтоне подтверждают это свойство смазочных материалов в тонких слоях.

Особенно хорошим в работе оказался раствор ланолина в бензине, но для длительного предохранения металла, по указанию

¹ М. В. Бородулин, Труды Гос. Инст. прикладной химии, 1927 г., вып. 5, стр. 57; Сообщения о научно-технических работах республики, 1920 г., вып. 2, стр. 71; Техника и производство, 1926 г., № 6.

делять воду и распадается в бурый порошок, состоящий из окиси меди и хлорной меди; растворим в кислотах и аммиаке. Атакамит является обычно составною частью дикой патины и, по Berthelot, обнаруживает состав: $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Основные углекислые соли меди:

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ по составу отвечает природному минералу *малахиту* зеленого цвета. В соляной кислоте растворяется с шипением, растворим в аммиаке; $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ отвечает минералу *медной лазури*, цвет лазурево-синий, реагирует как малахит.

Олово — серебристо-белый металл, весьма ковкий, уд. в. 7,3; т. пл. около $232,4^\circ\text{C}$. При низких температурах олово превращается в крупный кристаллический порошок, называемый «серым оловом». ¹ Точка перехода в серое олово лежит около 18°C , хотя и при температурах гораздо более низких олово может сохранять свою белую модификацию. ² Олово весьма стойко по отношению к окисляющему действию атмосферы и во влажном воздухе не тускнеет, хорошо растворяется на холоду в разбавленной азотной кислоте. При действии концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,25) не растворяется и образует в виде осадка метаоловянную кислоту. (На этом основано количественное весовое определение олова.) Олово растворяется в соляной или разведенной серной кислоте; крепкая серная при кипячении также растворяет олово (по отношению к олеуму олово на холоду очень устойчиво).

С кислородом олово дает два окисла:

Закись олова SnO — в зависимости от способа получения зеленоватый или черно-бурый порошок, переходящий в белую окись олова; гидрат закиси олова $\text{Sn}(\text{OH})_2$ легко растворяется в щелочах, при кипячении его из таких растворов выделяется окись олова. Закись олова обладает сильными восстановительными свойствами.

Окись олова, или ангидрид оловянной кислоты SnO_2 представляет белый порошок, нерастворимый в азотной кислоте. Окись олова дает с металлами соли: станнаты.

С хлором олово дает два соединения:

Хлористое олово SnCl_2 , представляющее сильный восстановитель. Может быть получено действием соляной кислоты на металлическое олово; легко растворимо в воде. В силу своих восстановительных свойств входит в состав реактивов, применяющихся для чистки изделий из меди и ее сплавов.

Хлорное олово SnCl_4 — жидкость, дымящаяся на воздухе.

Цинк — голубовато-белый хрупкий металл, уд. в. от 6,9 до 7,2. Температура плавления 419°C , при действии на него кислот (напр., серной, соляной и др.) он легко вытесняет из них водород. Этими свойствами цинка пользуются при восстановительных спо-

¹ Chem. Met. Engineering, июль, 15, 1924 г., стр. 77 (The Special Corrosion Number). Кроме того см. далее «Изделия из олова и оловянная чума».

² Однако ниже 18°C наступает метастабильное равновесие. Наибольшая скорость перехода обыкновенного олова в серое при -40°C .

собах очистки медных сплавов. Для этой цели цинк применяется в виде: 1) зерненого цинка, 2) цинкового порошка, 3) цинковой пыли. Чем более измельчен цинк и чем, следовательно, большая его поверхность доступна влиянию кислоты, тем сильнее его действие. На воздухе цинк покрывается тонкой, плотно пристающей пленкой, состоящей из углекислого цинка и водной окиси цинка, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Хлористый натрий незначительно разъедает цинк.

С кислородом цинк дает окись цинка ZnO .

Свинец — металл серого цвета, весьма мягок. Уд. в. 11,4. Т. пл. $327^{\circ}C$. На воздухе окисляется только с поверхности, образуя корку гидрата окиси свинца. Свинец сравнительно легко растворим в азотной кислоте.

Из кислородных соединений свинца отметим:

Окись свинца PbO желто-красного цвета, в продаже называется «глетом». В присутствии влажного воздуха дает основную углекислую соль свинца $2Pb(CO_3)_2Pb(OH)_2$ — свинцовые белила. Поверхность окисленного свинца обычно состоит из этой соли.

2. Химический состав древних бронз и других медных сплавов

Бронзами в тесном смысле этого слова называют сплавы меди с оловом в различных весовых отношениях, но с преобладанием меди. Присутствие других металлов, кроме олова, в древних бронзах следует рассматривать как побочные примеси. Такими примесями в упомянутых бронзах являются: цинк, свинец, сурьма, железо, серебро, иногда никель, кобальт, золото, а также другие металлы, очевидно попадавшие в сплав непосредственно из медных и оловянных руд в самом процессе плавки.

Цвет бронзы изменяется в зависимости от ее состава; с увеличением процентного содержания олова в сплаве цвет бронз переходит из розового и красного (90—99% меди) в желтый (до 85% меди), затем в белый (до 72% меди) и, наконец, в стально-серый (до 35% меди).

Бронзы могут иметь также и золотистые оттенки: напр., античная золотистая бронза содержит, по F. Wibel'ю, около 88% меди и 12% олова.

Латунью, или *желтою медью*, называют сплав меди с различным содержанием цинка, обычно около 32%; латунь характеризуется красивым желтым цветом.

У народов античного мира, греков и римлян, медь и ее сплавы бронза и латунь назывались одинаково: *des* у римлян, *χαλκός* у греков.

Древние египтяне, по указанию Berthelot,¹ называли медь и бронзу одним словом *chomt*.

¹ M. Berthelot, Les origines de l'alchimie, 1885 г., стр. 225.

Бородулина, он не годен, так как в этом растворе развиваются свободные кислоты и сам раствор окисляется.

Хорошие результаты дает смазка 1 ч. машинного масла и 3 ч. бензина. Способ требует проверки на длительные сроки действия. Но вообще вещества, применяемые для смазки частей машин, не являются всегда применимыми для пропитки музейных вещей, так как к защитным смазкам предъявляются иные требования, чем к смазкам трущихся частей. Защитные смазки должны быть вязкими, слабо стекать с предмета и быть мало подвижными при температурах до 40° С. К ним относят естественный вазелин, искусственный вазелин, растворы парафина и вазелина в минеральном масле. Сюда же будут относиться и специальные защитные смазки, как ружейное сало, пушечное сало и т. п. Для нейтрализации незначительного содержания кислоты в них вводят небольшое количество щелочи в спиртовом растворе. Искусственного вазелина следует избегать, так как он слишком жидок.

В нашей практике мы прибегаем к смеси и готовим эту смазку из 20 ч. вазелина, 20 ч. парафина и нескольких капель спиртового раствора едкого натра 1 : 10. Увеличивая количество вазелина, получаем более жидкую смазку.

Полезно привести здесь основные требования к защитным смазкам, как их устанавливает военное ведомство. Эти требования, конечно, вполне пригодны и для музейных условий:¹

а) смазки должны вполне предохранять металлы от окисления и ржавчины в течение значительного срока; важнейшей пробой в этом отношении является испытание смазок и масел на металлических пластинках; проба во всех случаях испытания обязательна и с успехом может быть производима вне химических лабораторий, при условии тщательной очистки пластинок;

б) смазки не должны распадаться на составные части от влияния воздуха, сырости и температурных колебаний;

в) смазки не должны изменять с течением времени ни физических свойств, как-то: растворимость, вязкость, температура вспышки и проч., ни химических свойств, как нейтральная или щелочная реакция и проч.;

г) не должны содержать никаких примесей, вредно действующих на металл, кожу или дерево;

д) должны обладать по возможности однородной консистенцией (густотой) при различных температурах;

е) должны быть удобными в обращении и недорогими.²

¹ М. М. Давыдов, Руководство по смазочным материалам, применяемым в артиллерии, 1927 г., стр. 13—14.

² Вопрос о защите металлов от коррозии покрытием органическими веществами детально рассмотрен в книге М. В. Бородулина «Защита металла лаками, смазками и другими органическими веществами», где приведена обширная библиография вопроса, откуда мы и берем приводимые сведения.

I. Общая часть

1. Некоторые свойства металлов и их соединений, входящих в состав древних бронз и других медных сплавов

В бронзах и других медных сплавах, употреблявшихся в древности, кроме меди, встречаются еще главным образом олово, цинк и свинец. Рассмотрим их в отдельности.

Медь — металл красноватого цвета. Точка плавления — 103°C , уд. в. 8,9. Под влиянием атмосферных факторов (воздуха, влаги, углекислоты) медь при обыкновенной температуре покрывается слоем, предохраняющим ее от дальнейшего окисления. При особо благоприятных условиях это окисление дает в конечном результате образование тонкого слоя патины, которая, по Rathgen'y,¹ у чистой меди состоит из основных углекислых солей, соответствующих минералам: малахиту и медной лазури. В водных растворах в присутствии кальциевых, магниевых и особенно аммониевых солей медь медленно растворяется, довольно сильно разъедается морской водой, хорошо растворяется в азотной кислоте и медленно в соляной и слабой серной кислоте. С кислородом медь дает окислы: закись меди Cu_2O красного цвета, которая может переходить в окись меди CuO черного цвета. Последняя с молекулой воды дает гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, растворимый в водном растворе аммиака и в растворе натриевой соли виннокаменной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, образуя «Фелингову жидкость»; в обоих случаях жидкость окрашивается в темно-синий цвет.

Поэтому последними соединениями пользуются, как увидим далее, для очистки медных и бронзовых предметов.

С хлором медь дает два соединения:

Хлористую медь Cu_2Cl_2 — бесцветный кристаллический порошок, быстро зеленеющий на воздухе, а затем чернеющий, нерастворимый в воде и растворимый в соляной кислоте и аммиаке;

Хлорную медь $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая выделяется из растворов в виде зеленых кристаллов; при нагревании эти кристаллы превращаются в хлорокись меди Cu_2OCl_2 .

Водная хлорокись меди $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ или $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в природе известна под названием минерала *атакамит*. В порошке атакамит имеет яблочно-зеленый цвет, в кристаллах — изумрудно-зеленый. При нагревании около 200°C он начинает от-

¹ Rathgen, Die Konservierung von Altertumsfunden, Berlin, 1924 г., стр. 10.

Эти термины сохранились до нашего времени, иногда латунь, т. е. сплав меди с цинком, ошибочно называют *желтой* или *зеленой медью*, в отличие от красной или чистой меди.

Коринфская бронза (*airin de Corinthe*), по мнению Berthelot,¹ была сплавом меди с золотом и серебром. Berthelot² указывает, что под названием *орихалк* в древности, вероятно, разумели все желтые сплавы, напоминающие своим блеском золото; об этом сплаве Платон говорит в своей «Атлантиде» как о драгоценном металле.

По Брандту, бронза, употреблявшаяся римлянами и в средние века, редко была сплавом только меди и олова, но обыкновенно содержала свинец в таком количестве, что надо считать его прибавленным умышленно. G. Richter указывает, что в античных бронзах более раннего происхождения содержание олова было меньше, чем в бронзах более позднего происхождения; напр., некоторые топоры из Трои содержали лишь от 3,87% до 5,70% олова. Бронзы из Микен уже содержат олова больше, от 10 до 13%. В греческих бронзовых сосудах содержание олова бывает обычно от 10 до 14%, а в монетах от 2 до 17%. В зеркалах содержание олова обычно выше, чем в других бронзах, а именно, от 19 до 32%.

С давних времен китайцами и индусами изготовлялись музыкальные инструменты в форме тарелок, называемые *там-там*, *гонгами* и др., состоящие из сплава меди и 20% олова.

Особую группу среди древних бронз представляют китайские и японские художественные бронзы, отличающиеся своим составом от бронз других народов Азии и Европы.

Составные части	Проценты	
Олово	4,36	5,52
Медь	82,72	72,09
Свинец	9,90	20,31
Железо	0,55	1,73
Цинк	1,86	0,67
Мышьяк	следы	следы

Китайские и японские бронзы, замечательные по покрывающей их темной патине, содержат, по исследованию M. Morin,³ свинец в количестве до 20%. Приводим из этой работы данные двух анализов бронз.

Некоторые китайские и японские бронзы бывают весьма хрупкими, разбивающимися при небольшом толчке.

Кроме бронз в прямом значении слова, японцы изготовляют другие медные сплавы, содержащие вместо олова драгоценные металлы: золото и серебро.

По исследованию проф. Roberts-Austen'a,⁴ из этих сплавов,

¹ M. Berthelot, Sur le cuivre des anciens, Annales de chimie et de physique, 1887 г., стр. 14.

² Berthelot, Les origines de l'Alchimie, 1885 г., стр. 226.

³ L. Knab, Traité des alliages et des dépôts métalliques, Paris, 1892 г., стр. 157.

⁴ L. Knab, указ. раб.

применяемых японскими художниками, наибольший интерес представляют два сплава: shaku do и shibu ichi. Первый из них, как показывают анализы, содержит до 4% золота; в shibu ichi содержание серебра доходит до 49%. Патины этих сплавов имеют весьма красивые цвета: на shaku do пурпурно-красный, а на shibu ichi — серый. Кроме того, японцы готовят особый сплав, называемый kuromi и содержащий медь, олово, кобальт и другие металлы.

В заключение приводим данные анализов различных древних бронзовых предметов (табл. 1), сообщаемые G. Brinton Philips'ом;¹ анализы бронз с Кавказа, произведенные лабораторией Института исторической технологии, даны в таблице 2.

Как видно из приведенных примеров, состав древних бронз представляет большое разнообразие.

Ледебур полагает, что эти «бронзы» представляют нечистую медь, в том виде, как она выплавлялась из руд, со всеми примесями.

Древние памятники из медных сплавов часто бывают весьма неоднородными в различных частях одного и того же предмета; кроме того, часто обнаруживаются поры и другие недостатки отливок: многие египетские бронзы имеют неметаллическую сердцевину — сплавленное песчано-глинистое ядро, по терминологии Ратгена, представляющее прототип современных литейных пишек.

Новейшая художественная бронза отличается от бронзы древних европейских народов тем, что она содержит, кроме меди и олова, еще значительное количество (иногда до 35—40%) цинка, прибавляемого для удешевления сплава.

Говоря о химическом составе древних бронз и предметов из археологических раскопок, следует отметить различную окисляемость меди и олова в античных бронзах, находившихся в земле. Это явление впервые было замечено Berthelot в 1894 г. при анализе обломка браслета из сокровищницы Dahchou'а (XII династии в Египте).²

Для анализа было взято металлическое вещество из центральной части предмета, наиболее удаленной от поверхностного слоя патины. Пatina анализировалась отдельно.

Анализ не разрушенной металлической части отличается значительно меньшим содержанием олова. Berthelot объясняет это тем, что медь окислилась сильнее олова, поэтому содержание олова в неметаллической части объекта выше, чем в металле.

Данное Berthelot объяснение было подтверждено позднейшими исследованиями Е. С. Ельчанинова над бронзовыми стрелами,³ найденными на острове Березани (на Черном море), относящимися к VI или V веку до н. э. Оказалось, что части, подвергшиеся наи-

¹ American Anthropologist, 1922 г., т. 24, стр. 129.

² J. de Morgan, Fouilles à Dahchour, 1894 г., стр. 139.

³ Журнал Русского химического общества, 1903 г., стр. 1277.

Т а б л и ц а

Название предмета	Место нахождения	Дата предмета	П р о ц е н т ы					Примечание
			Cu	Sn	Pb	Fe	Co	As
Чаша	Луксор	XI египет. дин.	85,8	3,5	8,5	0,2	—	—
Гвозди	Мемфис	XXVI египет. дин.	74,6	0,9	21,3	0,3	—	—
Обломок	”	—	92,0	6,5	0,8	0,3	—	—
Чаша	Микены	—	99,4	—	0,2	—	—	0,2
Рукоятка меча	”	—	99,4	0,1	—	—	—	—
Обломок	{ Афины Акрополь }	520 до н. э.	88,1	9,7	0,3	—	—	—
Топор	Таормина	600 до н. э.	90,3	7,3	0,2	0,5	—	—
Зеркало	Карфаген	—	82,0	14,4	—	0,6	—	—
Часть светильника	Пикеринг в Йорк- шире	—	83,8	10,2	5,3	0,4	—	—
Серп	Саратов	1600 до н. э.	91,5	—	—	6,2	0,3	—
Чаша	Цейлон	XII столетие	77,5	19,6	0,2	—	0,4	—
Зеркало	Китай	1000 н. э.	65,2	9,7	23,2	—	—	—
Ложка	Корея	900—1400 н. э.	77,2	21,5	—	0,7	—	—
Зеркало	Япония	1300 н. э.	73,2	10,8	14,5	—	—	—
Нож	Перу	—	96,8	3,0	—	0,3	—	—
			94,3	4,8	—	—	—	—
			96,2	3,7	—	—	—	—
Топор	Перу	—	93,7	5,0	—	—	—	—

79% Sb

Таблица 2. Примеры анализа древних бронз по данным Института исторической технологии (1938—1934 г.)

Название предмета	Район находки	Место находки	Датировка	С л о ц е н т ы										Примечание
				Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	Sb	Ag	As			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		
Топор	Бассейн р. Кубани	Андрюков- ская	Конец III— нач. II тысяч. до н. э.	98,04	—	0,16	—	0,78	—	сл.	0,94	Кроме того, в этих брон- зах встреча-		
Кинжал	Сев. склон Центр. Кав- каз	Фаскау	Конец II— нач. I тысяч. до н. э.	86,6	10,78	0,45	—	0,58	сл.	сл.	сл.	ются приме-		
Обломок топора	То же	Коллекция Бобринского	То же	85,71	11,72	0,47	сл.	0,11	—	сл.	сл.	си некото-		
Пряжка	То же	Кумбулта	Первый век н. э.	71,12	2,46	3,92	17,00	0,52	—	сл.	сл.	рых других		
Меч	Центр. За- кавказье	Ворнак	Конец II— нач. I тысяч. до н. э.	88,54	9,72	сл.	—	—	сл.	сл.	сл.	элементов		
Наконечн. копья	То же	Цинондали	То же	96,4	—	0,69	—	—	3,05	б. сл.	сл.			
Секира	То же	Арчадзор	То же	88,2	9,59	0,82	—	—	сл.	сл.	сл.			
Наконечник по- сохи	То же	Ворнак	То же	89,2	9,05	0,48	сл.	—	есть	сл.	есть			
Изображение идола	Сев. Урал	Палкана	Начало н. э.	95,1	1,13	0,10	—	—	сл.	сл.	сл.			
Изображение зверя	То же	Чердынъ	VI—VIII вв. н. э.	78,13	17,43	2,50	сл.	—	есть	сл.	сл.			
Бляшка	Сев. За- уралье	Тазовская губа	То же	82,2	14,3	2,5	—	0,8	сл.	сл.	сл.			
Бляха	То же	Остяцкий могильник	XVII—XVIII вв. н. э.	32,7	6,0	1,1	сл.	—	сл.	сл.	сл.			

большему разрушению, содержали олова сравнительно больше, чем менее разрушенные, т. е. под влиянием процессов медленных реакций при лежании в земле и действия почвенных вод медь потерялась в большей степени, чем олово.

Эту различную способность металлов к окислению следует иметь в виду при анализах древних бронз, чтобы не получить неправильного представления о первоначальном составе металла исследуемого предмета.

3. Пatina на древней бронзе

а) Различные виды патины

Медные и бронзовые предметы древнего мира доходят до нас всегда почти утратившими свой металлический блеск; эти предметы часто бывают покрыты так называемой патиной — обволакивающим слоем, состоящим из различных медных окислов, преимущественно зеленоватого цвета.

Произведения древних мастеров, хорошо сохранившие свою патину, особенно ценятся коллекционерами и археологами. В этом случае патина служит как бы аттестатом подлинности и древности происхождения предмета.

В отношении цвета, густоты последнего и различия оттенков патина представляет бесконечное разнообразие. По G. Richter,¹ патина на античной бронзе встречается с преобладанием цветов зеленого, коричневого, синего, черного и серого; на многих предметах наблюдается налет красноватого цвета.

Поверхность патины может быть твердой, плотной, глянцевитой или эмалевидной (так называемая благородная патина). Патиной иногда называют также и наслоения грубой, шероховатой коры, являющиеся по существу продуктами коррозии. Толщина слоя патины на предметах бывает весьма различной.

Rathgen² называет *благородной патиной* вид ее, обладающий эмалевидным блеском и твердостью, и слой которой точно воспроизводит первоначальные контуры бронзы со всеми мельчайшими деталями и нежными рисунками; последнее случается при не слишком большой толщине слоя патины. Благородная патина может принимать различные оттенки, начиная от светло-голубых и зеленых и кончая коричневыми и даже черными тонами; но обычно преобладают малахитово-зеленые и зеленовато-голубые тона. Случается, что цвет патины на одном и том же предмете имеет различные оттенки.

Другие виды античной патины, называемые обычно *доброкачественными патинами* и характеризующиеся тем, что с течением времени они не изменяются и не вызывают прогрессивного разру-

¹ Gisella Richter, Greek, Etruscan and Roman bronzes, The Metropolitan Museum of Art, New-York, 1915 г., стр. XXI.

² Rathgen, ук. соч., 1924 г., стр. 10.

шения бронз, состоят также из основных углекислых солей меди. Такие патины отличаются более грубым, иногда кристаллическим строением и потому часто искажают общий вид предметов своими образованиями. Это искажение внешнего вида предметов нередко усугубляется вкраплениями в патину крупинок песка, частиц глины и ржавчины (последнее происходит от непосредственной близости с железными вещами при лежании в земле).

Таким образом, состав и характер патины находится в зависимости от различных условий, под влиянием которых находилась бронза. Известно, что бронзовые предметы, добытые при раскопках в торфяных болотах, бываюто покрыты землянистой массой, по удалении которой обнаруживается металлический блеск бронзы, тогда как лежащие в земле или могильнике бронзы всегда имеют слой патины.

Было замечено, что бронзовые статуи в европейских городах (Лондоне, Берлине) или непосредственно чернеют, или образовавшаяся на них зеленая патина постепенно приобретает более темный, почти черный цвет. Работами Берлинской Комиссии было установлено, что это происходит от действия дыма городских печей, отапливающихся по преимуществу каменным углем, содержащим сернистые соединения. Такая черная патина на одной статуе в Берлине содержала 5,79% серы и сажи.

По Маркозу,¹ патина на медных монетах бывает темно-зеленого или черного цвета. Иногда на монетах встречается патина темно-коричневого или черного цвета. В более редких случаях на монетах встречается патина темно-красного, светло-коричневого или светло-зеленого цвета и в очень редких случаях ярко-синего или ярко-оранжевого цветов.

Кроме названных видов патины, иногда на предметах встречается *красная патина*, представляющая закись меди. Цвет такой патины — светло-красный, темно-красный, рубиновый и лиловый. Предмет редко весь покрывается красной патиной, последняя обычно образует пятна на коричневом или зеленоватом фоне. *Коричневая патина*, иногда наблюдаемая на бронзе, состоит из окиси меди: CuO .

Rosenberg² на основании своих исследований датских бронз описывает различные виды патины. Он указывает, что, кроме античной эмалевидной патины, ему приходилось наблюдать патину в форме капель, узелков, шишек, бугорков и проч.

По утверждению Rosenberg'a, шишкообразная патина, кроме различных медных окислов, содержит еще стеаринообразную массу, состоящую из однохлористой меди.

Различными исследователями — de Villenoizy, в особенности Rosenberg'ом, Roschi и другими — неоднократно делались попытки

¹ А. К. Марков, О чистке древних монет, Записки Нумизматического отделения Русск. археологического общ., 1909 г., стр. 70.

² Rathgen, ук. соч., стр. 19.

классификации бронз по различному внешнему виду патины. Однако сам Rosenberg указывает, что бронза с однородной патиной встречается редко; в большинстве случаев на одном и том же предмете можно найти как шишки, так и бугорки и узелки.

Поэтому все предложенные классификации бронзы по патине следует считать нерациональными и несостоятельными.

б) Состав патины

По Любавину,¹ патина состоит главным образом из окислов и углекислых солей металлов, входящих в состав сплава. На чистой меди патина образуется в виде основных углекислых солей меди, отвечая по своему составу природным минералам: малахиту $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ и медной лазури $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$.

Патина бронзовых предметов в своей главной части состоит из тех же солей, но с добавкой оловянных соединений; если бронза содержит еще свинец и цинк, то в состав патины, кроме того, входят также свинцовые и цинковые соли.

Kirmiss² определяет благородную зеленую патину (*aerugo nobilis*; *vert de gris*) как основную углекислую медь с переменным количеством углекислоты. Кроме того, в состав патины входят хлористые соли, на что указывают анализы Terreil'я,³ Elster'a,⁴ Schliemann'a,⁵ Krause⁶ и друг.

Mizopoulos⁷ определил зеленую патину микенских медных сплавов как малахит и атакамит.

Rosenberg⁸ указывает, что иногда патина состоит лишь из одной оловянной кислоты, приводя изображение кинжала, превосходно сохранившегося при этом свою форму.

Schuler⁹ сообщает анализ одной патины, которая состояла из одной только оловянной кислоты и основных углекислых соединений меди и свинца.

Иногда патина содержит также и сернистые соединения. Например, Priwoznik¹⁰ описывает весьма редкую патину, состоящую из сернистой меди, отвечающую по своему составу минералу ковелину — медному индиго CuS .

Из приведенных указаний видно, что химический состав патины на древних медных сплавах может быть весьма разнообразным.

¹ Любавин, Техническая химия, т. IV, 1906 г., стр. 540.

² Kirmiss, Chemische Winke für Numismatiker, Berlin, 1890 г.

³ Journal f. prakt. Chemie, 94 (1865), стр. 314.

⁴ Verhandl. Ver. f. Bef. Gewerbefl., 48 (1869), стр. 182.

⁵ Ilias, стр. 527 и 571.

⁶ Zeitschr. f. Enthn. Verhandl., 14 (1882), стр. 537.

⁷ Berg- und Hüttenm. Zeitung, 37 (1878), стр. 329.

⁸ Rosenberg, Antiquités en fer et en bronze, Kopenhagen, 1917 г., стр. 53.

⁹ Dingl. Polyt. Journal, 232 (1879), стр. 333.

¹⁰ Dingl. Polyt. Journal, 204 (1878), стр. 483.

в) Условия образования патины на бронзе

Bibra¹ указывает, что образование окислов в медных сплавах находится в зависимости от следующих обстоятельств:

- 1) качественного и количественного состава сплавов;
- 2) способов изготовления сплава, тщательности смешения составных частей при сплавлении и мелкой или крупной кристаллизации металла;
- 3) места нахождения и условий, в которых находился сплав;
- 4) количества времени, в течение которого сплав подвергался каким-либо влияниям.

На чистой меди плотная зеленая патина образуется труднее всего, и ее присутствие служит несомненным доказательством большого возраста предмета.

Античная бронза легко покрывается красивой зеленой патиной; сплавы с цинком занимают среднее место. Медь легко покрывается коричневой и черной патиной, а латунь — с трудом.

Richter² отмечает, что бронзы, найденные в одной и той же местности, обычно покрыты одинаковым родом патины. Так, например, хранящиеся в Британском музее римские бронзы из Кампании имеют яркий яблочно-зеленый оттенок. Этрусские бронзы с Гальперонского озера покрыты коричневато-зеленой патиной; галерийские бронзы отличаются гладкой бирюзово-голубой патиной; боскоральские бронзы имеют грубую зеленую патины с синими пятнами и т. д.

г) Образование античной патины

Античная патина так выгодно оттеняет предмет, что вопрос о том, образовалась ли она естественным путем, или получена искусственно, невольно был поднят уже в самые отдаленные времена.

Еще во времена Плутарха³ существовало два мнения о происхождении патины на бронзе, причем одни объясняли ее образование действием времени, в то время как другие полагали, что патина нанесена на бронзу искусственно скульпторами. С тех пор вопрос о патине служил предметом многочисленных исследований, причем было высказано большое количество противоречащих друг другу мнений и выводов, часто не имевших за собою достаточных оснований.

В настоящее время загадку образования патины следует считать решенной в сторону ее естественного происхождения; вся таинственность, облекавшая происхождение патины, этого «налета времени» на бронзовых предметах, рассеялась.⁴

Многие бронзовые изделия должны были быть блестящими при

¹ Bibra, *Die Bronzen und Kupferlegierungen der alten und älteren Völker*, Erlangen, 1869 г., стр. 206.

² G. Richter, *ук. соч.*, стр. XXVIII.

³ De Pithiae *Oraculis*, 395 и seq.

⁴ Pernice, *Bronzepatina und Bronzetechnik im Altertum*, *Zeitschrift für bildende Kunst*, Лейпциг, 1910 г., стр. 219.

пользовании ими (напр., зеркала, врачебные инструменты, кольца, ожерелья и пр.), между тем все эти предметы находят покрытыми патиной, идентичной тому ее виду, который покрывает статуи и другие предметы.

Witt¹ полагает, что причиной, способствовавшей образованию зеленой патины на бронзовых статуях, является содержание хлористых солей, приносимых морскими ветрами. По этой причине настоящая зеленая патина на бронзе не образуется в настоящее время в континентальных странах, где в атмосфере имеются пары серной кислоты от продуктов горения каменного угля. В противоположность этому вблизи морских берегов, где воздух содержит распыленные хлориды, процесс патинирования идет весьма успешно. В пользу этого объяснения говорят особенно красивые образования патины в местностях, близких к морю, например, на бронзовых статуях и медных крышах Гамбурга, Бремена, Стокгольма, Христиании и Ленинграда. Например, известный памятник Петра Великого в Ленинграде весьма быстро покрылся зеленым покровом окислов; содействует этому также и влажный климат города.

Witt считает, что древние греческие, римские и египетские бронзы легко покрывались античной патиной, потому что страны эти лежат у морских берегов и со всех сторон обдуваются ветрами.

Kühl² также полагает, что хлор играет существенную роль в образовании патины.

4. О подделках античной патины

Часто случается, что бронзовые и медные предметы для придания им большей ценности искусственно покрываются поддельной патиной.

Для отличия поддельной патины от подлинной античной следует помнить, что настоящая античная патина *не налет*, а изменение самого металла, что она имеет измеримую толщину и после ее удаления не остается гладкой металлической поверхности.

Наведение искусственной патины производится двояким образом: посредством травления, нанесением лака или растертой краски. Полученная травлением поддельная патина в большинстве случаев зеленого цвета, тона ярь-медянки или темно-зеленого с серым оттенком в виде налета плесени. Она имеет незначительную толщину, часто неравномерную; пристает накрепко и менее противостоит растворителям (кислотам и аммиаку), чем античная патина. Эта искусственная патина под действием спирта подобно античной патине остается неизменяемой.

При некоторых способах искусственного получения патины (напр., нанесения аммиачной жидкости или помещения вблизи навозной кучи и пр.) с образованием углекислых и уксуснокислых

¹ O. Witt, Prometheus, 1905 г., т. 16, стр. 799 и сл.

² Kunstgewerbe Blatt, 24 (1912/1913), стр. 150.

солей предметы обычно в дальнейшем покрываются цапоновым лаком, так как полученные таким образом слои боятся воды и подвергаются изменениям на открытом воздухе. Для распознавания таких патин слой цапонового лака можно удалить помощью ацетона.

Патины, наведенные на предмет лакированием, смываются винным спиртом и скипидаром. Следует указать, что лак может легко облупляться и давать жирный излом, тогда как излом настоящей патины матовый.

М. Tyskiewicz¹ указывает, что некоторые фальсификаторы античных объектов дошли до такого совершенства, что получают патину, абсолютно идентичную с подлинной античной патиной. Известны подделки патины, начиная с прекрасной блестящей гладкой до шероховатой, которую давали почвы Рима и речные отложения.

По мнению Kirmiss'a, совершенно невозможно искусственно воспроизвести эмалевидную, бирюзовую или патину цвета индиго, а также твердую красную патину.

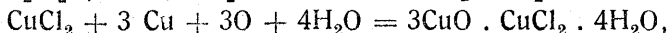
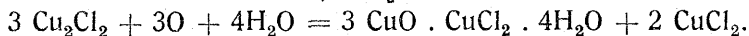
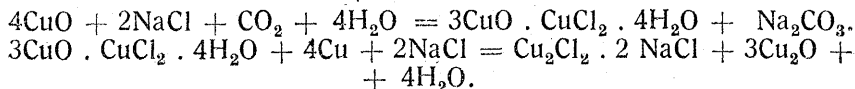
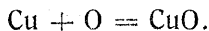
5. О дикой патине и „болезнях“ бронз

а) Исследования Berthelot

Кроме патины, образующейся на бронзе под действием наружного воздуха, отличают еще другую патину, дающую зеленый покров на древних бронзах и медных предметах, находившихся долгое время в земле.

Berthelot² нашел, что медные вещи, лежавшие столетиями в недрах земли, бывают покрыты зеленью, состоящей из минерала *атакамита* $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ со следами натровых солей, внутри же медь перешла более или менее в закись меди. Если этот зеленый слой удалить, то он снова образуется на металле в виде выцветов, и под влиянием влажного воздуха в нашем климате эта медь крошится и превращается в пыль. Эти факты хорошо известны каждому музейному работнику и археологу; предметы, подверженные изменениям этого рода, Berthelot назвал «больными металлами» (*metaux malades*).

По Berthelot, эти разрушающие медь процессы обуславливаются действием хлористого натрия, воды, кислорода, углекислоты и сводятся к следующим химическим реакциям:



¹ М. Tyskiewicz, *Revue Archéologique*, 29 (1896), стр. 306.

² J. de Morgan, *Fouilles à Dahchour*, 1894 г., стр. 131.

т. е. сначала металлическая медь окисляется кислородом воздуха в окись, затем под влиянием имеющихся в почве хлористых солей, уголекислоты и кислорода образуется хлорокись меди — *атакамит* — $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

б) Наблюдения Rathgen'a, G. Richter и др.

Таким образом происходит бесконечно повторяющийся цикл химических реакций с прогрессивным разрушением металлической меди и образованием новых количеств атакамита. К аналогичным процессам следует отнести наблюдаемое иногда при хранении бронзовых вещей в музеях постепенное разрушение их с появлением в разных местах зеленых пятен, которые мало-по-малу увеличиваются и сливаются друг с другом, причем бронза постепенно разрушается, рассыпаясь в аморфный беловато-зеленый порошок. Rathgen¹ называет это явление образованием *дикий патины* и отмечает, что большая часть светло-зеленых, реже светло-голубых *порошкообразных* выцветов, всегда крайне опасных для бронзы, состоит из хлористого аммония с примесью сернокислых солей и водной окиси меди. Хлористое соединение образуется за счет хлористого натрия, пропитавшего бронзовые вещи во время их пребывания в земле. Такие выцветы появляются на всей поверхности бронзы, большей частью зонами, реже в виде точек; под влиянием одних бронза имеет вид источенной червями, другие сообщают предмету вид ран от ожогов, под которыми находится обнаженный металл. Вообще Rathgen заметил, что самые быстрые и самые резкие явления разрушения бронз обуславливаются как хлористыми, так и аммиачными соединениями. Не содержащие хлора и аммиака соли производят лишь весьма слабое действие, быстро усиливающееся при прибавлении даже следов хлористого натрия.

Кристаллические выцветы состоят из тех же соединений, как и порошкообразные; их следует считать еще более злокачественными.

Оба рода этих разрушений являются музейными болезнями бронз, так как развиваются главным образом уже во время хранения предметов в музее.

G. Richter замечает, что разрушение иногда идет так быстро, что древняя монета обращается в бесформенную порошкообразную массу в несколько месяцев. В других случаях пораженные места растут настолько медленно, что через несколько месяцев изменение едва заметно. Нам пришлось наблюдать в Государственном Эрмитаже необычайно стремительное развитие процессов разрушения бронз, когда условия хранения, казалось бы, стали более нормальными после устройства новой системы отопления, что вызвало очень быстрое падение влажности воздуха (с 60—70 до 30%). Невольно приходится сопоставить с этим такое же стремительное усиление разрушения керамики, не очищенной от хлористых со-

¹ Dingl-Polyt. Journal, 301 (1896), стр. 44.

лей, которые с падением влажности начали энергично кристаллизоваться. Возможно, что по аналогии с этим в бронзовых вещах происходит при этом кристаллизация некоторых и других хлористых солей, что ведет за собой механическое разрушение корки, вызывающее представление о дальнейшем разрушении металла, который по существу уже был разрушен.

Важную роль хлористых соединений при быстром изменении железа и меди отмечает и А. Krefting¹ на основании лабораторных опытов.

Наблюдениями, произведенными Н. Н. Курнаковым в лаборатории Гос. Эрмитажа над «дикой патиной», образовавшейся на различных бронзах Гос. Эрмитажа, установлено присутствие хлористых соединений во всех 10 взятых на исследование проб случаях. Любопытно, что на одной из сравнительно новых вещей, относящейся к XII—XIII вв. и, повидимому, не лежавшей в земле, в зеленоватых налетах также обнаружено присутствие хлора.

Таким образом, в настоящее время можно считать установленным, что для громадного большинства всей затронутой разрушением бронзы главнейшими вредителями являются соединения хлора, между тем как в доброкачественной патине, будь это так называемая благородная патина либо кристаллическая малахитовая, хлор либо совсем отсутствует, либо может быть обнаружен в виде следов; последние, впрочем, могли попасть на бронзу также благодаря тому, что их касались руками.

в) «Рак» бронзы²

Другое характерное заболевание бронзы, которое, повидимому, также обусловлено воздействием хлористых солей, это — «рак» бронзы. При этом образуются небольшие конусообразные бугорки с отверстием на остром конце, напоминающие кратер, из которого высыпается чрезвычайно мелкий, светло-зеленый порошок. Под бугорком в металле находится маленькое чечевицеобразное углубление.

Бугорок постепенно разрушается, превращаясь в зеленую пыль, и под конец на его месте остается углубление с возвышенным краем, с зернистой корочкой вокруг.

Tyskiewicz³ указывает, что грубый зеленый слой патины порождается так наз. «раком» бронзы в виде маленьких зеленоватобелых мунистых бугорков. Под влиянием атмосферной влажности эти бугорки современем теряют окраску и отваливаются; на их месте возникают новые, больших размеров и в большем количестве. Вскоре они покрывают всю поверхность бронзы и изъязвляют последнюю, превращая металл в пыль.

Tyskiewicz отмечает, что подделыватели умеют искусственно вызывать эту болезнь на бронзовых предметах.

¹ Forhndl. Videnskabs-selskabet, 1892 г., № 16, стр. 5.

² Rathgen, ук. соч., 1924 г., стр. 24.

³ М. Tyskiewicz, Revue Archéologique, 1896 г., 29, стр. 306.

Кроме хлористой патины, существует еще другое разрушительное образование на бронзе, отличающееся своим бледно-голубым цветом.

Kosh¹ нашел, что это разрушение производится углекислым натрием, причем получается двойная соль углекислой меди и углекислого натрия, которая продолжает оказывать действие на не затронутый еще металл.

Kosh, наблюдавший явления разрушения коллекций Бостонского музея, сообщает, что обыкновенная темно-зеленая патина, наблюдаемая везде на бронзовых статуях, подвергающихся влиянию погоды, состоит из основной углекислой меди и *относительно безвредна*.

На очень древних статуях, особенно если они лежат в земле, наблюдались два различных явления разрушения, которые по внешнему виду можно определить как *бледно-голубые* и как *бледно-зеленые* выцветы.

Оба они опасны для бронзы, в особенности *бледно-голубые* выцветы. Последние образуются по всей поверхности бронзы в виде бугорков, обильнее всего в углублениях, и состоят из крайне мелкого порошка. Прежде полагали, что причиной их образования являются бактерии ввиду того, что они легко переходят с одного предмета на другой.

Однако химический анализ показал другую причину разрушения. Было взято около одного грамма тщательно собранной патины, которая оказалась состоящей из 50% углекислого натрия, 25% углекислой меди и 25% песка вместе со следами оловянноокислого натрия.

Kosh объясняет образование голубой патины следующим образом: пока бронза лежала в сухой почве, реакция не происходила, во влажной же атмосфере угольная кислота воздуха могла образовывать с углекислым натрием двууглекислую соль; последняя, действуя на металлическую часть предмета, способствовала образованию углекислой меди и углекислого натрия, дающего вновь с углекислой медью двойную соль голубого цвета. Таким образом, с течением времени весь металл может разрушиться. Для подтверждения этой теории кусок новой бронзы, посыпанной небольшим количеством углекислого натрия, был подвергнут в течение нескольких месяцев действию влажного воздуха, причем образовался голубой налет, во всех отношениях сходный с тем, который был собран на статуэтках.

Бледно-зеленый выцвет, повидимому, во всех других отношениях, кроме цвета, похож на бледно-голубой. Он выступает в форме пятен или в виде слоя толщиной часто в несколько миллиметров и отличается от обыкновенной патины своим светлым цветом и порошко-

¹ Science, 17 (1903), стр. 152.

образным видом. Анализ показал, что выцвет состоял из углекислых солей меди и не содержал углекислого натрия.

Rathgen указывает, что описанное Koch'ом разрушение бронз он наблюдал лишь два раза — в первый раз на бронзе из Крайны, которая имела светло-зеленые, рассыпающиеся налеты, не содержащие хлористых солей. Исследование показало, что в данном случае причиной разрушения предмета являлся углекислый аммоний.

В другом случае на бронзовом Аписе, кроме светло-зеленых пятен, содержащих хлор, Rathgen'ом была найдена рассыпающаяся в порошок светло-голубая пatina, чернеющая при кипячении в воде.

Поэтому описанные Koch'ом разрушения, повидимому, относятся к сравнительно редким «болезням» бронз.

д) Наблюдения Mond'a и Cuboni (rogna)

В 1893 г. Mond и Cuboni, заметив, что прогревание бронз при 120—150° С останавливает их разрушение, высказали предположение, что последнее происходит от действия бактерий, которых они нашли в пятнах дикой патины и назвали *Cladosporium aeris*. Приводим описание этой болезни бронзы в изложении Rathgen'a: ¹ «Названием *rogna* или *caries* бронзы археологи обозначают особое изменение, которому иногда подвергается хранящаяся в музеях античная бронза, статуи, монеты, вазы и т. д. Это изменение представляет собой род выцвета, начинающийся в одном или нескольких пунктах поверхности предмета, причем образуются пятна светло-зеленого цвета, которые распространяются, как масляная краска на листе бумаги, и разрушают поверхность и внутренность бронзы, превращая их в аморфный беловато-зеленый порошок. Химическое изменение вещества является результатом превращений, которым медь подвергается под влиянием кислорода, углекислоты и влажности атмосферы, причем металл превращается в основные углекислые соединения типа *малахита*. Микроскопическое исследование всех наблюдаемых до сего времени ² бронз указало на присутствие в зараженных выцветами местах бактерий и в особенности грибка из рода *Cladosporium*, который Mond и Cuboni называли *Cladosporium aeris*.

Нельзя сказать утвердительно, является ли этот грибок или какой-нибудь другой из микроорганизмов причиной выцветов, так как попытки получить *rogna* искусственно с помощью той или иной бактерии оказались отрицательными».

Rathgen полагает, что *rogna*, о которой сообщали Mond и Cuboni, повидимому, является все-таки очень редким и своеобразным явлением, какого он до сих пор еще не наблюдал. Выцветы *rogna* обладают якобы серым цветом и бородавчатообразным видом в про-

¹ Dingl. Polyt. Journal, 301 (1896), стр. 44.

² Это относится ко времени опубликования статьи Fr. Rathgen'a, к 1896 г.

тивоположность светло-зеленым порошкообразным выцветам, которые так часто наблюдаются.

После работ Mond'a и Cuboni различные исследователи занимались решением вопроса, является ли дикая патина результатом деятельности бактерий, или нет. Некоторые из них (Stavenhagen, Paneth и другие) не обнаружили, однако, присутствия бактерий в пятнах дикой патины. Тем не менее неоспоримым является факт, подтверждаемый всеми исследователями, что нагревание (по Lindsay Johnson'у в течение двух часов при температуре 150—180°C) является лучшим способом для спасения таких бронз.

Дикая патина, которая иногда весьма портит музейные коллекции (некоторые предметы совершенно превращаются в пыль), по Mond'у и Cuboni, действует заразительно.

Rhousopoulos подтверждает это на основании своих наблюдений. Во всяком случае не следует хранить зараженные предметы вместе со здоровыми в одних и тех же витринах.

В некоторых случаях дело, повидимому, идет об явлении, подобном тому, которое наблюдается при процессах кристаллообразования, когда внесенный в раствор крошечный кристаллик растворенного вещества является очагом быстрой кристаллизации. «Заражением» это явление можно назвать только условно.

6. Причины образования дикой патины на бронзе

Теория Rocchi

Rocchi¹ полагает, что в бронзах, находящихся в земле, образуются местные электрические токи между отдельными металлами, входящими в состав сплава, как результат действия гальванических пар, происходящих под влиянием влажности почвы в присутствии солей; эти токи могут содействовать развитию различных химических реакций, способствующих переходу металла в окислы и соли, в конечном итоге приводя бронзовые предметы в полное разрушение. Такие электрохимические процессы могут получить большое распространение, если принять во внимание, что металл древних бронз весьма неоднороден и что местами может возникать контакт между отдельными, плохо перемешанными при литье металлами.

Пока бронза находилась в сухой почве (напр., Египта), эти процессы были в зачаточном состоянии; под влиянием влажной атмосферы они могут быстро развиваться, и иногда по истечении нескольких дней после извлечения предмета из земли на бронзе уже появляются первые симптомы разрушения.

¹ Per la conservazione e lo studio sperimentale delle monete e delle altre antichità. Atti e mem. Istit. It. di Numism., 1917 г., т. 3, вып. 1, стр. 3. 1; Le miettie della monete i bronchi, Rivista Ital. di Numism., 1917, II concorso delle scienze, sperimentali nell'arte e nella storia, Rassegna d'arte ant. e mod., 7 (1920 г.), стр. 258.

Возможно, что эти обстоятельства являются одной из причин возникновения различных «болезней» разных бронз.

В пользу этого объяснения причины возникновения различных «болезней» бронз говорит также утверждение Rathgen'a, что этим болезням главным образом подвержены бронзовые сплавы, состоящие из различных компонентов, тогда как явления эти на чистой меди наблюдаются реже.

Нагревание предмета до температуры около 150° или, скорее, основательная просушка его, конечно, должна задержать, а в некоторых случаях и совсем остановить течение этих процессов. Mond и Siboni, впервые заметившие благотворное влияние нагревания, объясняли это гибелью бактерий при температурах свыше 100°C, однако действительную причину, повидимому, следует усматривать в разрушении хлористых солей и разложении атакомита при температурах, близких к 200°C.

Для лечения пострадавших предметов, а также предотвращения от возможной порчи предметов, только что поступивших из раскопок, предложено несколько способов, подробно изложенных ниже в главе «О борьбе с дикой патиной и другими болезнями бронз».

7. Искусственные патины на художественной бронзе

Кроме античной патины, естественно образовавшейся на древней бронзе под влиянием атмосферных условий, существуют патины другого рода — искусственные патины различных цветов и оттенков, встречающиеся на художественных бронзах. Такие патины получаются на предметах посредством специальной обработки: три помощи травления, особого нагревания или лакирования.

Здесь следует отметить странную традицию, выразившуюся в том, что художественной бронзе позднейшего времени и даже новейшей¹ весьма часто сообщают тона и оттенки, схожие с античной патиной. Наш глаз настолько привык к темным тонам античных бронз, что не может представить бронзовые предметы в их естественном цвете; исключением из этого обычая является позолоченная бронза, имеющая натуральные золотистые оттенки. По той же причине медали, изготавливаемые в настоящее время из меди, искусственно патинируются в теплых коричневых тонах с матовым блеском, свойственным большей части бронзовых медалей, выделявавшихся раньше.

Повидимому, из этих же соображений лучшей бронзой для статуи считается та, на которой легче образуется патина.

По свидетельству Knab'a,² во Франции до 1825 г. не знали других оттенков для изготовления художественной бронзы, кроме *vert antique* или *vert à l'eau*, стараясь возможно ближе подражать

¹ Так, напр., некоторые художественные мастерские выпустили бронзовые бюсты В. И. Ленина, искусственно патинированные под цвет *vert antique*.

² Knab, *Traité des alliages et des dépôts métalliques*, Paris, 1892 г., стр. 685.

цвету бронзовых статуй, долго подвергавшихся влиянию погоды, напр., бронз Версальского парка или комнатных бронз времен Людовиков XV и XVI и флорентинских бронз, цвет которых изменился от времени или от особенностей воздуха комнат; но это подражание очень трудно и удавалось немногим мастерам.

Таким образом, у художественных бронз до 1926 г. преобладал оттенок *vert antique*; этот цвет, варьируя интенсивностью, делали по желанию зеленым или коричневым.

С 1828 г. стали отдавать предпочтение «флорентинскому» цвету; эта бронза называется флорентинской бронзой Лефлера по имени рабочего, ее изготовившего.

От флорентинского цвета перешли к его дымчатому оттенку (*florentin fumé*), введенному Камюзом (Kamus) в 1833 г. Он скоро был заменен оттенком, называвшимся тогда *vert antique* — бледным, пепельно-зеленым, который несколько позже был воспроизведен с прибавлением лавандовой эссенции, что сообщало предмету особый запах; затем при помощи зеленоватой бронзы в порошке, легко наложенной на слой лака, покрывающего бронзу и представляющего фон, получали оттенок *gorge de pigeon*. Позже стали делать фон черный и коричневый и цвет так называемый *bronze-fer*, состоящий из черного фона с нанесенным оловянным порошком в подражание доспехам воинов.

Затем перешли к бронзе, называемой *bronze à la cire*, красноватого цвета на коричневом фоне, очень удачном на группах Людовика XVI.

В эту эпоху становится известным Лемуан (Lemoine), создавший так называемую художественную бронзу и выпускавший великолепную дымчатую бронзу — *bronze fumé*.

Впоследствии в большой моде были бронзы, цвет патины которых приближался к темно-красному с темным фоном и возвышениями медного цвета; такие бронзы назывались *bronze à l'aile de mouche*.

В настоящее время художественная бронза изготавливается из различных сплавов меди с оловом со значительным содержанием цинка и других металлов. Путем специальной химической обработки (травления кислотами, окрашивания и пр.) на таких сплавах можно получить патины самых разнообразных цветов и оттенков.

К группе искусственных патин относятся также патины китайских *бронз-лаков*: цвета *rouge magron* с ее чистым и ярким тоном, патины под названием *aventurine* перламутрового цвета и, наконец, черные патины на свинцовых бронзах, получаемые искусственно при нагревании в муфеле. Сюда же должны быть причислены японские патины на специальных сплавах: *shaku do* (с золотом), дающих при разложении кислотами богатый слой патины пурпурно-красного цвета, и *shibu ichi* (с серебром); последняя характерна своим серым тоном, который становится еще более красивым под действием атмосферы.

Патины на японских сурьмянистых бронзах, дающие при нагревании в муфеле черноватые и темно-коричневые оттенки, например, на оправленных чернью бронзовых вазах и курительницах, весьма распространенных в Японии, также относятся к категории искусственных патин.

II. Способы очистки и консервации предметов из бронзы, меди и медных сплавов

1. Общие указания

Очистка бронзовых и медных предметов, найденных при археологических раскопках, а также их сохранение в музейных коллекциях представляют весьма ответственное и сложное дело. Помимо общей необходимости осторожного обращения с ценными объектами, работа консерватора усложняется разнообразием состава сплавов и требованиями со стороны археологов о сохранении в возможно неприкосновенном виде патины, этого характерного «налета веков». Поэтому к способам для очистки и консервации бронзовых предметов следует относиться с большим разбором, так как удачно применяемый для одного случая реактив может оказаться совершенно непригодным при других обстоятельствах, вызывая в результате изменение цвета патины, покрывающей предмет, а следовательно и общего вида последнего.

Можно сказать, что почти каждый предмет требует к себе индивидуального подхода.

Все способы, предложенные для очистки и консервации, по методу действия их на бронзовые и медные предметы можно разделить на три основные группы: электрохимические, химические и термические. Широко применяемые в практике реставрации железных предметов механические способы очистки большей частью являются лишь одной из промежуточных операций при очистке предметов по какому-нибудь из способов, отнесенных к одной из трех названных групп.

Хорошо сохранившиеся предметы с не изменяющейся на воздухе патиной можно после осторожной тщательной просушки сразу помещать в музейных витринах; бронзы с доброкачественною патиной, в которую вкраплены частицы песка, окружавшей предмет земли и пр., приходится подвергать особой обработке для выявления рисунков, надписей и пр., скрытых слишком толстым слоем патины.

Для удаления бугорков, бородавок, шишек, грубых слоев окислов и пр. пользуются молотками, резцами и другими инструментами, — конечно, с величайшей осторожностью, чтобы не повредить обрабатываемой поверхности, учитывая и то, что процессы разрушения могли проникнуть очень глубоко в толщу предмета и грубое механическое воздействие может быть губительным для объекта работы.

Для вскрытия шишек Rosenberg пользуется особым ножом длиной в 4 см и шириною 6—7 мм, короткий клинок которого имеет форму около четверти окружности с заостренным концом впереди; помощью такого ножа можно очищать самые твердые предметы.

Для того, чтобы выявить присутствие в предмете вредных хлористых соединений, применяют увлажнение их в камере Розенберга (см. ее описание стр. 19 раздела «Изделия из железа»), вследствие чего представляется возможным определить, допустимо или нет продолжительное хранение предмета на открытом воздухе.

Если поместить в увлажнительную камеру бронзу с гладкой блестящей патиной, лежавшую в земле и содержащую хлористые соли, то она, по утверждению Rosenberg'a, уже после 1—2 дней пребывания в камере покрывается многочисленными, прозрачными как вода капельками, имеющими нейтральную или слабо-кислую реакцию, но не содержащими хлора.¹

Rosenberg указывает, что в местах нахождения стеаринообразной массы капли покрываются блестящей зеленой корочкой; образования таких корочек, равно как и самой стеаринообразной массы при опытах, поставленных в лаборатории Гос. Эрмитажа, пока не наблюдалось. Rathgen указывает, что образование подобной массы представляет весьма редкое явление.

Если во время содержания предмета в увлажнительной камере обнаружено, что патина не имеет угрожающего для состояния предмета характера, то можно обойтись без особой обработки, применяя лишь одно выщелачивание.

Если же содержание в увлажнительной камере показало, что необходимо решительное лечение, или же установлено, что бронза может подвергнуться распаду, то следует пользоваться одним из способов, описанных ниже.

2. Электрохимические способы

Происходящие при этих способах реакции сводятся к разложению электрическим током имеющихся на бронзах различных солей, в особенности хлористых — главных вредителей бронзы — и к восстановлению окислов, покрывающих предметы, для чего последние включаются в гальваническую цепь.

К этой группе относятся способы Krefling'a, Finkener'a и предложенный в последнее время способ Rosenberg'a.

Сходные между собою по существу электрохимических процессов, три названных способа, однако, отличаются друг от друга различными деталями получения электрического тока и подвода последнего к очищаемому предмету.

¹ Rathgen, ук. соч., стр. 74. В разделе о железных изделиях уже было дано описание этой камеры. Здесь оно является повторением только отчасти, так как главным образом здесь даются процессы, происходящие в камере Rosenberg'a в бронзе.

В способе Finkener'a предмет, оббитый платиновой проволокой, погружается в электролитическую ванну и соединяется с катодом гальванической батареи; анодом служит платиновая пластинка.

В способе Krefting'a предмет, обернутый цинковыми полосками, помещается в ванну, содержащую едкий натр; от соприкосновения металла предмета с цинком полос образуется гальваническая пара; в этом случае предмет является катодом, а цинковые полосы анодом.

Rosenberg, вводя в соприкосновение увлажненные металлические пластинки или опилки другого металла с очищаемым предметом, получает гальваническую пару лишь на нуждающихся в обработке частях предмета. При алюминиевых пластинках образуется пара алюминий — медь; при оловянных иголочках пара состоит из олова — меди и т. п.

В способах Krefting'a и Finkener'a происходит восстановление солей и окислов до металла, вследствие чего можно называть эти способы консервацией с полным восстановлением, тогда как в способе Rosenberg'a происходит местное восстановление солей и окислов в пределах площади соприкосновения предмета с пластинками и опилками другого металла; при этом остальная часть бронзы сохраняет зеленые окислы своей патины неприкосновенными. В этом состоит некоторое преимущество способа Rosenberg'a.

а) Способ Rosenberg'a

а) Обработка оловянными опилками. В Национальном музее в Копенгагене олово применяют в форме иголок в 3—4 мм длины; их кладут в фарфоровый или стеклянный сосуд с крышкой, сперва только смачивают, а потом прибавляют воду. Затем туда кладутся маленькие хрупкие предметы сложной формы, напр., фибулы и т. п., стараясь, чтобы они были покрыты частичками олова. В общем восстановление заканчивается в 24 часа, но все же следует перевернуть предметы и оставить их в оловянных опилках еще на один день. Надо следить, чтобы олово повсюду входило в соприкосновение с объектом восстановления. Одни и те же оловянные опилки можно употреблять несколько раз, достаточно предварительно прополоскать их водою. Для больших предметов или для предметов простой формы пользуются следующим методом:

б) Обработка листиками алюминия. После предварительной механической обработки предмет покрывается слоем агар-агара или рыбьего клея, смешанного с глицерином; смесь, состоящую из одной части японского агар-агара, 80 частей воды и 6 частей глицерина, нагревают до 100°. Цельсия и наносят кисточкой. После этого предмет обкладывается плотно приложенными алюминиевыми листиками, затем его предоставляют самому себе. Если воздух лаборатории очень сух, то предмет следует поместить в увлажнительную камеру.

Обыкновенно восстановление заканчивается через 2—4 дня. Тогда предмет переносят в деревянную посуду с горячей водой для раство-

рения желатинообразного слоя. После этого листики алюминия легко снимаются. После чистки щеткой в нагретой до 50°C воде предмет промывается в несколько раз возобновляемой нагретой воде для удаления хлористого алюминия. Затем предмет помещается для сушки в сушильный шкаф и обрабатывается лучше всего помощью вращающейся щетки. Под конец его покрывают лаком.¹ При правильной обработке предмет не изменяется за исключением того, чтобольные места приобретают свойственную металлической меди красноватую окраску; последняя может получиться также и от закиси меди. Эти красноватые пятна под действием воздуха скоро темнеют и тогда делаются мало заметными.

При обработке предметов оловянными опилками хлористое олово удаляется посредством выщелачивания труднее алюминия, образуя основные хлорокиси, которые могут плотно пристать к поверхности бронзы. Поэтому рекомендуется прежде, чем класть предмет в опилки олова, покрывать его тонким слоем желатины. Однако восстановление этим слегка задерживается.

В противоположность оловянным опилкам влажный цинковый и алюминиевый порошок, употреблявшийся при первых опытах, дает на воздухе твердую массу, так как металлические зерна с поверхности окисляются. Поэтому такие металлические порошки являются менее пригодными. Однако можно пользоваться и этими порошками, нанося их на пораженные места в виде тонкого слоя пасты, обращая внимание на тесное соприкосновение пасты с предметом. Эта пастообразная восстановительная масса годится главным образом для местной обработки больших бронз. Для этой цели смешивают 200 частей олова или цинка или 150 частей алюминия с 8 частями клея, приготовленного в 10 частях горячей воды и 4 частях глицерина.

В лабораториях государственных музеев в Берлине метод Rosenberg'a проводился исключительно с алюминиевыми листами. Вместо дорогого агар-агара применялась желатина в пропорции на 1 часть желатины 80 частей воды и 6 частей глицерина.

Вследствие дороговизны желатины и глицерина в конце концов стали употреблять обыкновенный крахмальный клейстер. Чтобы крахмальный слой не высох, покрытая им бронза должна помещаться в увлажнительную камеру. Обработанные по способу Rosenberg'a в Берлине бронзы за одним исключением держались хорошо. Поэтому Rathgen считает, что метод этот можно всесторонне приветствовать. При обработке по способу Rosenberg'a восстановленные части бронзы имеют медно-красный цвет. Такая окраска является неприятной лишь в том случае, когда эти пятна более или менее большие. Но так как вследствие окисления красный цвет быстро переходит в темно-коричневый, то с этим обстоятельством нетрудно примириться.

¹ В этом случае можно рекомендовать шеллачный лак.

б) Видоизменения способа Rosenberg'a

Вместо оловянных иголок и алюминиевых пластинок при обработке бронз по способу Rosenberg'a можно также пользоваться сплавом Devard'a. Этот сплав состоит из 50% меди, 5% цинка и 45% алюминия и настолько хрупок, что его без труда можно растереть в ступке. Последнее обстоятельство облегчает употребление сплава и небольших количествах. Для усиления восстановительного действия сплава его порошок следует смочить раствором едкой щелочи. Вместо сплава Devard'a можно пользоваться порошком металлического магния.

в) Способ Н. Н. Курнакова¹

Курнаков видоизменил предыдущий способ и применил порошок металлического магния; предмет обертывается в вату, на которой лежит слой магния, и кипятится в дистиллированной воде, после чего идет обычное выщелачивание. Прошло семь лет со времени опыта Курнакова, и вещи, очищенные этим методом и находившиеся в абсолютно равных условиях с другими, обработанными иначе, дают в общем удовлетворительную картину; однако на некоторых, вероятно, недостаточно очищенных, появились пятна коррозии, чего на других предметах не обнаружено.

г) Способ Finkener'a

Предварительно следует убедиться, что металл бронзы хорошо сохранился. Затем бронзу обвивают платиновой проволокой, соединенной с цинковым полюсом 3—4 больших последовательно соединенных элементов Meidinger'a и погружают в 2% водный раствор цианистого калия. Ближе к бронзе в электролит помещают платиновую пластинку или сетку из платиновой проволоки, соединенную с медью элементов Meidinger'a. Под действием электрического тока происходит разложение воды, причем водород выделяется на бронзе, а кислород на платиновом электроде. Водород соединяется с находящимися в бронзе хлором и кислородом в хлористый водород и воду. Хлористый водород действует на цианистый калий, образуя хлористый калий и синильную кислоту, растворяющиеся в электролите.

Для удаления с бронзы хлористого калия и синильной кислоты после восстановления требуется тщательное выщелачивание в воде с последующим высушиванием.

Вместо элементов Meidinger'a можно применять также и аккумуляторы. Следует избегать напряжения свыше 1—2 вольт и силы тока свыше 0,2—0,3 ампера.

Сосудами для восстановления служат стеклянные ванны, так как они позволяют производить постоянные наблюдения над обра-

¹ См. М. В. Фармаковский, Выставка работ Института археологической технологии, Сообщения ГАИМК, т. II, стр. 245.

батываемыми бронзами во время процесса восстановления. При больших предметах пользуются глазурованными глиняными ваннами или парафинированными деревянными ящиками. Цианистый калий — сильный яд; поэтому надо остерегаться касаться его руками. Рекомендуется надевать резиновые пальцы или резиновые перчатки.

Если бронзовый предмет не слишком велик и тяжел, его подвешивают на платиновой проволоке, загнутой за край сосуда. При восстановлении по способу Finkener'a бронза требует в особенности хорошего наблюдения, так как случается, что предмет, имея на твердом литом ядре тонкий, частью разрушенный металлический слой, может не выдержать восстановления. В этом случае от бронзы отваливаются крупные куски или значительные количества порошкообразного осадка; с другой стороны, можно попробовать иглой, имеется ли стойкий металл. В случае сомнения следует немедленно вынуть предмет из ванны, выщелочить по всем правилам консервации и после высушивания покрыть лаком или парафином.

Весьма рекомендуется менять положение бронзы относительно платинового электрода; бронза может покрываться со стороны, обращенной к платине, красным, а при некоторых обстоятельствах даже полосатым медным налетом, тогда как остальная часть предмета имеет темный оттенок.

Бронзы из раскопок часто бывают обезображены различными наслоениями, состоящими из землянистых или песчаных образований, медных окислов и т. п. Эти посторонние образования предварительно удаляются обработкой разбавленной соляной кислотой; при этом при опускании в электролитическую ванну такие предметы следует хорошо промыть водой или, лучше, выщелочить, чтобы избежать опасного разложения цианистого калия соляной кислотой. Рекомендуется также перед восстановлением поместить бронзу, находящуюся в растворе цианистого калия, под стеклянный колпак, из которого выкачан воздух для лучшего пропитывания.

Окончанием восстановления будет момент, когда все находившиеся в металле бронзы хлористые соединения будут удалены; этот момент устанавливается появлением маленьких пузырьков водорода по всей поверхности бронзы. В это время на поверхности ванны ясно обрисовываются контуры предмета.

Последующее основательное выщелачивание для удаления из бронзы всех содержащихся в ней растворимых солей имеет большое значение. С предметами небольшого объема, в особенности с металлическими вещами плоской формы, это довольно легко и быстро достигается нагреванием в дистиллированной воде, возобновляемой несколько раз. Для бронз большого объема и в особенности для многих египетских бронз, имеющих песчано-глинистое сплавленное формовочное ядро, это выщелачивание сопряжено с большими затруднениями. В таких случаях лучше перед восста-

новлением удалить ядро механическим путем, что, конечно, возможно, если оно местами выходит наружу.

Последнее наблюдается только при сильно разрушенных бронзах, когда металл бронзы на предмете местами совершенно отсутствует. Восстановление такой бронзы является крайне деликатной операцией, требующей исключительной осторожности. По устранении ядра выщелачивание достигается довольно легко нагреванием в дистиллированной воде, если тому не препятствует толщина металлического слоя бронзы. Если ядро нельзя удалить, применяют выщелачивание в электролитической ванне.

Для этого предмет хорошо промывают водой, пользуясь мягкой щеткой, и потом помещают его в ванну с водой, в которую прибавляют небольшое количество едкого натра или углекислого аммония. Такая обработка повторяется 2—3 раза, причем бронза каждый раз хорошо промывается; затем спустя два дня после пребывания предмета в последней ванне определяют присутствие хлора, для чего около 2 см³ жидкости ванны подкисляют азотной кислотой и пробуют раствором азотнокислого серебра на присутствие хлора. Если еще происходит помутнение, то бронзу снова помещают в ванну. При выщелачивании рекомендуется включить в цепь амперметр и вольтметр, чтобы следить за прохождением тока; для этой операции требуется ток незначительного напряжения и силы.

Затем бронза переносится в горячую дистиллированную воду. Сейчас же из нее поднимается множество маленьких газовых пузырьков, состоящих из водорода, и одновременно на дно оседает в большинстве случаев студенистый осадок беловатого или светло-серого цвета, состоящий из гидрата окиси олова с примесью частичек меди и свинца. Затем предмет еще раз помещают в горячую воду, кипятят, потом вынимают и сейчас же вытирают чистым полотенцем; в большинстве случаев это бывает не нужно, так как вода быстро испаряется с горячей поверхности предмета. Если предмет не слишком велик, то его помещают в винный спирт, где он остается один-два дня.

Если же предмет велик по размерам, то после вытирания он высушивается в сушильном шкафу при 110°C.

Обработанные по способу Finkener'a предметы в большинстве случаев имеют не особенно хороший вид. Цвет их обычно бывает от матово-серого до черноватого с тусклыми оттенками, особенно если они содержат свинец подобно большинству египетских бронз. При этом случается, что местами, главным образом в углублениях, находятся кристаллики углекислого свинца. Эти последние довольно легко счищаются мягкой щеткой. Труднее удастся устранение тусклого вида предмета и серого или темного оттенков.

Дело в том, что пористая поверхность бронзы механически удерживает восстановленные из окислов мелко раздробленные частицы металла, а всякий достаточно мелко раздробленный металл представляет черноватый порошок без металлического блеска. Сдува-

ние посредством мехов и даже чистка щеткой обычно не достигают цели. Лучших результатов достигают чисткой бензином с помощью щетки из стальной проволоки или стеклянной щеточки.

Но и эти операции не сообщают бронзе вполне хорошего вида. Выгодным обстоятельством является то, что некоторый металлический блеск получается от покрывания лаком. Для этого предмет опускают в лак, дают последнему стечь и переносят в нагретый до 35—40° С сушильный шкаф. Метод помещения еще мокрых предметов в нагретый до 120° С парафин не рекомендуется для бронзы. Оказалось, что обработка парафином высушенной восстановленной бронзы не дает хороших результатов, поэтому в лаборатории Берлинского музея этим методом больше не пользуются.

Требовать от восстановительного метода, чтобы сильно разрушенная бронза получила тот вид, какой имела в древности, значит требовать невозможного, так как окисленные и разрушенные слои предмета не являются после восстановления связанными между собою, а представляют легко осыпающийся порошок.

д) Способ Krefting'a

На обрабатываемом объекте в нескольких местах предварительно обнажают металл, удаляя окисленные поверхностные слои посредством напильника, наждачной бумаги и т. п. Затем предмет обертывается полосами цинка и помещается в 5% раствор едкого натра. При обработке бронз по этому способу медь предмета в щелочном растворе с цинком дает гальваническую пару, причем образующийся водород восстанавливает и разрыхляет окислы меди, а окись цинка частично растворяется в жидкости и частично выпадает в виде белого осадка — гидрата окиси цинка. По данным Rathgen'a, способ Krefting'a в редких случаях применяется в лаборатории берлинских музеев для очистки бронз.

е) Способ Scott'a

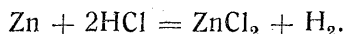
По указанию Scott'a,¹ для очистки медных и бронзовых изделий часто применяют цинк в растворе едкого натра, вводя последний в соприкосновение с обрабатываемыми предметами. Лучшие результаты получены от применения обыкновенного гранулированного цинка. Для обработки по данному способу предметы кладут в фарфоровую или железную чашку, посыпают гранулированным цинком, заливают разбавленным раствором едкого натра (5 или 10%) и подвергают весьма осторожному кипячению. Предметы следует держать в растворе до максимального освобождения от продуктов коррозии. Для этой цели их от времени до времени вынимают из чашки и осматривают, предварительно обмыв под струей чистой воды.

¹ А. Скотт, Очистка и реставрация музейных экспонатов, перев. с английского, изд. ГАИМК, 1935 г., стр. 50.

На очищенных предметах, которые кажутся совершенно блестящими и достаточно очищенными, нередко вскоре наблюдаются потемнения в виде тусклых пятен. Эти потемнения появляются иногда уже через несколько часов после окончания обработки. Явление это может быть объяснено следующим образом: при электролитическом восстановлении с цинком медных соединений действие последнего заключается в образовании налета восстановленной металлической меди на не восстановленной пока еще окиси олова; последняя входила в состав корок, покрывавших предмет до обработки. После восстановления окись олова накапливается в виде пористого слоя между бронзой и тонким слоем восстановленной меди. Если на бронзе осталось подобное вещество, то вокруг последнего быстро начинает появляться новое потускнение. Цвет этих тусклых пятен скорее походит на красноватый цвет металлической меди, чем на цвет бронзы. Если проколоть тонкий слой меди булавкой, то последний легко отделяется, и под ним обнажаются пористые вещества. Обработка должна повторяться до тех пор, пока эти явления не прекратятся.

ж) Способ Rhousopoulos'

Для очистки бронзовых предметов Rhousopoulos¹ пользуется восстановительным свойством водорода в момент выделения (*in statu nascendi*). В способе Rhousopoulos'a водород образуется взаимодействием цинка с соляной кислотой по реакции



Сначала предметы обрабатываются разбавленной 10%, а затем 5% или еще более разбавленной соляной кислотой в присутствии цинка.

На дно стеклянного сосуда, фарфоровой чашки или даже деревянной кадки кладут полосы цинка, на них помещают предметы, сверху накладывают новые полосы цинка. Rhousopoulos указывает, что если можно, то лучше предмет обернуть полосами цинка.

В последнем случае, кроме чисто химических процессов, могут происходить и электрохимические, так как при прикосновении в кислом растворе металлического предмета с цинком образуется гальваническая пара медь — цинк; эта пара ускоряет течение восстановительных реакций.²

Затем в сосуд наливается разбавленная соляная кислота, растворяющая цинк с выделением водорода; под действием последнего происходит восстановление хлористых солей, хлорокисей, различных окислов меди и в особенности закиси меди.

От времени до времени прибавляют соляной кислоты, чтобы обеспечить непрерывное выделение пузырьков водорода. Через

¹ Museumskunde, 1911 г., т. VII, стр. 98.

² Поэтому способ Rhousopoulos'a отнесен нами к группе электрохимических способов очистки.

24 часа предметы вынимают и тщательно чистят щеткой. При необходимости обработку можно повторить. Необходимым условием успешности этого метода является предварительное основательное обезжиривание предмета. Рекомендуется также после применения цинка и разбавленной соляной кислоты провести повторную обработку цинком и разбавленной серной кислотой как для того, чтобы окончательно освободиться от соляной кислоты, так и для того, чтобы сделать предметы менее черными. Против применения соляной кислоты делались возражения, так как присутствие *хлористых соединений может способствовать разрушению бронз*.

Rhousoroulos рекомендует брать цинк всегда в избытке, чтобы предмет ни на минуту не оставался в ванне, содержащей свободную соляную кислоту: при этих условиях не происходит разъедания металла.

Последующее применение серной кислоты также обезвреживает действие соляной кислоты. Употребление серной кислоты с самого начала процесса, в особенности если дело идет об удалении известковых солей, не рекомендуется вследствие образующихся трудно растворимых в воде сернокислых солей кальция.

Вместо цинковых полос можно пользоваться цинковой пылью, и Rhousoroulos широко применял ее, когда этого требовали обстоятельства, напр., если восстановление идет плохо.

Отдельные места, которые не должны подвергаться действию ванны, покрывают смесью жира с воском; места, требующие более сильной обработки (если нежелательно подвергать весь предмет действию ванны), окружают бортиком из смеси воска с жиром и затем в образовавшуюся ванночку всыпают цинковую пыль и заливают соляной кислотой.

По способу Rhousoroulos'a легко удаляются слои различных известковых образований, достигающих значительной толщины.

Во время процесса бронза несколько раз подвергается чистке щеткой; где можно, употребляется также мягкая проволочная щетка. После полного восстановления предметы помещаются в 1% раствор соды или поташа, и их оставляют в нем лежать, по крайней мере, 24 часа. Потом опять чистят щеткой, кладут на 24 часа в обыкновенную воду и затем еще на 24 часа в дистиллированную воду. Затем пробуют реакцию приставшей к предмету влаги, которая не должна быть щелочной, следовательно, красная лакмусовая бумажка не должна синеть. Кроме лакмусовой бумажки, можно также пользоваться и более чувствительными индикаторами — фенолфталеином и пр.

Затем предмет кладется на 24 часа в крепкий спирт и потом в сухие, по возможности теплые опилки¹ и, наконец, нагревается на металлической пластинке, на раскаленных углях, газовом или спиртовом пламени до тех пор, пока на нем не будут больше пока-

¹ Обработка опилками не является безусловно необходимой, она применяется при отсутствии обработки спиртом.

зываются даже малейшие следы потения. Затем по еще теплым предметам проводят щеткой, смазанной чистым воском, и продолжают эту операцию до тех пор, пока бронза не покроется чрезвычайно тонким предохранительным слоем воска, который покрывает металл, защищая его от всех влияний атмосферы.

Некоторые рекомендуют заменять восковое покрытие парафином. Rhousoroulos вначале предпочитал парафин, так как опасался кислотности воска. Однако практика показала, что лучше всего действует пропитывание теплых предметов чистым церезином.

По этому способу были очищены бронза Акрополя и египетской коллекции Афинского национального музея и великолепные находки бронзовых предметов с морского дна, очистка которых представляла большие трудности, так как они, подвергаясь в течение 2000 лет действию морской воды и морских организмов, получили разнообразные любопытные видоизменения.

Bather,¹ работавший в Американском археологическом институте в Афинах, выявил на очищенных по этому способу предметах надписи, имеющие большое значение. Единственной жалобой археологов было то, что предметы кажутся слишком новыми и бронза приобретает черный цвет. Этому обстоятельству легко было бы помочь обработкой восстановленных предметов разбавленной серной кислотой, если бы тонкий предохранительный слой, состоящий из черного металлического порошка, не служил защитой для бронзы. Удалить его можно только за счет уменьшения срока сохранности бронзы.

э) Простейший прибор для электролитической очистки бронз

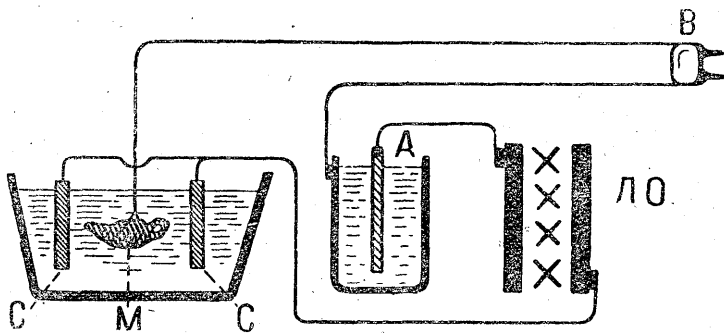
Из различных способов очистки бронзовых предметов лабораторией ИИТ принят в качестве наиболее действительного и безопасного для археологических объектов средства способ очистки электролизом. В противоположность другим способам, при которых всегда есть риск подвергнуть действию кислот или щелочей не только окислы, но и самый металл, здесь эта опасность совершенно исключается. Предмет, погруженный в электролитическую ванну, может в ней оставаться продолжительное время без вреда для себя, так как выделяющиеся пузырьки водорода, закончив очистку предмета от окислов, продолжают окружать его газовым облаком, являющимся защитой от непосредственного воздействия щелочи на самый металл.

Collin G. Fink в Америке пользуется этим методом следующим образом: он помещает очищаемый бронзовый предмет в электролитическую ванну в качестве катода (отрицательный полюс), электролитом служит 2% раствор едкого натра, в качестве анода — платиновая пластинка. Этот метод был применен Н. Н. Курнако-

¹ Bather, The Bronze Fragments of the Acropolis, The Journal of Hellenic Studies, 13, 124, 232 (1892/3).

вым в лаборатории ИИТ применительно к специальным целям музеев. Вместо дорого стоящей платины приспособляются угольные пластинки, подобные тем, которые применяются в элементах Лекланше. Вместо батареи аккумуляторов применялся алюминиевый выпрямитель, преобразующий переменный электрический ток городской осветительной сети в постоянный.

В стеклянной ванне по бокам располагают две угольные пластинки (С), соединенные с положительным полюсом (анодом), между ними помещают подвешенный на проволоке предмет (М), служащий катодом. Под действием электрического тока электролит (2% раствор NaOH) разлагается. Выделяющиеся на предмете пузырьки водорода восстанавливают металл, причем происходит его очистка от окислов. Из рисунка видно, что очищаемый предмет расположен между угольными пластинками; это делается для того,



Простейшая установка для электрической очистки металлов:

А — алюминиевый выпрямитель тока, С — угольные электроды, М — металлический предмет, ЛД — ламповое сопротивление, В — включение в сеть.

чтобы очистка производилась равномерно с обеих сторон. Алюминиевый выпрямитель состоит из алюминиевого стержня (А), погруженного в раствор фосфорнокислого аммония (средней концентрации). Раствор налит в железную банку. Соединения выпрямителя с ванной — см. рисунок. Для предупреждения перегорания предохранителя при коротких замыканиях электрического тока в ванне, например, при случайном соприкосновении предмета с угольными пластинками, в цепь включено ламповое сопротивление из 3—4 угольных ламп (ЛС).

3. Химические способы

Различные реактивы, указываемые Scott'om

Scott¹ указывает на некоторые реактивы, дающие хорошие результаты удаления различных окислов и не затрагивающие самого металла.

¹ А. Скотт, Очистка и реставрация музейных экспонатов, перев. с англ., изд. ГАИМК, 1935 г., стр. 49 сл.

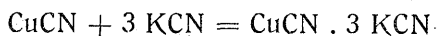
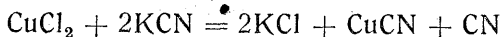
Хорошо известен и весьма полезен слабый раствор аммиака, но при свободном доступе воздуха он разъедает металл.

Успешно действующим реактивом является хлористый аммоний в чистом виде или с прибавлением хлористого олова и небольшого количества соляной кислоты. Scott указывает, что при такой обработке несколько бронзовых монет, плотно слипшихся вместе в форме неправильной стопки, совершенно разъединились; оттиски на обеих сторонах монет очистились и стали разборчивыми. После применения реактивов предметы должны быть тщательно промыты.

Во многих случаях оказался пригодным раствор натриевой соли виннокаменной кислоты $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (употребляемой в реакции Felling'a на сахар), легко растворяющий гидрат окиси меди. Этот реактив применяется в тех случаях, когда употребление кислого раствора недопустимо или нежелательно. Весьма подходящая концентрация получается при растворении трех частей виннокаменной соли и одной части едкого натра в 20 частях воды.

Муравьиная и уксусная кислоты дают также хорошие результаты. Этими кислотами пользуются и с применением тщательного втирания цинковой пыли. Предметы, к которым из-за полного отсутствия незатронутого металла нельзя применить восстановительный метод, по Rhousopoulos'у, хорошо очищаются раствором цианистого калия. Действие последнего реактива объясняется образованием растворимых в воде двойных цианистых солей меди и калия $\text{CuCN} \cdot 3\text{KCN}$.

В случае хлористых солей меди имеют место следующие реакции:



После обработки раствором цианистого калия необходимо тщательное выщелачивание.¹

4. Термические способы

В практике реставрации бронзовых и медных предметов термические способы не получили такого распространения, как при очистке железных изделий. Последнее объясняется тем, что при температуре около 300°C уже начинается разрушение патины вследствие разложения углекислых соединений меди.

Этими способами, однако, успешно пользуются при борьбе с различными «болезнями» бронз, при очистке монет посредством «опаливания», описанного А. К. Марковым, и пр.

¹ Вследствие ядовитости цианистого калия этот способ требует большой осторожности.

а) Способ Гос. Эрмитажа

При хранении бронз музейных коллекций могут обнаруживаться образования дикой патины в виде небольших налетов. В этом случае применяется следующий *термический* способ.

Налеты на предмете осторожно удаляются кусочком ваты, смоченным слабым раствором едкого натра; потом пораженные места подвергаются нагреванию на металлической пластинке в пламени спиртовой лампочки. Затем предмет в течение нескольких часов выдерживается в сушильном шкафу при температуре около 110° С. Сущность этих операций сводится к разложению хлористых соединений (напр., атакамита) при температуре около 200° нагреванием в пламени лампы и полному удалению влаги сушкой в шкафу. Операцию нагрева должно производить с особой осторожностью, пользуясь термометром, так как при температуре около 300° уже начинается разложение углекислых соединений меди, т. е. происходит разрушение здоровой патины.

б) Способ Koch'a

Для удаления голубых порошкообразных выцветов, состоящих из двойных углекислых солей меди и натрия, Koch¹ рекомендует кипятить предметы в воде в течение часа. При этом голубые пятна чернеют вследствие образования окиси меди, а неповрежденная выцветами патина сохраняет свой зеленый цвет.² По временам бронзу следует вынимать из кипятка и очищать щеткой.

5. Другие способы обработки бронзовых и медных предметов

а) Выщелачивание

В случаях с хорошо сохранившимися предметами достаточно произвести выщелачивание в дистиллированной воде.

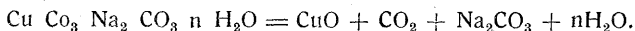
Для этого предмет помещают в стеклянный сосуд, наполненный теплой дистиллированной водой, и меняют раза два в день воду, пока проба последней каплей азотнокислого серебра не перестанет давать белой мути, что докажет отсутствие хлористых солей. Затем предмет помещают на 24 часа в крепкий винный спирт, после чего осторожно высушивают, нагревая до 100° в сушильном шкафу. В нужных случаях применяется покрытие лаком, воском и т. п.

б) Метод Британского музея

По сообщению д-ра А. П. Зельгейма,³ найденные при раскопках Тель-Эль-Обейд и привезенные в Британский музей

¹ Science, U. S. 17, 1903 г., стр. 152.

² Разрушение двойных углекислых солей меди и натрия объясняется следующей реакцией:



³ Доклад д-ра А. П. Зельгейма в Институте археологической технологии осенью 1924 г.

в Лондон весной 1924 года части знаменитого медного быка, представляющего одну из наиболее древних статуй во всем мире, были обработаны посредством выщелачивания.

В практике Британского музея предметы после полного выщелачивания с применением контрольной пробы азотнокислым серебром на отсутствие хлористых солей высушиваются в теплом и сухом помещении. Не остывшие еще от сушки предметы покрываются лаком из ацетил или нитроцеллюлозы.

При этом поверхность предметов покрывается лаком настолько прочно, что дальнейший доступ влаги делается невозможным.

Полная сохранность предмета достигается лишь при условии предварительного полного удаления хлористых соединений, ибо в противном случае последние продолжают свою разрушительную деятельность.

в) Электролитическое выщелачивание

Операция выщелачивания иногда занимает весьма много времени. Для ускорения можно пользоваться выщелачиванием в электролитической ванне (см. стр. 65).

г) Сохранение предметов под стеклянным колпаком

Предмет помещается в стеклянном цилиндре, колоколе и пр., чем изолируется от действия наружного воздуха. В цилиндр помещается чашечка с кусочками едкого натра, поглощающими влагу и углекислоту.

6. Борьба с дикой патиной

Дикая патина представляет наиболее часто встречающуюся болезнь древних бронз. Можно сказать, что борьба с последней требует большей части всего времени, затрачиваемого на очистку и консервацию бронз.

Так как хлористые соли являются главными вредителями бронзы, то задача борьбы с дикой патиной сводится к возможно полному удалению содержащих хлор соединений. Способы борьбы с дикой патиной разделяются на две группы:

- 1) предохранение от возможных образований дикой патины,
- 2) очистка бронзы от уже образовавшейся дикой патины.

а) Предохранение предметов от образования дикой патины

Наиболее простым и действительным способом является выщелачивание в воде. Этим методом пользуются в лаборатории Британского музея, как основным: *все поступающие бронзы подвергаются тщательному выщелачиванию.*

Такая обработка обычно сохраняет на продолжительное время бронзовые предметы.

Если же поступившие в обработку бронзы, кроме того, нуждаются в очистке от различных солей и окислов, то можно поль-

зоваться восстановительными методами Finkener'a, Rhousopoulos'a и Scott'a, производящими одновременное удаление посторонних образований и хлористых соединений.

Изолирование от действия наружного воздуха посредством помещения бронзы под стеклянным колпаком может иногда задержать на долгое время появление различных выцветов.

б) Очистка бронз от дикой патины

Не пострадавшие от коррозии предметы чистят отмученным мелом с водой; полезно прибавить немного аммиака, следы которого следует впоследствии удалить промыванием водой.

Применение средств неизвестного состава не рекомендуется.

Пятна зелени удаляются с предметов горячей водой с помощью мягкого липового угля или отмученного мела.

В случае трудно удаляемых пятен можно пользоваться весьма разбавленной азотной кислотой. После такой обработки предмет следует хорошо промыть водой с прибавлением нескольких капель раствора едкого натра для нейтрализации следов кислоты.

7. Чистка золоченой бронзы ¹

Налеты жирных веществ предварительно удаляются горячим раствором соды. Затем предмет чистят при помощи щетки раствором аммиака (разбавить продажный на $\frac{1}{3}$ водой). Далее предмет прополаскивается в воде и тотчас же протирается сухими древесными опилками. (При отсутствии опилок можно пользоваться сухим полотенцем.)

Потемневшие места полируются мягкой замшей.

8. Очистка бронзы, плакированной золотом

Чрезвычайно щепетильный случай представляет очистка бронзовых предметов, покрытых сплошь или частично тонким слоем золота или золотым листом.

Работа, поставленная в лаборатории ИИТ в связи с основной работой по нахождению наиболее целесообразных способов регенерации металлов, особенно бронзы, покрытой плакированным золотом, является тем более трудной, что при этом часто невозможно удалить поверхностную плакировку для полного освобождения бронзы от патины, так как самый золотой листик бывает настолько тонок, что снять его с вещи без повреждений почти что не удается.

Патина, появившаяся на бронзовых вещах с золотой плаки-

¹ Roger Milés et Ed. Rouveure, Comment devenir connaisseur, Enseignement, Musées et collections, стр. 51.

ровкой, весьма опасна тем, что увеличение коррозии между золотой обкладкой и бронзовой подложкой постепенно растет и в процессе кристаллизации солей разрывает наружную золотую обкладку, деформируя вещь.

Среди объектов, служивших нашей лаборатории для эксперимента, было интересное в этом отношении бронзовое кольцо с золотой обкладкой с характерным образованием разрыва золота изнутри наружу. Сила давления кристаллов была настолько велика, что отдельные куски золотой обкладки оказались полностью отогнутыми; следует допустить, что при некоторых случаях она может лопнуть по всей поверхности. При возникновении коррозии на поверхности металла в первую очередь большую роль играют электролитические условия. В присутствии раствора электролита (влаги и хлористые соли) образуется гальваническая пара, в данном случае олово — золото или медь — золото, в которой менее благородный металл будет анодом и начнет подвергаться усиленному разъеданию.

Осмотр золотой кладовой Гос. Эрмитажа обнаружил значительное количество предметов, имеющих такого рода повреждение. Их можно разделить на три категории:

1. Образование внутреннего коррозионного слоя без внешних выступов.

2. Появление зеленого налета на местах стыков, обнажений и на не закрытых золотом местах бронзы.

3. Сильное образование коррозионных очагов, так что золотое покрытие в этих местах не выдерживает и лопается. Стадия третья обнаруживается легко и быстро. Вторая и первая требуют внимательного исследования.

Эксперименты были проведены Н. П. Тихоновым в трех направлениях: 1) растворением продуктов коррозии в соответствующем реагенте, 2) применением способа Скотта и 3) нахождением новых способов.

Поскольку природа явления для нас ясна, прежде всего можно говорить об условиях для их устранения, какими надо считать в первую очередь:

1. Создание нормальных условий влажности помещения. Относительная влажность в хранилище не должна подниматься выше 45—50%, причем в витринах при надобности можно ставить банки с хлористым кальцием для осушки воздуха. Необходимы наблюдение за режимом отопления и регулярная запись температуры и влажности.

2. Немедленное удаление со всех предметов хлористых солей промывкой их кипячением в дистиллированной воде и контролем на хлор известным способом с азотнокислым серебром.

3. Пересмотр вещей с составлением на них описи с разнесением их на три категории по типу заболевания.

4. Удаление новообразований, начиная с наиболее сильных.

9. Методика освобождения от коррозии

1. Из всех известных способов реставрации бронз чаще и обычнее применение 10—20% раствора аммиака. Предварительно надо убедиться, что обкладка является действительно золотом, а не сплавом золото-серебро, так как аммиак разрушает серебро. Раствор аммиака быстро и легко растворяет хлористые, углекислые и окисные соединения меди и хорошо проникает между обкладкой и внутренним металлом. Перед обработкой образовавшейся коррозии предмет предварительно вымачивают в течение 24 часов в воде. Затем его погружают в раствор аммиака, причем раствор должен быть взят в избытке по отношению к предмету (не менее 20 объемов). Время действия 12—24 часа, с последующим промыванием в нескольких переменах дистиллированной воды, с кипячением в течение 30—60 минут и пробой на хлор.

Убедившись, что все следы коррозии удалены и внутренний стержень чист, предмет переносят в электролитическую ванну из 2% соды и выдерживают его там на катоде; анодом служит или платиновая, или угольная пластинка. Напряжение тока должно быть не выше 1,2 вольта. Образующиеся пузырьки водорода окончательно восстанавливают окислы меди, и процесс заканчивается приблизительно в течение 20—30 минут. После основательной промывки в дистиллированной воде предмет сушат в сушильном шкафу при температуре 110—120° С 4—5 часов. Если желательно создать защитный слой, предмет прямо из шкафа опускают в 2% раствор желатины, где оставляют на 30—60 минут; раствор желатины жидким сохраняют, выдерживая его на водяной бане. Затем дают излишку желатины стечь и, тщательно обтерев снаружи предмет, его, еще теплым, подсушивают в эксикаторе, после чего выдерживают 1—2 часа в таком же эксикаторе в парах формалина, от чего желатина, оставшаяся между золотом и бронзой, делается нерастворимой и является буфером.

Обработанный таким путем предмет может быть передан ювелиру для исправления и заделки разорванных мест, причем ему следует дать указания воздерживаться от нагрева вещи и ни в каком случае не применять кислот.

После обработки вещи, перед помещением в витрину хорошо ее промыть в эфире для удаления следов жира и пота, попавших с рук, а затем, протерев чистым хлопчатобумажным платком, покрыть тонким, очень слабым слоем чистого вазелина. При этой обработке контроль во влажной камере в течение 3 суток дал положительные результаты, и новое образование коррозии не наблюдалось.

2. Обработка по способу Скотта. Работа производится следующим образом. По удалении с предмета жира, что можно сделать кипячением его в течение 15 минут в слабом (10%) растворе каустической соды, его промывают в воде и очищают мягкой щеткой. После этого предмет погружают в щелочной раствор сег-

нетовой соли (виннокислый кали-натрий), приготовляемый из: 15 ч. сегнетовой соли, 5 ч. едкого натрия и 100 ч. воды. Объект выдерживают несколько часов или ночь, после чего его моют, чистят щеткой и, если коррозия еще осталась, повторяют операцию снова.

После восстановления предмет промывают несколько часов в проточной воде и затем выдерживают не менее 48 часов в дистиллированной воде.

Часто бывает необходимо при сильной коррозии применить после этой обработки дополнительную обработку 20% уксусной кислотой и сегнетовой солью попеременно, каждый раз промывая и очищая предмет щеткой. Заканчивать обработку необходимо в щелочном растворе сегнетовой соли. Наличие на предмете хлорокиси меди не должно иметь места. Ее можно удалить без нарушения покрова патины вымыванием в 20% растворе натрия сексвикарбоната (не путать с двууглекислым натрием) до момента полного отсутствия хлора при пробе.

При сильной коррозии всех этих приемов оказывается недостаточно, и наибольшая трудность заключается в удалении красной окиси меди, лежащей под зеленой коррозией и удаляющейся лишь после уничтожения последней. Удаление красной окиси меди происходит действием слабой серной кислоты (5—10%) на холоду.

Не следует рассматривать серную кислоту как «сильно действующее средство» по отношению к бронзе. Если при ней и появляются изъязвления и нарушается компактность металла, то они существуют там давно и относятся не к действию кислоты, а к пораженному металлу в результате процесса коррозии и обнаруживаются в результате уничтожения поверхностного покрытия. Эти изъязвления уже были на предмете и до его обработки и часто сильно нарушают детали его рисунка, но относить их к недостаткам процесса нет достаточных оснований. Опыты полностью подтверждают эти соображения. С целью проверки полированная медная пластинка обрабатывалась различными веществами для образования коррозии на ней, выдерживалась во влажной атмосфере и затем очищалась по вышеописанным способам; при полном отсутствии коррозионного слоя поверхность оказывалась поврежденной, в то же время 10% раствор серной кислоты давал лишь сероватый налет окисла, но не растворял поверхности металла. По Люкасу, лишь через 9 дней при действии 10% серной кислоты в раствор переходили следы меди, что показывал химический анализ.

Вся процедура должна заканчиваться снова в щелочном растворе сегнетовой соли с последующей промывкой в воде.

При перерывах в очистке предметов их не следует оставлять в серной кислоте, а, промыв, погружать в щелочной раствор сегнетовой соли. При золотых инкрустациях и позолоте по бронзе применение серной кислоты оказывается вредным, так как, ра-

створяя красную окись меди под золотом, она тем самым нарушает и связь золота с предметом, и позолота отпадает. Такие предметы следует обрабатывать только сегнетовой солью и натрием сексвикарбонатом.

Желто-оранжевая окраска, появляющаяся на предмете при его обработке сегнетовой солью, есть разновидность красной окиси меди и легко снимается щеткой. Ее присутствие служит указанием, что красная окись меди удалена не полностью и требуется дальнейшая непродолжительная обработка предмета. При погружении предмета в слабый раствор серной кислоты происходит регенерация первоначальной меди, но восстановленная медь не имеет вида металла и представляет порошок, по цвету схожий с красной окисью меди. При чистке слишком жесткой щеткой этот осадок может быть заполирован и, принимая металлический вид, создает впечатление, что предмет уже очищен до металла. В действительности же это не так, и под блестящим слоем лежит слой коррозии, которая в конечном результате снова будет развиваться, и объект окажется через некоторое время в своем прежнем состоянии.

Несмотря на хорошие качества этого способа, особенно при обработке бронз, мы были принуждены отказаться от него вследствие сложности наблюдения и высокой цены препарата (сегнетовая соль).

3. Способ с пастой С. А. Зайцева. Настоящий испытанный нами способ был предложен ученым консультантом Института С. А. Зайцевым. Указанная им специальная паста состоит из пальмитиновокислого калия, стеариновокислого натрия и олеиновокислого натрия, аммиака, азотнокислого кали, борнокислого натрия и воды, имеет вид белой густой опалесцирующей массы с характерным строением, легко растворяется в теплой воде; стоимость ее очень невысока.¹ Часть пасты для работы разбавляется 4—5 частями воды. Для получения пасты применяются материалы отечественного происхождения. Контрольные опыты, поставленные с ней, показали, что она почти совершенно не действует на металлы, медленно и постепенно переводя окиси и коррозионные образования в растворимые соединения, причем вся работа заключается в выдерживании предмета в этом растворе и последующей его очистке и промывке мягкой щеткой. Растворяющее действие ее медленное, но эта медленность полностью искупается верностью и постепенностью ее проникновения в толщу коррозии. Процесс идет как бы в обратном направлении по сравнению с образованием коррозии. Плотные благо-

¹ В настоящее время в лаборатории Института исторической технологии ведутся испытания нескольких вариантов подобной пасты, которые позволят выработать окончательный рецепт составления ее; результаты этих испытаний будут опубликованы, вместе с рецептурой, тотчас по получении окончательных результатов и напечатаны в журнале ГАИМК «Проблемы истории докапиталистических обществ».

родные патины ею не разрушаются и остаются на поверхности. Кроме того поверхность металла затягивается тонкой пленкой предохранительного жирового слоя, предохраняя объект от дальнейших воздействий воздуха. Мы провели ряд проб над различными объектами и пришли к заключению, что этим путем весьма уверенно и с достаточной эффективностью можно удалять коррозии с самых разнообразных металлов.

Конечно, механическая очистка в процессе работы и в конечном результате и здесь является полезной, но она идет в этом случае значительно легче, чем обычно, так как поверхность коррозионного слоя оказывается сильно разрыхленной и размягченной.

Контроль за ходом процесса легок и показателен. Изменение цвета раствора из белого в зеленовато-синий служит указанием, что коррозия еще существует. После окончательной очистки при погружении предмета в 5% раствор аммиака на 10 минут отсутствие при этом синего тона говорит за то, что процесс доведен до конца. Хорошо и при этом способе заканчивать обработку для снятия красной окиси меди слабым раствором едкого калия или сегнетовой солью. Это особенно важно при сильных и устойчивых коррозиях.

Конечная обработка идет обычным путем, промывкой в воде и контролем на хлор. Поверхностная консервация может ограничиться слабым нанесением слоя парафина в петролейном эфире. В некоторых случаях эту операцию для получения «музейного» вида вещи следует проделать через длительный промежуток времени (1—2 месяца), когда поверхность его примет более ровную окраску и темный тон. Конечно, при этом следует оберегать предмет от пыли и хранить его в закрытом шкафу.

10. Чистка монет

а) Общие указания

По Kirmiss'y, ¹ пыль с монет удаляют посредством сухой щетки, а присташую землю — соскабливанием заостренной костяной палочкой. Слоновая кость слишком тверда для этой цели и повреждает патину.

Жирная грязь отмывается теплой мыльной водой. При очистке медных монет, особенно медалей, покрытых лаком, следует избегать применения аммиака.

б) Методы А. К. Маркова ²

На большинстве медных монет, извлеченных из земли, можно заметить налет ярко-зеленого цвета. Очень часто оказывается, что вся монета насквозь состоит из одних зеленых с желтым отливом углекислых солей меди. Таковую монету остается только

¹ Kirmiss, Chemische Winke für Numismatiker, Berlin, 1890 г.

² А. К. Марков, О чистке древних монет, Записки Нумизматического отделения Русского Археологического общества, 1909 г., стр. 70.

выбросить, потому что в этом случае никакая чистка не поможет. Но при поражении не столь глубоко чистка необходима. Лучшим способом в данном случае является удаление зеленого налета сухим путем — прокаливанием¹ в верхнем окислительном пламени спиртовой лампочки. При прокаливании монету всего удобнее держать плоскогубцами, подложив куски асбестового картона в тех местах, где щипцы касаются монеты. Нагрев монету, следует ее еще горячую протереть жесткою травяною или волосаною щеткою. Если после первого раза зелень еще не вся удалась, операцию следует повторить. От прокаливании углекислые соли меди разлагаются на угольную кислоту, выделяющуюся в виде газа, и порошкообразную окись меди, которая удаляется действием щетки. От трения щеткою патина, находившаяся под зеленью, получает глянец.

Прокаливание на лампе может быть применено только для монет красной меди, не содержащих свинца, олова или цинка. Если подвергнуть прокаливанию монеты из латуни (желтой меди) или бронзы, монеты будут испорчены: на них появятся продукты окисления названных металлов, и на монетах могут образоваться углубления.

Поэтому, прежде чем приступить к прокаливанию, следует испробовать гурт монеты перед паяльной трубкой, держа гурт в острии пламени. Если в монете есть примесь олова, тотчас появятся налеты окислов, которые можно удалить повторно, капая на них азотной кислотой и раза три подряд очищая щеткой образовавшиеся окислы; при чистке бронзовых монет получаются удачные результаты при применении насыщенного раствора углекислого аммония. Этот реактив действует медленно, иногда несколько дней, но зато бронза не меняет цвета.

Иногда бывает, что медная монета покрыта превосходною патиною, но в одном каком-нибудь месте ее находится образование окислов, портящих вид монеты. Для удаления их применяют способ Rhousoroulos'a, но чтобы кислота совершенно не тронула патины, вся монета, за исключением того места, которое требуется вычистить, покрывается асфальтом.

К чистке аммиаком прибегают в том случае, когда на монете имеется налет вишнево-красного цвета, указывающий на то, что она покрыта закисью меди.

О применении аммиака² см. стр. 71.

Часто медные монеты находят «скипевшимися», т. е. представляющими, благодаря соединяющим их окислам, бесформенную массу. Для разъединения таких монет Джон Ивенс рекомендует накаливание всех монет в печи и опускание в холодную воду. При этой операции монеты отделяются друг от друга, но ее возможно производить только в том случае, если монеты вы-

¹ А. К. Марков называет эту операцию «опаливанием».

² Для этой цели А. К. Марков рекомендует брать продажный аммиак (нашатырный спирт) и разбавлять его двойным количеством воды.

биты из красной меди; если же они отчеканены из латуни или если монеты последнего металла находятся среди медных, то при прогревании массы все латунные монеты не только портятся, но и погибают.

Иногда случается, что медная монета покрыта желтовато-белым налетом. Это происходит тогда, когда она находилась в земле совместно со свинцовыми вещами, что могло привести к образованию углекислого свинца. Для удаления этого налета лучше всего прибегнуть к действию уксусной кислоты, которая легко растворяет углекислый свинец.

Новые монеты, бывшие долго в обращении, часто бывают покрыты грязью и жиром от рук. Для очистки их следует опустить в бензин для растворения жирных веществ и затем, вынув из бензина, промыть в мыльной, а потом в чистой воде.

Сургуч, приставший к монете после неумело выполненных отпечатков и слепков, а также лак, которым часто покрывают медные монеты для предохранения их от «зацветания», удаляются погружением в винный спирт или другие растворители для смолистых веществ.

Если медные монеты покрыты не слишком толстым слоем окислов и солей, то их можно чистить и без употребления кислот и аммиака.

Такие монеты кладут в глиняный горшок, пересыпая древесной золой, и все заливают водой; затем горшок ставят в печь, в которой содержимое горшка нагревается в продолжение одного или двух дней. Остудив горшок, монеты вынимают, промывают горячей водой и вытирают досуха полотенцем. В этом способе очистка происходит под действием содержащегося в золе углекислого калия.

в) Очистка окисленных монет по способу Rathgen'a

В цинковой пластинке пробивают дырочки в виде терки и укладывают монеты на острые края дырочек тесно друг к другу. Вторая такая же продырявленная пластинка кладется на монеты сверху, острыми краями дырочек к монетам. Несколько слоев таких цинковых пластинок с находящимися между ними монетами (обычно 6—8 слоев) помещаются в стеклянный сосуд. Необходимо, чтобы монеты были в возможно тесном соприкосновении с краями дырочек; для этого сверху можно положить что-нибудь тяжелое. Затем сосуд наполняют 5% раствором едкого натра, после чего начинается выделение пузырьков водорода. По окончании восстановления (около 15—18 часов) монеты несколько раз промывают горячей водой. Для этой цели Rathgen пользуется металлическим сосудом с двойным дном, причем верхнее продырявлено. После просушки металлическая пыль удаляется посредством жесткой щетинной щетки под сильной струей воздуха.

г) Способ сделать видимыми стертые надписи на монетах

В применяемом Brewster'ом способе пользуются нагреванием; очищенная монета кладется на раскаленное железо. При этом происходит окисление всей поверхности монеты с пленкой окислов; смотря по продолжительности и интенсивности нагревания, пленка может быть различных цветов. Части, на которых находятся буквы и надписи, окисляются иначе, чем окружающие их места, и отличаются от них другим цветом.

При обработке монет по способу Roux хорошо отшлифованную, вычищенную до блеска монету помещают в раствор медного купороса и затем в жидкости по обе стороны монеты располагают электроды от батареи элементов. Пользуясь слабым током, электроды следует расположить поближе к монете в небольшой ванне. Чем сильнее ток, тем быстрее проступает чеканка. На половине монеты, обращенной к одному из электродов (аноду), чеканка металлическая; на другой половине, после легкого стирания небольшого количества приставших частей окиси, она обнаруживается в виде серых линий. Эти линии после того, как монеты высохнут, можно закрепить, покрыв их спиртовым раствором шеллака. Можно также монету соединять с катодом батареи.

11. Обработка предметов предохраняющими веществами

Для защиты предметов от действия наружного воздуха рекомендуется покрывать их предохраняющими веществами — воском и различными лаками. Как уже упоминалось выше (см. стр. 35), парафинирование, обычно применяемое при консервации железных предметов, при обработке бронз не дает особенно хороших результатов. Поэтому, по сообщению Rathgen'a, в лаборатории Берлинского музея обработка бронзовых вещей парафином в настоящее время не применяется.

Лучшие результаты дает, по данным Rhousopoulos'a, покрытие горячих предметов воском.

В последнее время для предохранения предметов из цветных металлов (бронз, серебра, свинца и др.) чаще всего пользуются целлулоидными лаками. Последние обладают драгоценными качествами: полную непроницаемостью для влаги и прозрачностью. Для этих целей сначала применялся цапон — раствор нитроцеллюлозы в амилацетате; но он обладает взрывчатой воспламеняемостью, что затрудняет его применение. Для замены цапона был предложен целлит, представляющий ацетил-целлюлозу, которая уже не так легко воспламеняется. Растворением целлита получают прозрачный целлоновый лак.

В лаборатории Британского музея в Лондоне ацетил-целлюлоза готовится следующим образом. Целлюлоза (напр., в виде пластинок) растворяется в чистом этил-ацетате и взбалтывается 2—3 дня. Этот препарат применяется для покрывания

различных предметов в растворах крепостью в 1%—2,5%. Для медных вещей применяется раствор 2,5%. По сообщению д-ра А. П. Зельгейма,¹ предметы покрываются слоем лака посредством пульверизирования.

При обработке металлических предметов целлюлозными лаками слой последних не должен быть слишком толстым во избежание облупливания.

Мы полагаем, что целлюлозные лаки рационально заменить лаками из смол, так как последние могут изготовляться без применения растворителей, содержащих в том или ином виде кислоты порядка уксусной и азотной, и их дериваты, действие которых на металл совершенно недопустимо.

¹ Этот прием в настоящее время получил широкое распространение в промышленности.

I. Олово и его свойства

Чистое олово имеет серебристо-белый цвет. Поверхность изготовленной из чистого олова посуды хорошо поддается полировке, и тогда ее не отличить от серебряной. То же бывает с некоторыми сплавами олова с другими металлами. Надо знать, что олово в чистом виде почти никогда не применяется.

Сплав олова со свинцом в пропорции 4 частей цинка на 100 олова белее чистого олова и без особого оттенка ¹ и имеет чистый звон.

Сплав олова со свинцом в пропорции 10—12 частей свинца на 100 олова плохо звенит. ² В свежем виде белый, он под влиянием атмосферных реагентов принимает с поверхности слегка серый оттенок. Сплав олова со свинцом в пропорциях, превышающих упомянутую пропорцию, — сероватого цвета; с возрастанием количества прибавленного свинца поверхность изделий теряет свою белизну и свой блеск. Сплав по мере увеличения количества в нем свинца становится темнее, с синеватыми отливами, одновременно он теряет свою звонкость.

Сплав олова с медью в пропорциях одной доли меди на сто долей олова — совершенно белый; такой металл хорошо звенит. ³

Сплав олова с висмутом в тех же пропорциях имеет такой же белый цвет, он звонок и ценится оловяниками одинаково с предыдущим. ⁴

Чистое олово мягко и очень ковко, оно мягче золота, но тверже свинца и имеет кристаллическое строение, в связи с которым при сгибании оловянных прутьев замечается особый треск. ⁵ Этот треск (Zinnschrei) получается также при сгибании краев тарелок или блюд или каких-либо других изделий, изготовленных из олова без значительных примесей, но при увеличении примесей этот характерный для олова треск совершенно исчезает. Олово настолько ковко, что из него можно выбить листки толщиной 0,00027 мм, но его нельзя вытянуть в тонкую проволоку. ⁶

¹ М. Salmon, *L'art du potier d'étain*, Paris, 1788 г., стр. 21.

² Там же, стр. 33.

³ Там же, стр. 32.

⁴ Там же, стр. 32.

⁵ Н. Н. Любавин, *Техническая химия*, т. IV, 1906 г., стр. 577.

⁶ Там же.

Кристаллическое литое белое олово, по Раммельсбергу, имеет удельный вес 7,291, по Когену (Cohen) 7,287 при 15° С.¹

Точка плавления олова в среднем равна 232,4° С, а температура кипения — 1450—1600°².

На чистое олово кислоты растительные — уксус, виноградное вино, ягодные соки — не действуют; но они действуют на сплавы олова со свинцом, известные своим темно-серым видом (см. стр. 84). Свинец в этих сплавах нередко выступает на поверхность и растворяется в кислотах. Растворенный таким образом свинец, поступивший вместе с пищей во внутренности живых организмов может причинить серьезные заболевания.³

Вода без примесей кислот не действует на олово. Сохранявшаяся в сосудах из чистого олова в течение продолжительного времени, она лишь оставляет на поверхности этих сосудов осадки от бывших в ней случайных веществ.⁴

II. Состав оловянных изделий древности

Перечисленными свойствами олово характеризуется при обыкновенных условиях. Если же оно подвергается воздействию некоторых особых условий, например, сильным морозам, то оно лишается этих свойств или изменяет их. Об этом будет сказано ниже.

Оловянные изделия наших собраний все без исключения не чистого олова, — они отлиты из олова с известной примесью свинца, висмута, меди или других металлов. Известно, что эта примесь увеличивает плотность, ковкость и твердость олова.⁵

В качестве примеси оловянишниками издавна предпочитается дешевый и доступный свинец. Разница в цене этих двух металлов всегда была большая. В Данциге (Гданск) в 1410 г. олово было в пять раз дороже свинца.⁶ Во второй половине XVIII в. в Париже цена свинца относилась к цене олова, как 5 к 20.⁷ Эта разница соблазняла мастеров по возможности увеличивать свинцовую примесь. Однако последняя, перейдя в домашней утвари допустимые границы, вредна для здоровья (см. выше).

Вследствие этого, т. е. из санитарных соображений, власти должны были взяться за проверку состава белого металла в оловянной посуде, предназначенной для хранения в ней пищи. Уже в раннее средневековье города Запада выпускают регламенты об обязательном составе олова и учреждают известный надзор над производством в мастерских оловянишников.

¹ Там же.

² Там же.

³ Salmon, *L'art du potier d'étain*, 1788 г., стр. 36.

⁴ Там же, стр. 21.

⁵ Sprengels *Handwerke und Künste*, Berlin, 1769 г., т. IV, стр. 72.

⁶ W. Stieda, *Hansische Vereinbarungen über städtisches Gewerbe im 14 und 15 Jahrhundert*, *Hansische Geschichtsblätter*, V, 1888 г., стр. 131.

⁷ Salmon, *L'art du potier d'étain*, 1788 г.

Известно решение съезда вендских городов Ганзы 1361 года, определяющее допустимую примесь свинца к олову для домашней посуды.¹ По этому решению нормальной примесью считалось 1 лисфунд свинца на 16 лисфунд олова, с одним, однако, ограничением: это ограничение требовало чистого олова для блюд, фляг и употребляемых в богослужении кувшинчиков (*ampullae*), т. е. для посуды, предназначенной для продолжительного сохранения еды и питья.

Но впоследствии города Ганзы, идя навстречу оловянишникам, в 1376 г. допустили большую примесь свинца для кружек, а для ручек, скоб, ножек даже равные части олова и свинца.² В то же время попрежнему блюда, фляги, кувшины, стопы, стаканы и солоницы должны были выделяться из чистого олова.

Наконец, в 1435 г. установили для фляг и погребцов (*Standen*) чистое олово, для блюд и тарелей смесь из 5 частей свинца на 20 частей олова, допуская в то же время для кружек 1 фунт свинца на 1½ фунта олова.³

Решения съездов городов Ганзы были нормою не только для городов северной Германии, но и для находившихся в культурной зависимости от них ремесленников Ливонии и Курляндии. В некоторой зависимости от них были наши оловянишники, — надо припомнить существующее искони влияние немецких соседей на все русское ремесло. По Дунаю немецкие торговцы в глубокую древность привозили английское олово в Киевскую Русь;⁴ с белым металлом туда явились и первые оловянишники-немцы. Приемы этих немецких мастеров привились в России, их нормы для состава олова применялись и у нас, с единственным изменением в сторону ухудшения состава; за составом должны были смотреть дехи оловянишников, где таковые имелись, или их старосты.⁵

Из всего вышесказанного выясняется вероятный состав металла оловянных изделий в собраниях наших музеев. Он будет весьма разнообразен, тем более, что наши монастыри в довольно широком масштабе не только изготавливали оловянную утварь для целей церковной службы, но и без контроля со стороны властей отливали блюда, миски, солоницы и блюдцы для трапез и для келейной жизни.

Это участие монастырей в оловянном производстве установлено не только архивными данными,⁶ но и оказавшимися в кладовых

¹ *Hansa Recesse*, I, № 188, стр. 257.

² *Stieda, Vereinbarungen*, стр. 129.

³ *Hansa, Recesse*, т. II, I, № 241, § 8; № 287, § 5; № 380, § 8; № 423, § 15, № 4962, № 498; *Töppen, Akten der Ständetage Preussens*, I, № 548, стр. 706.

⁴ В. Васильевский, Древняя торговля Киева с Регенсбургом, *ЖМНП*, ССvIII, стр. 122.

⁵ М. Довнар-Запольский, Организация московских ремесленников, *ЖМНП*, 1910 г., сентябрь.

⁶ Москва, Архив министерства юстиции, Патриарший казенный приказ, расх. книга 92 (1678) fol. 288 сбop.

монастырей когда-то бывшими в местном употреблении формами для литья мисок, блюд, тарелок и пр.

Вследствие этого разнообразия в условиях производства состав олова сохранившихся в наших собраниях оловянных изделий весьма разнообразен и подлежит в каждом отдельном случае особому определению.

Это определение можно точно сделать только с помощью химического анализа.

III. Оловянная чума

В наших музейных собраниях оловянные предметы большой древности совершенно отсутствуют. Известна лишь одна южно-русская чаша XIV в.; сохранность ее удовлетворительна. Оловянные предметы XVI в. большая редкость. В Русском музее в Ленинграде имеется лишь один, а именно артосная большая панагия (муз. № 721/Г 36), которую надо отнести к половине XVI в. Имеются здесь еще две тарели XVII в. В Историческом музее в Москве имеются только две тарели XVI в. работы мастерской оловянишника Кириака Клинта (1542—1579), да еще несколько блюд XVII в.; остальное, весьма немалое собрание оловянных изделий этого музея относится к XVIII и XIX векам. Во всех остальных больших музеях СССР оловянные изделия старше XVIII в. отсутствуют.

Можно полагать, что они погибли от всяких случайностей, но, без сомнения, они разрушались и погибали в значительной мере от оловянной чумы, как разрушался и разрушается целый ряд блюд и мисок из казны царевны Татьяны Михайловны, сестры царя Алексея Михайловича, и из казны его дочерей Феодосии Алексеевны и Софии Алексеевны (в ризнице Троицкого собора Успенского девичья монастыря в Александрове).¹

Оловянную чумою (англ. tin pest, франц. tine plaque, нем. Zinnpest) называется своеобразное явление, разрушающее олово и оловянные предметы. Оно наблюдалось и изучалось с половины прошлого столетия. Но разрушение олова было уже отмечено в древности. Аристотель говорит об изменении состояния олова под влиянием иногда высокой, иногда низкой температуры,² а Плутарх указывает на разрушение оловянной статуи.³ Это разрушение олова наблюдалось и в средние века и тогда же ставилось в связь с холодом: под влиянием низких температур оловянные предметы делались хрупкими и нередко совершенно распадались.

К научному изучению этих явлений впервые подошел в 1851 г. профессор Эрдман; он наблюдал разрушение оловянных органических

¹ Johannes Gahlnbäck, Russisches Zinn, т. I, 1927 г., стр. 39—56, илл. 19—75. Здесь все предметы описаны; указаны особенности вида имеющейся на них оловянной чумы.

² Pseudo-Aristotelis, De mirabilibus auscultationibus, Berolini, 1831 г., стр. 50.

³ Plutarch, Qua est convivales, liber VI, c. 8, 7, ed. Didot.

труб. В костеле города Олава (Ohlau) в Силезии часть органичных труб в 1833 г. была заменена новыми. Эти органичные трубы находились непосредственно под самой деревянной крышей; вследствие этого они подвергались летом большой жаре, а зимой большому холоду. Через пятьдесят лет — в 1884 г. — из вновь установленных труб 28 оказались совершенно попортившимися (см. рис. 9 и 10 к статье F. Kerdyk «Zinnpest» в «Dinglers Polytechnisches Journal» (90, 1909 г., т. 324). Но одновременно не замененные в 1833 г. старые трубы остались без признаков какого-либо видоизменения.¹ Случай весьма показательный.

Академик Ю. Ф. Фритцше в 1869 г. наблюдал разрушение оловянных чайников на складах интендантства в Петербурге. Эти чайники были изготовлены из олова с острова Банка. На чайниках оказались многочисленные пятна разной величины: местами эти пятна пучились, и металл пятен крошился. Очевидно, произошло изменение структуры олова.

Оловянишник, отливший означенные чайники, указал² на слабость этого олова, легко поддающегося разрушению при сильных морозах, и на надежность, с другой стороны, английского пруткового олова, хорошо выдерживающего эти морозы. Правильность наблюдений оловянишника подтверждается показанием заведующего литейной С.-Петербургского арсенала А. Энгельгардта. Тот пишет: «Описанные г. Фритцше изменения мы наблюдали только над оловом в свинках (с острова Банка), но не замечали в прутковом олове (т. е. английском)».³

В слабости олова (с о. Банка) Фритцше убедился еще раньше. На таможне в Петербурге в 1868 г. в большой партии этого олова в свинках оказалось немало пострадавшего, оно осыпалось, лупилось, превращалось в серый порошок с твердыми небольшими кусками. Температура 26 января 1868 г. понижалась до -38° по Реомюру. Фритцше тогда же обратил внимание на встречающиеся в болванках (слитках) банковского олова значительные пустоты.⁴

В то же время большая партия слитков этого олова была отправлена из Роттердама вагонами по железной дороге в Москву. Слитки в Москве оказались обратившимися в порошок. Это явление ставилось в связь с чрезвычайно низкой температурой, стоявшей тогда в Москве. Оно было знакомо персоналу на складах олова. О подобном же явлении сообщает история Московского государства XVI в.: однажды из Архангельска в Москву для царской казны

¹ Ernst Cohen, Physikalisch-chemische Studien, V, Zeitschrift für physikalische Chemie, 48, стр. 243.

² F. Fritzsche, Ueber einen eigentümlichen Molecularzustand des Zinns, Mémoires de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg, VII série, 1870 г., том 5, стр. 5.

³ А. Энгельгардт, О зернистом олове, Журн. Русск. Хим. общ., I, 1869 г., стр. 263—264.

⁴ F. Fritzsche, там же.

было отправлено несколько ящиков английской оловянной посуды: блюда, миски, тарелки. По прибытии в Москву в ящиках оказался серый мусор. Очевидно, под влиянием большого мороза и сотрясения во время перевозки белое олово по дороге в Москву превратилось в серое видоизменение.

Разложившийся таким образом металл служебным персоналом складов назывался «сыпучим оловом». ¹ В серый мусор на складе интендантства в Петербурге в 1869 г. рассыпалась тоже большая партия заготовленных для войны оловянных пуговиц; об этом третьем случае передает Фритцше. ² Эти пуговицы, надо полагать, не были чистого олова; не были чистого олова и organные трубы в г. Олаве (см. стр. 88), содержавшие 3,7% примеси свинца, между тем как в чайниках московского интендантства было только 3% свинца. Эта примесь, очевидно, заставила олово разложиться на большом морозе. ³

Академику Фритцше удалось искусственным охлаждением (им была достигнута температура в -40°C) превратить белое олово в серое, «сыпучее олово».

О признаках и виде подобных разрушений сообщает Вл. Марковников; он их наблюдал над чайниками московского интендантства. ⁴

Испортившиеся чайники были покрыты как бы ранами различной величины. Разрушение начиналось с того, что в одном или одновременно в нескольких местах блестящая серебристая поверхность металла становилась тусклой. Затем она местами вспучивалась; образовывались как бы опухоли, которые быстро увеличивались, а вскоре появлялись раны, т. е. ямки, постепенно разраставшиеся от осыпания краев; чайники в конце концов рассыпались, причем это разрушение продолжалось весь год, т. е. и по прекращении морозов и даже в летнее время года.

Эти наблюдения В. Марковникова подтверждаются подобными же наблюдениями А. Энгельгардта, ⁵ описывающего случаи видоизменения олова и его разрушения в летнее время.

А. Шертель в 1879 г. сообщает о заслуживающем особенного внимания факте. В соборе г. Фрейберга нашли в замуравленной нише деревянную коробку с оловянными колечками и медалями. Между попорченными морозом и крошащимися от прикосновения и передвижения колечками оказались пять точно таких же

¹ F. Fritzsche, ук. соч., стр. 2.

² Там же.

³ C. Rammelsberg, Ueber die Dimorphie des Zinnes, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin, III, 1870 г., стр. 725.

⁴ В. Марковников, Заметка о дезагрегации олова, Журн. Русск. Физико-химического общества при Спб. университете, т. XIII, в. 5, 1881 г., стр. 358—360.

⁵ А. Энгельгардт, О зернистом олове, Журнал Русского химического общества, т. I, 1869 г., стр. 37.

колечек, совершенно цельных, здорового вида и свойств обыкновенного, т. е. белого олова.¹

О подобном факте сообщает Е. Е. Емельянов: «Из числа 200 трубок, употреблявшихся как формы для литья свеч, находившихся в одинаковых условиях на открытом воздухе в течение 20 лет, изменились только 30 штук, и то не в одинаковой степени».²

То обстоятельство, что однородные предметы, оказавшиеся в одинаковых условиях, не одинаково подверглись изменению при действии на них одинаково сильных морозов, показывает, что, кроме окружающей температуры, на изменение должны влиять еще и другие причины.

Одну из этих причин А. Энгельгардт поставил в связь с более или менее быстрым охлаждением металла при отливке.³ Об этом известно некоторым мастерам и оловянникам, которые перед отливкой обязательно нагревают свои бронзовые и железные формы. Коген (Cohen) быстрому или медленному охлаждению при отливке придает большое значение.⁴

Здесь следует сказать о довольно странном явлении, наблюдавшемся автором на целом ряде блюд XVII в. в ризнице собора Успенского девичьего монастыря. На этих блюдах⁵ ямки и разрушенные места группируются одинаково, а именно так, что в одну сторону от центра блюда их больше, и тем больше, чем дальше от центра и ближе к краю; в другую сторону блюда их меньше, и тем меньше, чем дальше от центра. Если помнить, что во время отливки блюда форма стоит вертикально и что плоскость отливаемого блюда представляется вертикальной, вследствие чего нижняя половина наполняется более горячим металлом, верхняя часть формы несколько остывшим в сравнении с раньше вылитым металлом, то является ясным, что охлаждение олова одного края блюда иное, чем охлаждение другого, противоположного. В зависимости от процесса охлаждения олово блюда получило на одной стороне иных свойств, чем олово на другой стороне; вследствие этого олово блюда в известном направлении прогрессивно лишается известной доли определенных свойств (плотности) и чувствительнее к разрушению в первую очередь там, где эта потеря плотности наибольшая.

IV. Аллотропия олова

Все вышеприведенные наблюдения указывают на видоизменения и превращения в структуре олова под влиянием низких

¹ A. Schertel, Einige Beobachtungen über die graue Modification des Zinnes, Journal für praktische Chemie, Neue Folge, 19, 1879 г., стр. 325—326.

² Е. Емельянов, О диморфизме олова, Журнал Русского Физико-химического общества, т. XXII, 1890 г., стр. 81.

³ А. Энгельгардт, указ. соч., стр. 37.

⁴ Ernst Cohen u. C. von Eijk, Physikalisch-chemische Studien am Zinn, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 30, 1899 г., стр. 611.

⁵ Johannes Gahlnbäck, Russisches Zinn, т. 1, 1927 г., рис. 23, 62, 71.

температур и от неизвестных еще других причин. Их проверил и изучил профессор Коген в Утрехте и доказал, что они происходят от собственного олову аллотропического видоизменения.

А л л о т р о п и е й химики называют свойство вещества при известных условиях являться в двух или нескольких видоизменениях, иногда настолько отличающихся друг от друга по свойствам, что их можно было бы принять за совершенно различные вещества, если бы тождество их химической природы не было совершенно точно установлено химическим анализом. Нам, например, известен углерод, являющийся иногда сажею, иногда графитом или алмазом.

Олово существует в трех аллотропических видоизменениях, причем каждое из них устойчиво при определенной температуре. Белое ковкое олово химики обозначают « β -олово»; это олово наших сосудов и утвари; оно устойчиво при температуре от $+18^{\circ}$ (первая аллотропическая модификация) до $+160^{\circ}$ С. Серое хрупкое олово химики обозначают « α -олово»; оно является устойчивой модификацией при температуре ниже чем $+18^{\circ}$ (вторая аллотропическая модификация). Тогда начинается переход неустойчивого при этой температуре белого олова в устойчивое серое со всеми его отрицательными свойствами.

При температуре ниже $+18^{\circ}$ С белое олово *склонно* превращаться. Но из этого не следует, что при понижении температуры ниже $+18^{\circ}$ С белое олово должно мгновенно перейти в серое. Создается только такое положение, при котором белое видоизменение, т. е. « β -олово» делается предрасположенным к «заболеванию», т. е. к переходу в серое, и наступает такое состояние металла, при котором при переходе в серое видоизменение « α -олово» достаточно какого-либо иногда ничтожного *импульса*. Таким импульсом является, например, пыль серого олова, перенесенная на белое олово ветром, или в помещениях наших музеев движением воздуха, или просто попавшая при соприкосновении предмета серого видоизменения с предметом из белого олова. Вследствие этого можно условно говорить об «*инфекции*», о «*заболевании оловянною чумою*».

В истории оловянной чумы отмечены такие «инфекции». Особенно характерным случаем является разрушение крыши здания почтамта в г. Роттенбурге в южной Баварии. «По близости этой крыши на башне ратуши были старые покрытия», которые оказались серого видоизменения. Ветром пылинки этого серого олова были перенесены на крышу здания почтамта, вновь покрытую листовым оловом;¹ последнее было почти чистым оловом, содержащим около 90% Sn, и было литое. В результате переноса на нее серого олова крыша почтамта в короткое время разрушилась; получились как бы разъединенные места и дыры с зерни-

¹ И. Гальнбек, Оловянная чума, Отчет Русского музея, 1922 г., стр. 67.

стыми краями свинцово-серого цвета, ¹ т. е. олово крыши начало превращаться в серое видоизменение α -олово.

В то же время рядом с почтамтом находящаяся оловянная крыша ратуши уцелела, несмотря на одинаковые условия. ² Надо отметить, что олово последней было катаное. ³

При температуре ниже $+18^{\circ}\text{C}$ белое олово склонно превращаться в серое. Оно тогда, как говорят, в *метастабильном* равновесии. В таком метастабильном равновесии находятся, таким образом, все наши оловянные изделия, так как в нашем климате и в наших помещениях температура всегда ниже $+18^{\circ}$ за исключением лишь немногих летних дней. Разрушения на них мало заметны благодаря «медленности процесса превращения в серое видоизменение». ⁴

Превращение при нахождении оловянных вещей в почве должно было быть особенно медленным вследствие незначительного отличия почвенной температуры ($+10^{\circ}\text{C}$) от температуры устойчивости белого олова при $+18^{\circ}\text{C}$. ⁵

Если предоставить предмет, у которого превращение в серое олово уже началось при обыкновенной температуре, самому себе, то превращение совершается с прогрессивною скоростью в зависимости от разрастающегося количества отделяемых с предмета инфицирующих, т. е. наносящих все новую инфекцию, пылинок серого олова. ⁶

Максимум скорости превращения белого олова в серое видоизменение получается только при -40°C ; по Когену, при более низких температурах скорость превращения уменьшается.

Олово, подвергавшееся действию подобного очень сильного мороза, распадается на кристаллические отдельности, и связь нелегко теряется. ⁷ Оно делается хрупким из ковкого, серым из белого и значительно уменьшает свой удельный вес с 7,3 до 5,8. Превращение структуры сопровождается *разбуханием*, увеличением объема. ⁸

По опытам Шертеля (Schertel) в Фрейберге и Когена (Cohen) в Утрехте, серое олово (α -олово) по обливании кипящею водою побелело и получило удельный вес обыкновенного белого олова (β -олово), т. е. 7,3. Для этого превращения, по Шертелю, ⁹

¹ Любавин, Техническая химия, т. IV, 1906 г., стр. 578.

² Leo Guillet, Etudes industrielles des alliages métalliques, 1906 г.

³ Любавин, Техническая химия, т. IV, 1906 г., стр. 578.

⁴ Д. Менделеев, Основы химии, 8-е изд., Спб., 1906 г., стр. 297.

⁵ И. Гальнбек, ук. соч., стр. 66—67.

⁶ Ernst Cohen, Physikalisch-chemische Studien am Zinn, Zweite Mitteilung, Chemisches Centralblatt, 71, 1900 г., стр. 950.

⁷ Kerdyk, Zinnpest, Dinglers Polytechnisches Journal, 90, 1909 г., т. 324, стр. 90.

⁸ Rammelsberg, Handbuch der Krystallographisch-Phys. Chemie, 1881 г. стр. 146.

⁹ Arnulf Schertel, Einige Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalle, Journal für praktische Chemie, Neue Folge, 19, 1879 г. стр. 326.

достаточна была температура в $+59^{\circ}\text{C}$; по сообщению профессора Когена,¹ превращение серого олова (α -олова) в белое (β -олово) происходит почти мгновенно уже при температуре в $+40^{\circ}\text{C}$. Но, ради большей уверенности в успешности результатов, лучше, конечно, вести непрерывное нагревание в течение нескольких часов и при более высокой температуре, т. е. около 100°C .

При этом надо помнить; что олово, нагретое до температуры выше $+160^{\circ}$, переходит в новую, т. е. *третью, аллотропическую модификацию*; оно делается хрупким настолько, что толчется в порошок.

Предметы, постоянно нагревающиеся, как кофейники, чайники, суповые миски, ложки и т. п., не подвергаются заболеванию, но при прекращении нагрева могут заболевать, и тогда, в зависимости от окружающей их температуры или случайной инфекции, могут прийти к полному разрушению.

У. Средства против оловянной чумы

Коген называет явления серой модификации олова музейной болезнью (Museumskrankheit). Он же говорит: «Средства против музейной болезни совершенно ясны: нужно, чтобы соответствующие предметы находились постоянно в температуре выше точки перехода в серое видоизменение ($+18^{\circ}\text{C}$), т. е. необходимо зимою отапливать их помещение или их витрины до температуры выше $+18^{\circ}\text{C}$. При таких условиях возникновение вновь оловянной чумы на вылеченных достаточным нагреванием предметах навсегда исключено».²

Выводы.

1. Олово вследствие колебаний температуры почти всегда находится в состоянии непостоянного видоизменения; оно, как говорят, в метастабильном состоянии.

2. Видоизменение белого олова в серое происходит при температуре ниже $+18^{\circ}$.

3. Процесс превращения длительный и может при известных условиях тянуться веками.

4. Серое олово действует «заразительно» на белое олово.

5. Превращенное в серое видоизменение олово (удельный вес 5,8) можно превратить обратно в белое видоизменение (удельный вес 7,3).

6. Для этого превращения является достаточной температура в $+59^{\circ}\text{C}$ (по Шертелю); а по Когену даже в $+40^{\circ}\text{C}$.

¹ E. Cohen, Physikalische-chemische Studien am Zinn, Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXXVI, 1901 г.

² E. Cohen, Eine neue Art Umwandlungs-Elemente physikalische-chemische Studien am Zinn, Sechster Artikel, Zeitschrift für physikalische Chemie, 63, 1908 г., стр. 627.

7. Процесс превращения в серое видоизменение у всех более старых оловянных предметов в ходу, а на очень старых предметах всегда будут явные следы образования серого олова и разрушения.

VI. Разрушение олова

Вследствие того, что во время войны в ряде случаев наши музейные помещения не отапливались и температура в них зимою падала значительно ниже нуля, надо полагать, что в собраниях не осталось ни одного здорового оловянного предмета. Во всех на вид здоровых предметах процесс перехода в серое видоизменение (α -олово), т. е. процесс разрушения, уже начался и должен прогрессивно развиваться. На медленность этого процесса уже было указано.

Во время его развития, от первых пятен до полного разрушения оловянного предмета, можно отметить несколько стадий, наблюдаемых в виде явлений на его поверхности.

Первая стадия. «На ровном блестящем бело-серебристом тоне нового олова или тепловато-серой патине старинных получают темно-серые пятна; эти пятна в иных случаях захватывают большую, другой раз всю поверхность предмета».¹

«Если же оловянные предметы в течение продолжительного времени, т. е. несколько лет, находились зарытыми в более или менее пропитанной влагой земле, доступной до известной степени морозу или во всяком случае в низкой почвенной температуре, то на их поверхности получают белые налеты».²

Таким белым налетом были покрыты несколько блюд, уложенных в ящик и вместе с ним в 1914 г. осенью зарытых в песочный грунт близ Петербурга на глубине метра от поверхности и затем обнаруженных в 1921 г.; почвенная температура была около 5° С; деревянный неплотный ящик представлял плохую защиту от почвенной сырости и от зимних и осенних осадков. Последние наносили, очевидно, пылинки серого олова (α -олово) на предметы, что ясно наблюдалось по рисунку белых налетов, являвшихся результатом потоков верховой воды через щели ящика на находящиеся в нем блюда. Очевидно, несколько старых блюд довольно темного цвета находились выше, на вид совершенно здоровых, бело-серебристого тона; от первых, лежавших над вторыми, здоровыми, последние заразились; на них получились обильные беловатые налеты. «Предварительный анализ³ соскобленного ножом налета показал нерастворимость его в слабых кислотах; в налете ничего, кроме олова, свинца и следов железа, не было найдено».⁴ Под микроскопом белый налет рисовался неровной

¹ И. Гальнбек, ук. соч., стр. 68.

² Там же, стр. 69.

³ Этот анализ сделан научным сотрудником Института археологической технологии Н. А. Жирновой.

⁴ Анализ Н. А. Жирновой.

поверхностью, покрытой местами зернышками кругловатой формации.

В первой же стадии превращения в серое видоизменение находились, очевидно, блюда и оловеники и остальная оловянная столовая посуда царского двора в Москве в XVI—XVII вв.;¹ они обратили внимание на черноватый и тусклый вид всей этой оловянной посуды.

Первая стадия дезаггрегации была установлена на другом предмете, обследованном автором в 1924 г. в Дерпте, — большая кружка монастырской работы XV в., попавшая в землю, очевидно, зарытая в XVI в., во время набегов войск Ивана Грозного на Ливонию, и вынутая из нее в конце прошлого столетия.

Кружка была темного, но совершенно ровного цвета; разрушенных мест на поверхности невооруженным глазом не замечалось. Но микроснимок при увеличении в 300 раз дал зернистую структуру.

Вторая стадия. «На поверхности оловянных изделий получают определимые невооруженным глазом мелкие прыщики и бородавки. Таким образом бородавковидными прыщиками покрыта чаша,² а также яблоко на ножке потира Русского музея в Ленинграде (муз. № 1282 Г. 5), ценного и редкого предмета оловянного производства XVII века».³ Каждый прыщик — результат местного опухания, прыщики полые. Если напильником отшлифовать опухоль, то вооруженному глазу представляется ямочка.

Присутствие таких опухолей и пустот в прыщиках объясняется уменьшением удельного веса олова при переходе в серое видоизменение. Так как эти опухоли различной величины и неравномерного расположения, определения удельного веса серого видоизменения олова у разных ученых в каждом случае дают новые цифры.⁴

Третья стадия. Упомянутые выше бородавки вспучиваются; верха осыпаются; получают ямочки. Края этих ямочек несколько приподняты. Если перетереть по гладкой бумаге жестким карандашом поверхность с ямочками, на перетирке края рисуются определенными черными контурами, что вызвано их рельефностью. Под микроскопом эти края рисуются буроватым оттенком.

«Когда предмет покрыт белым налетом [см. выше], то в этой третьей стадии разрушения микроскопическое обследование ясно обнаруживает весь процесс: внутренняя часть опухоли представляет собою беловатую пленку, местами отошедшую от края, в этих местах при помощи микроскопа можно определить черные блестящие кристаллы олова», причем⁵ края выделяются рельеф-

¹ Brückner, Geschichte Russlands (Olearius, Persianische Reisebeschreibung).

² И. Гальбек, ук. соч., стр. 69, рис. 1.

³ Там же.

⁴ Foullon, Ueber Kristallisiertes Zinn, Jahrbuch der Geologischen Reichsanstalt, т. XXXIV, 1884 г., стр. 386.

⁵ И. Гальбек, ук. соч., стр. 70.

ными и зернистыми и вместе буроватого с желтым оттенком». При дальнейшем развитии процесса пленки осыпаются; ямка выглядит черным пятном.¹

Если кипятить продолжительное время покрытые белым налетом оловянные предметы, то после кипячения налет легко отделяется ножом; обнаруживается под налетом черноватая шершавая поверхность, на ней при помощи микроскопа можно видеть вышеупомянутые черноватые блестящие кристаллы.

Расположение по поверхности предмета бородавчатых опухолей второй стадии видоизменения белого олова и ямки третьей стадии иной раз указывают, каким путем инфицирующие пылинки серого видоизменения (α -олово) переносились на здоровую до тех пор поверхность предмета. Такое явление ясно наблюдается на трех блюдах в ризнице Успенского девичьего монастыря в г. Александрове б. Владимирской губернии. Инфекция направлена, очевидно, к одному краю блюда, будто пылинки миновали другой; на первом много ямок, и тем более, чем дальше от центра блюд, и тем меньше, чем ближе к другому.² Это явление повторяется в Александрове еще много раз.³ Не была ли во время инфекции, т. е. тогда, когда пылинки серого олова наносились и приставали к поверхности блюда, одна его половина более доступна пылинкам, нежели другая?

В той же ризнице Успенского девичьего монастыря в Александрове имеется другое блюдо, где пятна расположены довольно своеобразно, будто от прикосновения блюда с грубой тканью на места прикосновения передавалась инфекция; так ясно на исподней стороне блюда отпечаталась в группировке больных мест структура ткани, т. е. выпуклые места перекрещивающихся толстых ниток. Очевидно, пылинки серого (α -олово) удержались на мокрой тряпке, с которою соприкасался низ блюда.⁴

Во всех этих упомянутых случаях очевидной инфекции не инфицированные поверхности имели свой белый серебристый вид.

Четвертая стадия. «Упомянутые выше ямки расширяются и углубляются; несколько соседних ямок сливаются в более крупные углубленные пятна».⁵ На фоне этих пятен при помощи микроскопа можно наблюдать новые бородавки, новые опухоли; около них ясно рисуются кристаллы темного колорита.

Иногда отделяются от поверхности предмета целые пластинки. «Отделение таких пластинок можно наблюдать на блюде XVII в. Русского музея в Ленинграде (№ описи Г. 75), где направо от подписи некоторая часть поверхности уже разрушена» (см. рис. 3 Отчета Русского музея за 1922 г.). Одновременно направо от

¹ И. Гальнбек, ук. соч., стр. 70, рис. 2.

² Там же.

³ Johannes Gahlnbäck, Russisches Zinn, I, Moskau-Leipz., 1927 г., 71, стр. 23, 62.

⁴ Там же, рис. 33.

⁵ И. Гальнбек, Оловянная чума, стр. 71.

этих сплошных разрушений видны, кроме двух отдельных кругловатых пятен, около десятка мелких — все с приподнятыми краями.

Автор наблюдал отделение целых пластинок на блюде XVII в. после того, как это блюдо продолжительно, т. е. в продолжение часа или более, кипятили; опухоли были диаметром в 7—8 мм и больше; где несколько опухолей сошлись, отошла целая пластинка. Местами эти пластинки слегка держались, но ножом без труда снимались. Под ними получилось черноватое пятно, в котором под лупой были видны блестящие кристаллы.

«Пятая стадия разрушения оловянного предмета представляет собой прогрессивное развитие расширения и углубления больных мест. В ризнице Троицкого собора Успенского девичьего монастыря в Александрове на многих блюдах XVII столетия это разрушение в 1924 г. достигло уже полного развития. Помимо плоских и незначительных ямок получились глубокие и большие ямки и даже сквозные дыры». ¹ Края дыр осыпаются, предметам грозит катастрофа. Разрушение здесь развивается все скорее с расширением и умножением источников новых заражений и тем более, что ризница не отапливалась.

Сюда же относится случай с указанной уже кружкой XV в. в собрании Эстонского ученого общества в Дерпте. Эта кружка была зарыта в землю в XVI в., во время войны Ливонии с Московским государством; ее нашли в конце прошлого столетия после 300-летнего пребывания в земле. Кроме первой стадии разрушения, на ней оказалась большая разбеденная чумой дыра около ручки; т. е. «инфекция» сосредоточилась в одном месте. Остальная часть кружки оказалась покрытой темною обыкновенною патиною.

В бактериологической университетской лаборатории профессора А. Ю. Укке в Дерпте лаборантом С. Вишняковым кружка была обследована; анализ установил: 90,8 частей олова, 8,0 частей свинца, 1 часть железа. Проба была взята со дна кружки.

Были сделаны микроснимки прежде всего с шлифа, изготовленного из небольшого отщепа с здоровой на вид поверхности кружки, приклеенной канадским балзамом к предметному стеклышку, затем отшлифованной и, наконец, опущенной в слабую азотную кислоту для точного выявления структуры. Снимок сделан при увеличении в 300 раз, источник света — вольтова дуга. Затем фотографировалось разрушение, причем порченное место не было отшлифовано, а просто взят гладкий осколок. Микроснимок с здорового на вид места кружки указывает на некоторую несвязанность металла при зернистости структуры. Микроснимок с порченного места при равном увеличении в 300 раз дал совершенно другой рисунок: поверхность металла со-

¹ И. Гальнбек, Оловянная чума, стр. 72, рис.4.

стоит из множества отдельных зерен без связи и расположенных не в одной плоскости, а где выше, где ниже.

Шестая стадия. На той же только что обследованной кружке верх ручки около шарнира для крышки настолько разрушен, что гуртики, окаймляющие ручку, совершенно исчезли, исчезла также верхняя половина святого в нишке готического рисунка, заканчивающей верх ручки. Значит, в шестой стадии разрушения осыпаются не только края разъединенных мест в виде темно-серого порошка, но исчезают части поверхности, образуются дыры с зернистыми краями свинцово-серого цвета. Разрушение при наличии разрастающейся инфекции все ускоряется. Завершается катастрофа окончательным разрушением предмета.

VII. Сохранение оловянных изделий

Все вышесказанное ясно рисует возможную переспективу наших собраний олова. Мы теперь знаем, что всему этому оловянному имуществу при известных условиях обязательно грозит величайшая опасность.

Предотвратить, по возможности, эту опасность — первостепенная задача хранителей этих собраний.

При этом надо помнить, что при создании условий, при которых серая модификация является неустойчивой (т. е. выше $+18^{\circ}\text{C}$), а белая — устойчивой, серое олово (α -олово) может быть переведено обратно в белое (β -олово).

Для приостановки существующего, без сомнения, везде и во всех собраниях в каждом старинном оловянном предмете процесса разрушения от чумы упомянутые уже опыты и исследования профессора Когена в Утрехте дают надлежащие указания.

По сплавлении серого олова и по застывании его получается снова белое олово со всеми его свойствами. Этот способ давно был известен на складах нашего интендантства в Москве и неоднократно практиковался. Но такой способ, хорошо применимый для больших партий необработанного олова в слитках и болванках, не применим для лечения оловянных предметов наших музеев. Их в средневековье и в новое время переплавляли с употреблением старых форм или отливали с помощью новых. Не удивительно, что вследствие этого предметы глубокой древности до нас почти не дошли и что редчайшие дошедшие до нас оловянные предметы средневековья все за редкими исключениями задеты процессом перехода в серое видоизменение.

По сообщениям Когена, превращение серого олова (α -олова) в белое (β -олово) происходит почти мгновенно уже при температуре $+40^{\circ}\text{C}$. Для большей уверенности в успешности результатов лучше, конечно, вести продолжительное нагревание в течение нескольких часов, сухое или мокрое, при более высокой температуре, но не выше 100° . Тогда серое олово будет превращено в белое. Таким образом, оловянные изделия наших собра-

ний будут спасены от дальнейшей порчи процессом развития на них оловянной чумы.

Нельзя не обратить должного внимания на разрушение *бронзовой* надгробной дощечки 1593 г. в собраниях Копенгагенского музея. Металл дощечки на вид — довольно светлый, быть может это значительная примесь олова к меди. Дощечка разъедается болезнью; на ее поверхности имеются опухоли, разрушенные, облупившиеся места, где металл шершавый, черного цвета, имеются в краях сквозные отверстия, большей или меньшей величины, получившиеся от соединения нескольких изъязвлений. Все это во всех деталях повторяет в точности картину разрушения на упомянутых выше оловянных блюдах XVII в. дочерей царя Алексея Михайловича в ризнице Успенского девичьего монастыря в Александрове. Нельзя не усмотреть в этом разрушении надгробной дощечки новый вид заболевания музейного предмета в силу того, что в состав его материала вошла некоторая доля олова. Такие заболевания могут обнаружиться и в других металлических музейных предметах, в состав которых входит олово.

Выводы.

1. Необходимо выделить из оловянных коллекций все захваченные процессом превращения в серое олово предметы и побывавшие с ними в одинаковых условиях и помещениях оловянные изделия и кипятить их в продолжение не менее одного часа в чистой воде.

2. Отвести прокипяченным коллекциям новое, не зараженное пылинками серого олова помещение и очистить основательно прежнее.

3. Поддерживать в помещениях, где хранятся собрания олова, температуру около $+18^{\circ}\text{C}$.

После кипячения оловянные предметы обтираются мягкой замшей или тряпкой, причем допускается применение мелкого так называемого «плавленного» мела.

Оловянная чума, встречающаяся везде, где имеются собрания олова, — настоящая музейная болезнь по словам профессора Когена. Вернуть предметам их прежний вид невозможно; там, где появились опухоли и где они осыпались, поверхность предметов после кипячения показывает те же опухоли и те же ямы: металлу возвращена только некоторая связанность материала; но самые предметы окончательно попорчены, их поверхность, смотря по стадии развития процесса разрушения, будет более или менее искалечена, лишена своего вида. Предметы потеряли часть своей красоты.

Дальнейшая очистка оловянных изделий от атмосферных налетов производится слабыми растительными кислотами или разбавленною соляною кислотой (до 10%). После такой очистки предметы должны быть тщательно промыты и высушены.

I. Сохранность золотых и серебряных изделий и монет

Золото и серебро относятся к так наз. благородным металлам, не вступающим во взаимодействие с влажностью и кислородом в воздухе при обыкновенной температуре и вследствие этого не изменяющимся в нормальных условиях. Поэтому золотые и серебряные изделия и монеты, в противоположность железным, медным и свинцовым предметам, при раскопках находят по большей части в состоянии вполне удовлетворительной сохранности, не требующей специальной обработки. Но все же иногда наблюдаются образования *рогового* серебра на серебряных монетах под влиянием почвенных вод, содержащих хлористый натрий, или *сернистого* серебра, получившегося под действием сероводорода при процессах разложения органических веществ, содержащих серу: последние процессы могли иметь место в курганах и могильниках.

По сообщению проф. Д. Я. Самоквасова,¹ при раскопках курганов средней и южной России случалось находить серебряные сассанидские монеты, на вид прекрасно сохранившиеся, но с потемневшим металлом; при попытках взять их пальцами они рассыпались в порошок. Это распадение монет происходит главным образом вследствие превращения металлического серебра в хлористое — хрупкое роговое серебро.

Исключение составляют образования на изделиях из благородных металлов окислов других металлов от вещей, хранившихся по близости: например, встречающиеся медные налеты на золотых монетах, образовавшиеся при хранении в медных сосудах; скопления водных окислов железа, получившихся от ржавления железных предметов, которые находились в непосредственном соприкосновении с золотыми или серебряными изделиями и т. п.

Характер изменений поверхности серебряных предметов находится в зависимости от свойств почвы, в которой они находились. Дольше всего вещи сохраняются без изменения в сухой песчаной почве; но почвы, содержащие органические кислоты, углекислые, хлористые и сернистые соединения в присутствии

¹ А. К. Марков, О чистке монет, Записки Русского Нумизматического общества, 1909 г.

влажности воздуха, действуют на серебро и медь, входящую в состав серебряных и золотых сплавов.

В редких случаях возможно также разложение образовавшихся при этих процессах соединений с последующим восстановлением под влиянием электрохимических процессов, возникающих в почве. В конечном результате этих процессов, вследствие легкой восстановимости окислов благородных металлов, на предметах получаются образования восстановленного металла в мелко раздробленной порошкообразной форме.

Разрушение изделий и монет из сплавов серебра с медью может идти еще глубже. При незначительных количествах хлористых и сернистых соединений, могущих действовать на серебряные предметы, на последних образуются лишь тонкие налеты хлористого и сернистого серебра; черноватый, коричневый или серый цвета этих соединений изменяют свои оттенки в зависимости от содержания меди в сплавах.

При более глубоких изменениях, совершающихся при участии углекислых солей и гуминовых кислот, могут образоваться соединения, сильно различающиеся по своим физическим и химическим свойствам. При этих процессах содержащаяся в серебряном сплаве медь выщелачивается почвенными водами, причем находившиеся в земле монеты получают листоватое строение, становятся сильно разъеденными и ломкими, или покрываются толстым зеленоватым слоем окислов и солей меди.

По данным Al. Scott¹, находящаяся в медно-серебряных сплавах медь иногда может действовать на хлористое серебро, восстанавливая его в металлическое состояние и образуя хлористую медь; последняя под дальнейшим действием растворенного в почвенных водах хлористого натрия продолжает разъедать серебро, переводя его в хрупкое, но все же более или менее связанное состояние, получившее сцепляемость за счет твердых медных солей, пропитавших предмет. В некоторых случаях эти соли являются цементирующим веществом, скрепляющим всю массу. При этих условиях очистка предмета, т. е. удаление медистых солей и окислов, невозможна, так как ведет к искаживанию предмета вследствие отсутствия связи между отдельными частями серебра.

Под влиянием процессов выщелачивания на поверхности монет находятся иногда ¹ маленькие блестящие, хорошо образованные кристаллы соединений синего или красного цвета (различные медные соли и закись меди), при этом от самой монеты остается лишь тонкая пластинка с большим содержанием серебра, так как большая часть меди удалена выщелачиванием. В других, более благоприятных случаях вся масса серебра остается не затронутой, и предметы только с поверхности покрываются образованиями

¹ А. Скотт, Очистка и реставрация музейных экспонатов, пер. с англ., изд. ГАИМК, 1935 г.

медных соединений, искажающих внешний вид вещей. Эти поверхностные образования, корки, налеты и пр. должны быть удалены по одному из способов, изложенных ниже.

II. Свойства золота

Золото отличается от других металлов своим характерным желтым цветом, большим удельным весом и неизменяемостью: воздух, вода, кислород не действуют на него в обыкновенных условиях, а также и при температурах, доходящих до его плавления. Сернистый водород также не действует на золото.

Чистое золото имеет ярко-желтый цвет, удельный вес 19,3, температура плавления около 1064° С. Оно нерастворимо в серной, соляной и азотной кислотах, а также в водных растворах щелочей.

Растворителем золота является так называемая царская водка — смесь 3 ч. соляной и 1 части азотной кислоты. Оно растворяется также в присутствии воздуха в растворе цианистого калия.

Чистое золото весьма мягко, и поэтому золотые изделия уже с давних времен изготавливаются из сплавов золота с серебром или с медью, обладающих большою твердостью. В древности золотые вещи изготовлялись из неочищенного самородного золота. По анализу Потылилына,¹ золотая пластинка из древней Ольвии состояла из 81,91% Au, 17% Ag, 0,86% Cu и следов железа.

Berthelot² произвел анализ чистого золота с египетских мумий, причем оказалось, что золото с мумией VI династии состояло из 92,3% Au, 3,2% Ag и 4,0% органических веществ; не было ни меди, ни свинца, ни олова, но были следы железа. Золото с мумией XII династии имело состав: 90,5% Au, 4,1 Ag и 5% органических веществ.

Цвет сплавов золота с медью красноватый, поэтому они иногда называются *красным золотом*. На воздухе медно-золотые сплавы тускнеют и тем скорее, чем больше в них меди.

Цвет старого золота с характерным потускнением предмета обуславливается окислением меди, входящей в состав сплава; само золото при этом не изменяется.

Тройные сплавы золота с серебром и медью, применяемые в ювелирном деле, бывают различных оттенков.

Эти сплавы известны под названием: *желтого*, *зеленого*, *бледного*, *бледно-красного*, *розово-красного золота* и др.

В древнее время, до Плиния, самородное *серебристое* золото считалось особым металлом, который назывался *электрум* (содержит от 20 до 80% серебра); это название удержалось до нашего времени.

Пробой золотых сплавов называется количество чистого золота в единице веса сплава.

¹ Журнал Русского Химического общества, 1891 г., т. I, стр. 282.

² Berthelot, Annales de chimie et de physique, 1900 г., 21, стр. 202.

В золотниковой пробе содержание золота определяется золотниками чистого золота в лигатурном фунте; напр., 96 проба — химически чистое золото. В тысячной пробе — пробой считается число частей чистого золота в 1000 частях сплава, т. е. 1000-я проба есть химически чистое золото. В каратной пробе (употребляется в Великобритании и донныне) содержание золота выражается числом каратов; 1 карат отвечает 41,66-ой пробе (тысячной); 24 карата — чистое золото.

Кроме предметов из чистого золота и его сплавов, в древности умели изготовлять позолоченные изделия из других металлов, главным образом бронзы, и изделия из так наз. накладного золота (*plaque d'or*); напр., известны бронзовые ассирийские статуэтки с *плакировкой* из электрума.

III. Способы очистки золотых предметов

Поступающие из раскопок золотые изделия и монеты вследствие постоянства и неокисляемости золота обычно нуждаются в самой незначительной обработке. Не имеющие налетов посторонних металлов золотые изделия для удаления приставших к ним земли и песка обмываются в мыльной воде с применением волосяной щетки, затем споласкиваются в горячей воде. После этого предметы должны быть тщательно и осторожно просушены в сушильном шкафу.

Сушка на открытом огне, например, над пламенем спиртовой лампочки, не рекомендуется, так как при слишком быстрой сушке от окисления имеющих в золоте примесей, напр., меди в виде лигатуры и т. п., на предметах могут получиться пятна. Вытирание полотенцем также не рекомендуется, так как на выпуклых местах предмета могут остаться волокна ткани.

Характерными для золотых предметов являются налеты или даже наросты красной окиси железа. Встречаются также и налеты медных солей. По А. К. Маркову, такие налеты неблагородных металлов легко удаляются обработкой кислотами (за исключением царской водки, в которой золото растворяется). Так, напр., медные налеты на золотых монетах удаляются при погружении в разбавленную серную кислоту (около 5%) с последующей очисткой щеткою.

Красные налеты в виде кусков, покрывающие поверхность золотых монет, по А. К. Маркову, удаляются помещением на некоторое время монет в соляную кислоту. Rathgen рекомендует даже нагревание в крепкой соляной кислоте. Разумеется, после обработки кислотами требуются основательные промывка и просушка.

На матовой поверхности золотых изделий (но не блестящих) появляются иногда черноватые или буроватые пятна, вызывае-

мые, по Кольдерону,¹ микроорганизмами *Aspergillus niger* и *Micrococcus einabareus*. Стерилизация при 130° С предупреждает образование таких пятен.

При очистке золотых предметов надо избегать жестких щеток и вообще всякого давления и сгибания, так как чистое золото — очень мягкий металл и предметы из него получаются ломкие.²

IV. Свойства серебра

Серебро — металл белого цвета; уд. вес около 10,5; температура плавления около 960° С.

Серебро не изменяется на обыкновенном чистом воздухе; в чистой воде и даже в чистом воздухе его можно нагревать до известной температуры без потускнения поверхности.

Из своей окиси Ag_2O серебро легко восстанавливается уже при простом прокаливании.

Крепкая соляная кислота действует на серебро слабо, только с поверхности образуя слой нерастворимого в кислотах хлористого серебра. Царская водка и азотная кислота легко действуют на серебро.

Крепкая серная кислота при нагревании растворяет серебро, а разбавленная не действует даже при нагревании.

По наблюдениям Cary Lea, аммиак при доступе воздуха растворяет мелко раздробленное серебро. Смесь двуххромовокислого калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и серной кислоты H_2SO_4 (32 части воды, 3 части двуххромовокислого калия и 4 части серной кислоты) дает на серебре красное пятно хромовокислого серебра. Этим пользуются для отличия серебра от схожих с ним сплавов, на которые капля указанной смеси вовсе не действует или дает черное пятно.³

Из солей наиболее сильное действие на серебро производит цианистый калий, горячий раствор которого при доступе воздуха растворяет металлическое серебро, образуя растворимую в воде двойную соль и едкое кали по реакции:



Водный раствор хлористого натрия, хлористого аммония и хлористого калия при доступе воздуха действует на серебро. Образующийся при этих процессах на серебряных предметах, лежавших в земле, налет хлористого серебра AgCl отвечает по составу минерала роговому серебру. Это последнее легко режется ножом; его удельный вес 5,6, тогда как удельный вес металлического серебра 10,5; перед паяльной трубкой роговое серебро легко плавится. Несколько тверже рогового серебра полухлористое серебро (Ag_2Cl), которое обычно встречается наряду с хлористым

¹ Любавин, Техническая химия, т. IV, 1906 г., Москва, стр. 993.

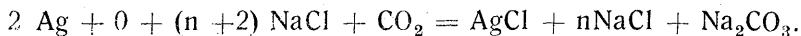
² Rathgen, Die Konservierung von Altertumsfunden, ч. II и III, 1924 г., стр. 110.

³ Антипов, Metallургия свинца и серебра, Спб., 1902 г., стр. 73.

серебром. Ag_2Cl обычно залегает ближе к поверхности металла, а роговое серебро его прикрывает.

По Kirmiss'у,¹ налет рогового серебра на серебряных предметах изменяется от коричневого оттенка до свинцово-серого, имеет слабый жирный блеск и воскообразный вид, обладает гибкостью и просвечивает в тонких краях. По Rathgen'у, цвет рогового серебра на серебряных предметах может иметь и фиолетовый оттенок.

По Berthelot,² хлористое серебро образуется под действием хлористого натрия, содержащегося в почвенных водах, в присутствии кислорода и угольной кислоты воздуха по реакции:



Эта реакция идет только в присутствии больших количеств хлористого натрия, напр., в морской воде или в солончаковых почвах, когда продолжительное действие соляных растворов может вести к более или менее глубоким превращениям. Но в условиях музейного хранения серебряные вещи сохраняются весьма хорошо, и *прогрессивного разрушения их не происходит, так как количество хлористых солей, вызывающих образование* указанного выше соединения, бывает обычно весьма незначительно.

Осажденное из растворов серебряных солей хлористое серебро имеет белый и творожистый вид; будучи выставлено на свет, хлористое серебро выделяет хлор и становится сначала фиолетовым и наконец бурым. Хлористое серебро растворяется в растворах серноватистоокислого калия и цианистого калия.

По Russel'ю, в насыщенном растворе серноватистоокислого натра ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) хлористое серебро растворяется лучше, чем в разбавленных растворах той же соли; температура раствора на растворимость не влияет.

Влажный сероводород (H_2S) действует на серебро, вызывая побурение и почернение металла вследствие образования сернистого серебра Ag_2S . Потемнение серебряных вещей обыкновенно приписывают действию сероводорода. Однако, по данным Когена и Гефорда, оно может также происходить от действия сернистой кислоты и сажи.

Серебро чернеет также в соприкосновении с различными веществами, содержащими серу, яичным белком, шерстью и проч.

По Kirmiss'у, налет сернистого серебра Ag_2S встречается значительно реже образований хлористого серебра, никогда не достигая толщины слоя последнего. Образовавшийся при долгом лежании в земле налет сернистого серебра имеет коричневый или коричнево-черный цвет. Удельный вес минерала *серебряного блеска* Ag_2S , отвечающего по своему химическому составу сернистому серебру, варьирует от 7 до 7,4. Холодный раствор

¹ Kirmiss, Chemische Winke für Numismatiker, Berlin, 1890 г.

² J. Mörgan, Fouilles à Dahchovur, Vienne, 1894 г., стр. 135.

цианистого калия действует на сернистое серебро только после продолжительной обработки.

Сернистое серебро легко растворяется в водном растворе двойной соли серноватистокислого натра и серноватистокислой закиси меди $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Cu}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, причем в осадке получается сернистая медь, а в растворе двойная серноватистокислая соль натрия и серебра.

Чистое серебро весьма мягко. Поэтому со времени глубокой древности серебряные изделия и монеты изготовлялись из сплавов серебра с медью, обладающих большой твердостью. Медь не изменяет цвета серебра, пока ее содержание не превышает 40—50%; при большем содержании меди сплавы имеют желтоватый цвет.

Содержание серебра в медно-серебряных сплавах называют их *пробой*, напр., содержание в 1000 частях сплава будет тысячная проба.¹

Сплавы серебра с медью, содержащие менее 90% серебра, при действии влажного воздуха могут покрываться зеленым налетом, давая в некоторых случаях такие же *выцветы*, как на бронзовых предметах.

Серебряные вещи, долго находившиеся в земле, иногда оказываются очень хрупкими и ломкими. Это обстоятельство отмечено Church'ем, Schertel'ем и др. и объяснялось молекулярным изменением сплавов.

Church² анализировал один из серебряных предметов, в котором можно было явственно различить два слоя. Верхняя полуметаллическая кора состояла из серебра, следов хлористого серебра, сернистого серебра, углекислой меди и небольшого количества золота; нижний — мягкий серый и порошкообразный слой — из 94,69% серебра, 0,41% золота, 3,48 меди, 0,28 свинца и 1,21% сурьмы со следами мышьяка и висмута.

Внутреннее твердое металлическое ядро имеет тот же состав, что и нижний мягкий слой, т. е. появление серого порошкообразного слоя обусловлено не химическим изменением, а физическим молекулярным превращением.

Но в других случаях глубокие изменения металла серебряных предметов имеют, несомненно, химический характер.

В 1871 г. Schertel опытным путем показал, что хрупкость является следствием выщелачивания меди из сплавов; он оставил на 6 месяцев в растворе хлористого натрия при доступе воздуха пластинку, выкованную из серебряной монеты. После опыта на дне получился зеленый осадок, состоявший из углекислой меди,

¹ В большинстве стран для изделий и монет в настоящее время применяется тысячная проба; в России до революции для монет была тысячная проба; для изделий золотниковая, т. е. содержание золотников серебра в лигатурном фунте.

² Polytechn. Zentralblatt, 37, 1871 г., стр. 316.

и сплав потерял 27,7% содержания меди. По этому вопросу смотри также Bibra.¹

О результатах химического анализа подвергшихся более или менее глубоким изменениям серебряных предметов из раскопок в Микенах и Гильдесгейме см. Rathgen,² а также указанную в сноске литературу.³

Нумизматам известны также случаи хрупкости *высокопробных* серебряных монет. А. К. Марков указывает, что иногда монеты высокопробного серебра с блестящей поверхностью получают хрупкость настолько значительную, что, упав со стола на пол, разбиваются на несколько кусков, подобно фарфоровым или стеклянным предметам. При этом в изломе вместо крупнокристаллического строения обнаруживаются мельчайшие кристаллы металла. Излом такой монеты почти совершенно гладок, как если бы металл был отрублен топором; такую хрупкость серебряные монеты получают только в редких случаях. А. К. Марков объясняет хрупкость структуры перерождением серебра, вызванным изменением молекулярного строения.

К явлениям того же рода, повидимому, относится наблюдаемая иногда в практике монетного дела хрупкость медносеребряных сплавов, сказывающаяся при прокатке слитков из этих сплавов; при этом излом болванок получает фарфоровидную структуру фиолетово-серого цвета, резко отличающуюся от излома нормальных монет.

Характерный красивый цвет *старого серебра* — стально-серый — обуславливается изменением поверхности под влиянием незначительных химических воздействий. Так, например, на серебряных монетах при обращении, под действием пота рук и органических веществ, сначала образуются незначительные количества хлористого и сернистого серебра, затем при дальнейшем обращении монет эти образования стираются, но в этих местах металлическое серебро лишается своего блеска. Эти процессы продолжают до тех пор, пока вся белая отражающая поверхность не превратится в серую, неправильно рассеивающую свет. Поверхность такой монеты пол лупой имеет вид состоящей из бесчисленного количества точек и углублений с легким слоем сернистого и хлористого серебра, смешанного с жирною грязью и находящегося в углублениях.

Следует упомянуть еще о некоторых видах обработки серебряных вещей.

Ниэлло (французск. nielle) черная эмаль, которой покрываются углубленные места на художественных изделиях, главным образом из серебра, золота и других металлов, с целью при-

¹ Ueber alte Eisen und Silberfunde, стр. 74.

² Rathgen, стр. 39.

³ Berg-und Hüttenm. Zeitung, 1878 г., стр. 329 и Dingl. Polyt. Journal, 201, 1871 г., стр. 52.

дать вещам характер инкрустированных, причем ниэлло зачерняет или рисунок по светлому фону, или наоборот.

Этот вид украшений серебряных вещей, повидимому, был изобретен в Египте задолго до н. э., затем был в большой моде на Востоке и занесен из Византии в Италию около VII века н. э.

Так называемое *оксидированное* серебро (*argent oxidé*), или *серебряная чернь*, также имеет черноватую окраску с черносиним или коричневым оттенками, которые получаются на вещах искусственно, посредством образования слоя сернистого серебра.

V. Методы очистки серебряных изделий и монет

1. Общие указания

Чистка серебряных изделий и монет представляет значительно более трудную и сложную операцию, чем чистка золотых предметов; с особою осторожностью следует приступать к чистке монет, изменившихся от долгого нахождения в земле.

Вследствие неокисляемости серебра при обыкновенных атмосферных условиях очистка серебряных изделий и монет заключается главным образом в удалении с поверхности окислов других металлов, преимущественно медных соединений. Кроме того, нередко приходится производить удаление налетов хлористых и сернистых соединений серебра.

Поэтому прежде всего следует тщательно исследовать вещества, имеющиеся на поверхности предметов и монет, назначенных к очистке.

Образование медных окислов и солей узнается по их зеленоватому цвету; при растворении их в аммиаке жидкость получает густой темно-синий цвет.

Углекислые соли и известковые отложения растворяются с шипением в соляной кислоте.

Налеты рогового серебра отличаются своею мягкостью, они легко режутся ножом. Роговое серебро растворимо в аммиаке; при насыщении этого раствора азотной кислотой хлористое серебро осаждается в виде творожистого осадка.

Сернистое серебро легко растворяется в водном растворе серноватистокислого натрия в виде двойной серноватисто-натриево-серебряной соли.¹

Установив посредством этих реактивов характер образований и налетов, пользуются нижеизложенными способами для очистки предметов из серебра.

По методам действия на предметы способы очистки серебряных изделий разделяются на две группы: *электрохимические* и *химические*.

¹ О действиях этого реактива см. Скотт, ук. соч., стр. 35 сл.

К первой группе относятся способы Finkener'a и Krefting'a, Weissenberger'a и др., ко второй группе — применение различных реактивов, предложенных А. К. Марковым, Scott'ом, Rhousoroulos'ом и др.

2. Электрохимические способы

Электрохимические способы Finkener'a и Krefting'a, применяемые для удаления образований хлористого серебра, а также наростов медных солей и окислов на серебряных вещах и монетах, сводятся к тем же операциям, которые были приведены при описании этих способов в приложении к железным и бронзовым предметам, поэтому эти способы мы описываем вкратце, отсылая за всеми деталями к предыдущим главам.

Способ Finkener'a

Предмет обвивается платиновой проволокой и помещается в ванну из 2% раствора цианистого калия. Предмет является катодом, а анодом служит платиновая пластинка. В качестве источника тока пользуются батареей аккумуляторов или элементов Meidinger'a.

Видоизменения способа Finkener'a

Вместо раствора цианистого калия Collin G. Fink¹ предложил пользоваться 2% раствором едкого натра.

Предмет подвешивается на мягкой медной проволоке и служит катодом. Аноды — из платины, железа или угольные.

Способ Krefting'a

Предмет или монета, предназначенные к очистке, обертываются в листовой цинк, чтобы последний соприкасался с возможно большей площадью предмета, и заливаются раствором едкой щелочи. А. К. Марков рекомендует в качестве электролита применять 30% раствор едкого натра в воде.

Прежде чем приступить к очистке по этим способам, предмет следует тщательно осмотреть и убедиться, имеется ли еще не тронутый разложением слой металлического серебра, так как если последний отсутствует, то восстановленное из солей серебро получается в мелко раздробленном состоянии, связь между его частицами ослабевает, и предметы становятся рыхлыми; например, при чистке щеткой монет, обработанных по этому способу, легко можно повредить *тип* монеты, т. е. изображения и надписи; в таких случаях после чистки монета получает еще худший вид, и на ней не видно даже того, что было до чистки.

При очистке серебряных предметов по способу Krefting'a восстановленная из солей и окислов медь иногда крепко пристаёт

¹ Corrosion of Antique Works of Art, Halted and Restored by Electrolysis, Brass-World, март 1926 г., стр. 89.

к поверхности предмета в виде кусков и налетов, придающих предмету безобразный вид. Для удаления этих скоплений предмет помещают в сосуд с разбавленной серной кислотой и подогревают.

Последняя операция представляет применяемый ювелирами и в монетном деле процесс так наз. отбеливания (*blanchiment*) серебряных изделий и монет. Для этой цели на Парижском монетном дворе пользуются раствором серной кислоты крепостью 6 и 7° Боме. В практике ювелирного и монетного дела для облегчения растворения меди с поверхности серебряных изделий или монет последние обычно подвергаются отжигу при температуре темно-красного каления с целью перевода металлической меди в окись меди, легче растворяющейся в серной кислоте. Вследствие деликатности последнего процесса производить его для серебряных изделий из раскопок не рекомендуется, так как предметы могут получить слишком новый вид; кроме того, если на предмете останется не восстановленный слой хлористого серебра, то вследствие легкоплавкости последнего предмет может быть безвозвратно погублен.

Для удаления налетов меди А. К. Марков¹ предложил опускать серебряные монеты в крепкую серную кислоту. Более безопасно пользоваться, однако, разбавленной серной кислотой при нагревании; в последнем случае, как показывает практика монетного дела, растворения серебра не наблюдается совершенно.

Для ускорения процесса растворения меди предмет следует время от времени вынимать из раствора, промывать под струей воды и протирать щеткой. Можно видеть, как после каждой такой очистки наслоения меди мало-по-малу уменьшаются и наконец совсем исчезают.

После этих операций необходима тщательная отмывка предметов от следов серной кислоты.

Обработка разбавленной серной кислотой и цинковой пылью

Scott, Weissenberger и др. с успехом применяли местную обработку *разбавленной* серной кислотой и цинковой пылью. Для этой цели на вату наносилась цинковая пыль, смачивалась разбавленной серной кислотой и накладывалась на нуждающиеся в обработке части предмета. Цинковую пыль нельзя оставлять на предмете без движения, так как она слипается в трудно удалимый твердый комок. Поэтому Scott и Weissenberger применяют *тщательное втирание* ее куском ваты (*зажатым в деревянные щипчики*), смоченной разбавленной серной кислотой.

Этот метод, по указанию Scott'a, оказался весьма ценным для удаления налетов хлористого серебра и пятен, образовавшихся под действием света и органических веществ. Вместо разбавленной серной кислоты Rathgen с успехом пользовался винной кислотой.

¹ В указанной выше статье, см. стр. I.

Образующиеся иногда при обработке красные пятна от восстановления меди легко удаляются нагреванием предметов в разбавленной серной кислоте, как было указано выше.

а) *Обработка раствором лимонной кислоты в соприкосновении с кусочками железа*, напр., железными гвоздями, также применялась для очистки серебряных монет. А. К. Марков рекомендует пользоваться для этой цели 20% раствором лимонной кислоты для удаления налетов фиолетового цвета. Кусочки железа приводят в соприкосновение с очищенным предметом и заливают раствором. После обработки он советует поместить предмет в раствор серной кислоты для предупреждения образования желтых налетов от действия воздуха.

б) *Обработка монет раствором хлористого аммония в соприкосновении с железными кружками*, описанная А. К. Марковым, представляет тот же метод, в котором лимонная кислота заменена раствором хлористого аммония (так наз. нашатыря).

Для очистки монет по этому методу из тонкого листа кровельного железа вырезают ножницами два кружка величиною с монеты, подлежащие очистке. Положив один кусок на дно фарфоровой чашки, кладут на него монету и покрывают вторым железным кружком. Затем в сосуд наливают насыщенный раствор хлористого аммония, чтобы он закрывал монету и железные кружки.

Рекомендуется от времени до времени вынимать монету, промывать ее под струей воды. Наросты мелко раздробленных металлов, иногда очень плотно пристававшие к монетам, удаляются заостренной деревянной палочкой.

Е. Krause¹ рекомендует следующий восстанавливающий состав: 10 ч. аммиака, 10 ч. уксусной кислоты (40%), 10 ч. хлористого аммония и 70 ч. воды.

Метод Böttger'a²

Для чистки серебряных изделий, покрывшихся толстым слоем сернистого серебра, Böttger советует опускать их вместе с приложенной к ним цинковой пластинкой в кипящий насыщенный раствор борнокислого натра (буры) или в водный раствор едкого калия умеренной концентрации; в последнем случае метод Böttger'a превращается в уже описанный нами (см. стр. 109) способ Krefling'a.

Метод Гос. Эрмитажа

В Гос. Эрмитаже применяется в последнее время метод восстановления серебра муравьиной кислотой с аммонием в присутствии алюминия, с последующим прокаливанием предмета для сплавления губчатого восстановленного серебра и получения

¹ Zeitschrift f. Ethnol., Verhandl., 34, 1902 г., стр. 440.

² Фан-дер-Флаас, О сплаве золота и серебра, Горный журнал, 1889 г., т. III, стр. 350.

гладкой поверхности. Хотя видимые результаты этого метода кажутся хорошими, но лаборатория ИИТ еще не имеет возможности сообщить свое окончательное суждение относительно этого метода, так как металлографическая проверка строения восстановленного серебра еще не закончена. Результаты проверки будут своевременно напечатаны в «Проблемах истории докапиталистических обществ». По существу этот способ есть вариация одного из приемов Ал. Скотта.

3. Химические способы

Методы Scott'a¹

1. *Обработка муравьиной кислотой.* Серебряные предметы, покрытые коркой медных окислов и других медных соединений, по Scott'у, легко очищаются горячим водным раствором муравьиной кислоты крепостью в 5—20%.

Scott указывает, что посредством этого реактива легко удаляются окислы, хлорокиси и углекислые соединения меди, а серебро остается незатронутым. Чем горячее раствор муравьиной кислоты, тем безвреднее и сильнее действие последней.

Оно сводится к образованию легко растворимой в избытке муравьиной кислоты муравьинокислой меди, тогда как муравьинокислое серебро представляет весьма нестойкое соединение, разлагающееся при подогревании на металлическое серебро и муравьиную кислоту. Этот реактив, кроме того, удаляет окислы свинца, переводя последние в муравьинокислый свинец, легко растворимый в избытке муравьиной кислоты.

Черные налеты сернистого и полухлористого серебра муравьиная кислота не растворяет, но обычно после обработки они очень легко удаляются легким трением.

В тех случаях, когда обработка предметов кислым раствором нежелательна, Scott'ом применяется

2. *Обработка раствором аммиака и муравьинокислого аммония.* Для получения этого реактива в разбавленную муравьиную кислоту прибавляется аммиак до тех пор, пока жидкость не станет щелочной, обладая резким запахом аммиака.

Действие этого раствора не так сильно, как муравьиной кислоты. Кроме этих реактивов, Scott'ом применяется также

3. *Обработка раствором серноватистокислого натрия с небольшой добавкой серноватистокислой закиси меди и аммиака,* чтобы раствор получил приятный темно-синий цвет.

Небольшой избыток аммиака не вреден.

Иногда Scott обрабатывает серебряные предметы раствором сернистокислого аммония и аммиака, содержащего сернистокислую закись меди. Этот реактив лучше применять теплым.

¹ А. Скотт, ук. соч.

Давно известно, что водный раствор аммиака весьма полезен для чистки вещей из сплавов серебра с медью, но следует заметить, что при свободном доступе воздуха он разъедает металл. Поэтому Scott рекомендует прибавлять в аммиачный раствор, в качестве восстановителей, небольшие количества серноватистокислого натрия или аммония.

После употребления каждого из вышеперечисленных реактивов предметы должны быть совершенно промыты в обыкновенной воде, а затем в дистиллированной и тщательно высушены.

Очистка посредством названных реактивов, по опытам Scott'a, значительно облегчается при предварительном вымачивании в продолжение нескольких часов в подогретом растворе полуторно-угленатровой соли ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), известной в природе под названием трона, урао и др.

Способ Rhousopoulos'a ¹

Rhousopoulos применяет для очистки серебряных предметов водный раствор цианистого калия с последующим пропитыванием парафином.

Прочие способы очистки серебряных изделий

Тонкий слой хлористого серебра можно удалить обработкой аммиаком с помощью мягкой щетки. Для обработки ломких предметов, превращенных в хлористое серебро, Rathgen покрывает их цапоном, затем заливает слоем гипса в 2—3 мм толщины с обратной стороны и, по высушивании, пропитывает слоем даммаровой смолы. Подготовленный по этому методу предмет помещают в раствор винной кислоты и на лицевую сторону кладут мелкие зерна цинка для ведения восстановительного способа, описанного выше.

В этом случае серебро после обработки не имеет отражающей поверхности и похоже на так наз. оксидированное, так как восстановленное серебро получается в мелкораздробленном порошке. Затем предметы покрываются даммаровым лаком и так сохраняются.

Scott ² сообщает также об опытах дальнейшей обработки серебряных предметов после очистки восстановлением; тщательно высушенные предметы подверглись темнокрасному калению, причем порошкообразное серебро сплавлялось в сплошную массу. Обработанное таким образом серебро приобретает нежно-серый цвет и достаточную связность для дальнейшего обжига.

Как уже упоминалось выше, легкие налеты удаляются посредством обработки предмета 20% раствором цианистого калия;

¹ Museumskunde, 7, 1911 г., стр. 106.

² А. Скотт, ук. соч., стр. 35 сл.

более толстые слои обрабатываются цинковой пылью с разведенной серной кислотой.

Налеты сернистого серебра, образующиеся от действия сернистого водорода, всегда содержащегося в воздухе, удаляются механической очисткой с помощью отмученного мела,¹ порошка винного камня и т. п. Можно также пользоваться реактивами, растворяющими сернистое серебро: серноватистокислым калием, цианистым калием или минеральным хамелеоном.

4. Очистка серебряных монет

Удаление с монет фиолетовых или черно-лиловых налетов производится, по указанию А. К. Маркова, обработкой в 20% растворе лимонной кислоты (подробно см. стр. 111) или по способу Krefling'a, или обработкой в насыщенном растворе серноватистокислого натрия.

Способ Вульфа²

Когда вся монета покрыта густой сплошной коркой разных окислов, пользуются следующим методом. В серебряной чашке сплавляют 100 г едкого кали с 100 г углекислого натра. По расплавлении смесь следует тщательно размешать серебряной ложкой и опустить в расплавленную массу монету.

Способ восстановления в струе водорода

Очень рациональный способ очистки небольших предметов, покрытых слоем хлористого серебра. Предметы нагревают в струе водорода. Разумеется, водород должен быть свободен от следов сероводорода и других вредных примесей.

Обработка слипшихся монет

Случается, что монеты слипаются в комок вместе с землей, пропитавшейся медными солями. В этом случае комок оставляют на несколько дней в воде (предпочтительно дистиллированной), к которой прибавлено несколько капель серной кислоты; после этого обычно монеты можно отделить друг от друга.

Это бывает обычно с низкопробными серебряными монетами, поступающими из лежавших в земле кладов; такие монеты обыкновенно покрыты ярко-зеленым, часто порошкообразным налетом медных солей. Для очистки их А. К. Марков рекомендует пользоваться горячим 25% раствором серной кислоты. Если же налеты состоят из углекислой меди, то они относятся к числу наиболее безвредных образований и легче всего поддаются очистке кислотой.

¹ Надо остерегаться присутствия в меле песчинок, которые царапают серебро.

² Марков, ук. соч.

После обработки серной кислотой необходимо тщательное выщелачивание в воде, а затем в 10% растворе углекислого натрия (сода) для нейтрализации остатков кислоты. Затем монеты опять следует промыть в горячей воде и тщательно высушить.

Применяемый часто для этой цели нумизматами водный раствор аммиака (нашатырный спирт) А. К. Марков не рекомендует, так как при маленькой передержке монет в этом растворе получается неприятный белесоватый цвет, исправить который уже невозможно. Этот неестественный цвет и матовая поверхность получаются вследствие того, что аммиак, растворяя с поверхности соединения меди, не действует на металлическое серебро, которое остается на поверхности монет в виде тонкого слоя.

Обработка незначительно окислившихся монет

А. К. Марков рекомендует выварку этих монет в растворе винного камня (кремортартара), который, растворяя соли и окислы, не действует на металлическое серебро.

Хранение монет

Следует остерегаться хранить серебряные монеты в шкапах, затянутых изнутри отбеленным хлором полотном, так как на монете может образоваться налет хлористого серебра.

5. Чистка новейших серебряных предметов

Чистка новейших серебряных предметов производится протираанием щеткой достаточной мягкости с мыльной пеной. Для этой цели лучше всего применять хорошее ядровое мыло. Можно также пользоваться водой с несколькими каплями аммиака или отмученным мелом с применением чистой мягкой тряпки. После очистки предметы должны быть промыты в воде и тщательно высушены.

6. Удаление позолоты

Иногда представляется необходимым удалить позолоту, имеющуюся на серебряных монетах.

Для этого можно пользоваться двумя методами: химическим и электрохимическим. В первом случае золото удаляют растворением в царской водке; это представляет весьма деликатную операцию, так как процесс сводится к удалению позолоты без повреждения основного металла монеты — серебра, поэтому части монеты, на которых просвечивает серебро, должны быть предварительно закрыты асфальтом, а перед покрытием слоем асфальта монета должна быть очищена до блеска. Затем подогретую монету помещают в фарфоровую чашку с царской водкой и подогревают на песочной бане, но отнюдь не до кипения; при этом позолота медленно сходит. Как только на позолоченных местах начинают

появляться темные пятна образовавшегося хлористого серебра, монеты вынимают и промывают в воде. Для удаления образованного хлористого серебра монету затем на короткое время погружают в раствор аммиака. Остатки позолоты удаляются с помощью щетки.

В другом случае монета помещается в качестве анода в электролитическую ванну, катодом которой служит медная пластинка; электролит составляется из 7% раствора цианистого калия в дистиллированной воде. Также как и в первом случае, в ванне удаляется лишь часть позолоты; если бы удалить всю позолоту, то на выступающих местах основной металл монеты подвергся бы слишком сильному воздействию.

Вынув из ванны, монету промывают под струей воды и остатки позолоты удаляют щеткой.

VI. Очистка и сохранение свинцовых предметов

1. Сохранность свинцовых предметов

Древние свинцовые предметы, даже сохранявшиеся в идеальных условиях, всегда бывают покрыты более или менее толстым беловатым слоем основных углекислых солей, образовавшихся от окисления металла в окись свинца и одновременного перехода последней в углекислые соли под влиянием влаги и углекислоты воздуха.

В некоторых случаях свинцовые вещи покрыты этим слоем лишь с поверхности, в других же случаях эти превращения проникают в толщу предмета на более или менее значительную глубину.

Цвет слоя, покрывающего свинцовые предметы, варьирует от белых и серых до коричневых оттенков. Иногда этот слой бывает твердым и стойким, иногда же представляет рыхлый, легко рассыпающийся порошок; случается, что разрушение предмета не ограничивается образовавшимся слоем углекислых солей, а весь предмет постепенно превращается в рыхлую массу, т. е. происходит прогрессивное разрушение свинцовой вещи.

Наблюдались случаи, когда ничем нельзя было спасти захваченные разрушением предметы. Вообще же для предупреждения от дальнейшего разрушения свинцовые предметы должны быть подвергнуты особой обработке с целью удаления веществ, вызывающих разрушение и способствующих ему.

2. Свойства свинца

Свинец, металл синевато-серого цвета, весьма мягок, легко чертится ногтем, на бумаге оставляет серую черту. Удельный вес около 11,1; температура плавления около 327°C . В сухом воздухе свинец сохраняет свой блеск, а в обыкновенном скоро

тускнеет. Это потускнение происходит от окисления, которое ограничивается поверхностным слоем.

Находящийся на воздухе свинец скоро окисляется в окись свинца (PbO) желтого цвета; последняя в продаже называется *глёттом*.

Вообще же свинец относится к мало окисляющимся металлам вследствие быстрого образования на поверхности слоя основных углекислых солей, служащих предохранительной оболочкой.

Покрывающая свинцовые предметы основная углекислая соль $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ по своему химическому составу отвечает изготовляемым в технике так наз. свинцовым белилам; процесс ее образования на свинцовых предметах аналогичен так называемому голландскому способу получения свинцовых белил.

По Lunge,¹ свинец совершенно не разъедается растворами солей.

Углекислота участвует в разъедании свинца водою, образуя основной углекислый свинец и, по мнению некоторых исследователей, даже содействуя этому разъеданию.

Фосфорнокислые соли щелочных металлов предохраняют свинец от разъедания. Это происходит вследствие образования защитного слоя трудно растворимого фосфорнокислого свинца.

Некоторые масла способны давать со свинцом соли, напр., маслянокислый свинец. Присутствие таких масел на поверхности предметов способствует разрушению последних.

3. Болезни свинца

Как говорилось выше, прогрессивное разрушение свинцовых предметов обуславливается постепенным переходом металлического свинца в основные углекислые соли под действием углекислоты и влажности.

Присутствие органических кислот, жиров, масел и пр. ускоряет течение этих разрушительных процессов. Причинами разъедания свинцовых предметов, по Scott'y,² являются: 1) ручной пот, содержащий кислоты и другие органические вещества, способные образовать соли со свинцом, 2) некоторые неорганические летучие кислоты, например, выделяемые дубом, и 3) находящиеся на поверхности свинцовых предметов жиры и масла.

Уже давно было известно, что некоторые сорта дерева производят разъедающее действие на свинец. Так, например, дуб содержит летучие кислоты, способствующие разрушению свинцовых предметов; вследствие этого не рекомендуется хранение свинцовых музейных предметов в дубовых витринах. Витрины красного дерева считаются безопасными. Сосна также безвредна.

¹ Chem. Met. Engineering, 14 июля 1924 г. The Special Corrosion Number, стр. 74—75.

² Bull. 5. Brit. Museum.

Разрушительное действие жиров и масел объясняется способностью некоторых кислот, в них содержащихся, давать соли со свинцом. Так действует, например, масляная кислота, дающая маслянокислый свинец.

Маслянокислый свинец под действием углекислоты воздуха образует углекислый свинец и масляную кислоту, которая снова действует на неповрежденный металл, так что в некоторых случаях может произойти превращение всего металла предмета в углекислые соединения. Поэтому следует остерегаться дотрагиваться до свинцовых предметов голыми руками, так как пот содержит масляную кислоту.

4. Способы обработки свинцовых предметов

Предохранение предметов

Для предупреждения от разрушения свинцовых предметов с поверхности последних следует удалить все жиры, масла и органические вещества. Для этой цели Scott пользуется раствором едкого натра с прибавкой небольшого количества метилового спирта или раствором основного уксуснокислого свинца. Прогрев предметы в одном из этих растворов, их затем хорошо промывают. Кроме того, полезно еще прогреть предметы в разбавленном растворе уксуснокислого свинца (свинцового сахара), содержащем свободную уксусную кислоту, и снова хорошенько промыть.

Затем, по указанию Scott'a, предметы следует покрыть слоем целлулоидного лака, содержащего 5% целлулоида, растворенного в равных частях ацетона и этил-ацетата.

Для сохранения свинцовых медалей G. Ceresole¹ дает следующий метод.

Если свинцовый предмет покрыт лаком, то предварительно он удаляется нагреванием предмета в смеси из 3 частей скипидара, 1 части бензина и 1 части спирта на водяной бане.

Следует соблюдать большую осторожность, так как эта смесь легко воспламеняется. Затем предмет помещают в 10% раствор уксусной кислоты и протирают мягкой щеткой, потом промывают в 5% растворе аммиака и кладут после промывки в крепкий спирт. Затем осторожно сушат над спиртовой горелкой и покрывают парафином. Для предохранения свинцовых предметов от действия влаги рекомендуется сохранять их под герметически закрытым стеклянным колпаком. Небольшие предметы можно сохранять также в футляре Petri (Petri Kapsel), состоящем из двух входящих одна в другую кристаллизационных чашек; промежуток между внутренней стенкой большей чашки и наружной меньшей заполняется нагретою до 60—70° С смесью из 95 частей парафина и 5 частей канадского бальзама. Для удаления с поверхности свинцовых солей и окислов пользуются также электрохимиче-

¹ Rev. Ital. Numismat., 16, 1905 г., стр. 91.

скими способами. Следует отметить, что удачные результаты могут быть получены лишь в случае незначительных разрушений, иначе никакая обработка не может спасти предмет, и остается предоставить его собственной судьбе, сохраняя под герметическим стеклянным колпаком.

Вообще к вопросу об очистке свинцовых предметов от белого налета следует подходить с большою осторожностью, в особенности если поверхность их покрыта тонким орнаментом, так как после чистки обычно поверхность свинца бывает настолько сильно изъязвлена, что детали рисунка могут быть искажены, тогда как незначительный налет свинцовых солей обычно позволяет различать их. Нередко детали орнамента явно выступают даже тогда, когда разрушение зашло так далеко, что слой свинцовых солей начинает осыпаться. В одном из таких случаев Scott¹ прибег к следующему способу закрепления поверхности. После осторожной просушки при 100° на паровой печи свинцовый предмет (медаль) был опущен в вакууме в раствор даммаровой смолы в бензоле. После этого медаль была осушена на воздухе на пропускной бумаге, причем поверхность ее оказалась совершенно закрепленной и не обнаруживала неприятного лакового блеска.

Электрохимические способы

Обработка уксусной кислотой с цинковой пылью применяется Scott'ом для удаления с поверхности предмета твердых образований. Эти последние восстанавливаются водородом в пористую массу металлического свинца, легко удаляемую щеткой, после чего предмет должен быть тщательно промыт и высушен.

Способы Finkener'a и Krefting'a

Способы Finkener'a и Krefting'a уже описанные нами,² могут быть также применены для лечения свинцовых предметов.

С помощью электрохимических способов свинец восстанавливается из его соединений до металлического состояния. Однако восстановленный свинец получается в виде губкообразной массы большего объема; удельный вес металлического свинца около 11,1, тогда как удельный вес основных углекислых солей свинца около 6. Поэтому имевшиеся на предметах изображения, знаки, цифры и пр. после обработки распухают и становятся трудно различимыми. Вследствие этого можно рекомендовать предварительно произвести определение удельного веса предмета и, если он окажется много ниже 11,1, не прибегать к этим способам очистки.

¹ Ал. Скотт, ук. соч., стр. 39 сл.

² См. выше.

Способ Rathgen'a

Rathgen ¹ обрабатывает свинцовые предметы следующим образом. Сначала с предмета удаляют жир с помощью спирта. Затем производят восстановление зерненым цинком и 2% раствором азотной кислоты, потом следует промывка в дистиллированной воде, затем в дистиллированной воде с добавкой небольшого количества едкого натрия и опять промывка в дистиллированной воде. Наконец предмет кладут в спирт. Затем он высушивается в сушильном шкафу при 50° С и горячий покрывается воском посредством замши или мягкой щетки. Парафин, целлюлозный лак и смоляные растворы оказались совершенно непригодными. Твердые щетки вследствие мягкости свинца также непригодны.

¹ Rathgen, Die Konservierung von Alterthumsfunden, II—III, Berlin, 1924 г., стр. 108.

ИЗВЕСТИЯ
ГОСУДАРСТВЕННОЙ АКАДЕМИИ
ИСТОРИИ МАТЕРИАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ
ИМЕНИ Н. Я. МАРРА

Выпуск 130

ОПЕЧАТКИ

<i>Страница</i>	<i>Строка</i>	<i>Напечатано</i>	<i>Следует</i>
7	3 снизу	В. П. Данилевский	В. В. Данилевский
7	3 „	В. Н. Тихонов	Н. П. Тихонов
39	8 сверху	103°	1083°
72	3 строка снизу	п	и

Известия ГАИМК, вып. 130.