

## ЗА КОНСЕРВАЦИЯТА НА СЪДОВЕ, ПОКРИТИ С КАЛАЙ

ИВАН ЧОКОЕВ

Известно е, че калаят, намиращ днес широко приложение като легиращ елемент в много сплави, предназначени за машиностроенето и електротехниката, е използван от човечеството още през IV хил. пр. Хр.<sup>1</sup> Открит остава обаче въпросът за металургията на калая по онова време, тъй като метален калай не е бил използван тогава, а по същество е бил нужен за получаването на бронз. Остава да се предполага, че тази сплав се е получавала чрез стапяне в определени пропорции на мед и руди, съдържащи калай.<sup>2</sup> Все пак относително простият начин на получаване на калая от съответните минерали /обикновено каситерит  $\text{SnO}_2$ / е направил възможно добива на чист метал, който вече през I хилядолетие пр. Хр. намира широко приложение в металообработката. В Четвъртата книга на Мойсей калаят се споменава под названието *bedil*, като предмет на военна плячка, а в древноиндийските Веди той е известен под името *traru*. Гърците /Омир/ са го наричали *κασσιτεροζ*, но все пак не е ясно дали под това название не са разбирали и олово, тъй като по онова време не са различавали строго калая от оловото.<sup>3</sup>

Поради ниската си точка на топене / $231,9^\circ\text{C}$ / калаят се е използвал за получаване на нискотопими припои, нужни за припояване на отделните части на бронзовите съдове. Освен това лесното окисляване на медните и бронзови съдове, необходими за приготвяне на храни, а и голямата устойчивост на калая при нормални условия са довели доста рано до използването му като защитно покритие.

Днес у нас нерядко се откриват антични бронзови съдове с остатъци по повърхността от фини слоеве калай. Тези екземпляри безспорно са дело на много добри гръцки майстори и се датират в общи линии от V в. пр. Хр. насетне. Следите от калай не само по съдовете, но и по други бронзови предмети подсказват, че покриването с този метал е имало не само обикновено практическо значение, но е целяло и определен зрителен ефект, приближаващ калайдисаните вещи до сребърните.

Такива съдове са използвани по нашите земи и през следващите столетия, но масовото им навлизане в българския бит става през XVIII-XIX в. Самата им употреба продължава до първите десетилетия на XX в., когато започва широкото разпространение на

порцеланови и емайлирани метални изделия. От него време са останали богати колекции от различни по форма и предназначение покалаени съдове, които днес съставляват една голяма част от етнографските фондове на нашите музеи.

Отдавна се е наложило мнението, че разрушаването на калая се дължи на алотропното му преминаване от  $\beta$ - в  $\alpha$ - кристална модификация. При това явление, известно като "калаена чума", металът се превръща в сив прах. На практика този процес твърде рядко протича, тъй като освен ниските температури и необходимостта от зародишни центрове от кристали на  $\alpha$ -модификацията, определени примеси от някои метали като бисмут, антимон, олово забавят и дори спират превръщането.<sup>4</sup>

Всъщност разрушаването на калая се дължи на ред други причини. По принцип металният калай притежава сравнително висока корозионна устойчивост в различни химически активни среди. Ако въздухът е сух, окисляването на калая до калаен окис  $/\text{SnO}/$  и калаен двуокис  $/\text{SnO}_2/$  протича много бавно и металната повърхност дълго време остава блестяща. Калаят не потъмнява в присъствието на сероводород, серен двуокис и нискоконцентрирани киселини, в т.ч. и ред органични киселини. Повишаването на относителната влажност предизвиква отначало пожълтяване на метала, а по-късно по повърхността му се появяват и сиви корозионни продукти. Хигроскопичният прах ускорява този процес.<sup>5</sup>

Проведените от колектив научни сътрудници при Института по неорганична химия към АН на бившата Латвийска ССР изследвания на фазовия и химически състав на корозионните продукти и на самия метал на редица старинни калаени предмети  $/$ най-вече църковни от Рундалския дворец музей $/$  не са показали наличие на преход от  $\beta$ -в  $\alpha$ -модификация, в нито една проба не е бил открит  $\alpha$ -калай. В продуктите от процеса на разрушаването са били открити 4 кристални фази:  $\text{SnO}$ ,  $\beta$ -калаена киселина ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{PbCO}_3$  и остатъци от непрореагирал  $\beta$ -калай.<sup>6</sup>

Калаеният окис  $/\text{SnO}/$  е черен или червенокафяв на цвят, а чистият калаен двуокис  $/\text{SnO}_2/$  е бял. Като цяло старите калайдисани съдове изглеждат тъмносиви, на места с черни петна. Трябва да се добави, че тъй като в голяма част от тях се е приготвяла храна, днес те изглеждат твърде захабени от осмолените остатъци на органични продукти, а доста често по външната си повърхност поради продължителното им излагане на открит огън  $/$ в огнище $/$  имат дебел, здраво прилепнал към медната ламарина, приличащ на глазура слой сажди.

Освен това в участъците, където калаеното покритие липсва или е силно протрито, показващата се мед вследствие на окислението е придобила тъмнокафяв цвят, а често е покрита и със синьозелени основни карбонати. При по-стари калайдисани съдове целият покривен слой зеленее.

Обикновено разтворите, използвани за почистване на калаени предмети, съдържат солна киселина или пък нейни продукти. Освен това с тези състави се третират предмети, имащи тънки корозионни слоеве, а в случай на по-дебели наслаги се препоръчва обработка в разтвори на разрежена солна киселина /1:2 или 1:1/.<sup>7</sup> Калайдисаните съдове са медни или от медни сплави, а хлорните йони предизвикват корозията на медта.<sup>8</sup> Така че, ако горните разтвори бъдат приложени за почистването на такива съдове, допълнително ще се наложи отстраняването на хлоридите чрез дълготрайни процедури, които предвид големината на предметите са много трудно осъществими.<sup>9</sup>

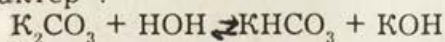
За почистването на изцяло калаените предмети като блюда, кани, монети и медали Плендърлейт препоръчва електрохимична редуция в студен разтвор на натриева основа /10%/ с добавка на цинк или магнезий на прах, а също и електролиза в 5% разтвор на натриева основа с постоянен ток /12V/.<sup>10</sup>

По този начин могат сравнително лесно да бъдат почистени по-малките покалаени предмети като чинии например, но третирането на по-големи и по-сложни по форма съдове /тави, медници и др./ определено е свързано с труднопреодолими технически затруднения, като покриване на обработените предмети с редуциращия метал, нужда от използване на промишлени високоамперажни токоизправители, ефекта на екраниране при електролизните процеси и др.

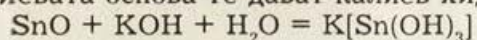
В търсене на метод, с който успешно да се избегнат тези, а и по-горе цитираните неудобства, ние се обърнахме към традиционния за българския бит начин за почистване на калайдисаните съдове. В миналото голям съд /котел, харания/ се е напълвал с вода и в нея се е насипвала дървесна пепел в съотношение 1 кг за 10 л вода. Съдовете, които е трябвало да се почистят, са били поставяни в разтвора, нагриван на огън. След завирание предметите са били изваждани и изтърквани с парцал.<sup>11</sup>

Всъщност активната, почистваща съставка на пепелта в този процес се явява калиевият карбонат - поташът, чието съдържание в пепелта от дървесните видове варира в границите на 20-30%, т.е. концентрацията на калиевия карбонат в работния разтвор е между 2,5-3%.

Известно е, че при хидролиза на сол на слаба киселина и силна основа, в случая  $K_2CO_3$ , водният разтвор придобива основен характер<sup>12</sup>:



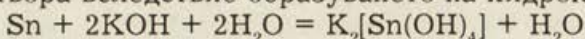
От своя страна каленият окис и каленият хидроокис са амфотерни и взаимодействат както с киселини, така и с основи. В случая с калиевата основа те дават калиев хидроксоанит<sup>13</sup>:



$\beta$ -калаената киселина / $SnO_2 \cdot nH_2O$ / е химически силно инертна и не взаимодейства с алкални разтвори.<sup>14</sup> Но цветът и е бял, а в

тънък филм по-точно белезникав и придава на калайдисаните съдове един леко сив, по-старинен цвят.

Съдовете, определени за почистване, поставяхме в голяма вана /6/6/6 дм/ от неръждаема стомана, с мощни нагреватели, съдържаща 5% разтвор на калиев карбонат. За предпочитане е да се поддържа температурата на работния състав до около 70-80° С, тъй като при нагриване и най-вече кипене калаят преминава в разтвора вследствие образуването на хидроксостанити<sup>15</sup>:



Съдовете престояваха при посочената температура около 30 мин. Освен малко по-горе описаното действие на калиевата основа тя разтваря и осмолените органични продукти от повърхността на съдовете и разрушава "глазурата" от сажди и смолисти вещества. Почистването на корозиралите медни участъци, непокрити с калай, се дължи на разтварянето на основните медни карбонати в алкални разтвори вследствие образуването на комплекса  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]$ .<sup>16</sup>

След изваждане от разтвора съдовете се изтъркват с парче текстил и сода бикарбонат. В случай че в някои участъци корозионните наслаги трудно се отстраняват, може да се приложи електрохимична редукция. Върху упоритите петна се закрепва алуминиево фолио и предметът се потапя в работния разтвор на калиевия карбонат, като температурата му по време на процеса се поддържа 35-45°С /при по-ниски температури алуминиевото фолио реагира много слабо, а при по-високи се разтваря много бързо/.

Трябва да се каже, че ако съдовете се обработват в използван вече разтвор, по-малките участъци гола мед се покриват с калай. Този страничен ефект вероятно се дължи на обстоятелството, че станитите от работния разтвор при 70-100°С се диспропорционират до β-калай и калай /IV/.<sup>17</sup>

След изплакване с дестилирана вода и изсушаване съдовете се покриват с 4% разтвор на Паралоид В-72 в ксилол.

В заключение трябва да се каже, че този метод за почистване на калайдисани съдове се препоръчва само за етнографски предмети. Слоевете калай върху археологическите бронзови находки са твърде крехки и корозирали, а в голяма степен и напълно разрушени от корозията на медните сплави под калай. За тези предмети се препоръчва внимателно механично почистване и укрепване.<sup>18</sup>

#### БЕЛЕЖКИ

1. Витиня, А.Е., Г.В.Озолинъш, А.Я.Крумния, В.Р.Рубене, Г.К.Булия, В.Л.Белмане, Б.А.Пурин. Фазовый переход металлического олова при низких температурах и процессы разрушения на старинных оловянных изделиях, Известия Академии наук Латвийской ССР, 1988, 2/487/, с. 110

2. Джуа, М. История химии, Москва, 1975, с. 18

3. Реми, Г. Курс неорганической химии, т. I, Москва, 1972, с. 510

4. *Витиня, И.А.* и кол., цит. съч., с. 111
5. Коррозия. Справочник под ред. на Л.Л.Шрейер, Москва, 1981, с. 156-162
6. *Витиня, И.А.* и кол., цит. съч., с. 112-113, табл. 1,2
7. *Hucke, J. Bleck R.D.* Chemikalien und Rezerte. Restaurierung und Museumtechnik, Weimar, 1981, s. 96; И.А.Витиня и кол., цит. съч., с. 114
8. Подробно за корозията на медта и сплавите и вж. Х. Плендърлейт. Консервация и реставрация на старинни предмети и художествени творби. С., 1971, с. 205-207; В. Инкова. Рецидивна корозия на археологически предмети от мед и сплавите и, МПК, 1975, 1-2, с. 44-57
9. За отстраняването на хлоридите вж. В. Инкова. Методи и средства за борба с рецидивното корозионно разрушаване на археологически предмети от мед и сплавите и, МПК, 1975, 4, с.32-43
10. *Плендърлейт, Х.*, цит. съч., с. 233
11. За важните подробности от традиционния начин за почистване на калайдисани съдове дължа благодарност на г-н В. Чанев, уредник в отдел Етнография при ИМ - В. Търново.
12. *Некрасов, Б.В.* Основы общей химии, т. 1, Москва, 1973, с. 196
13. *Ахметов, Н.С.*, Общая и неорганическая химия, Москва, 1981, с. 430
14. По химическа активност  $\beta$ -калаената киселина наподобява  $\text{SnO}_2$ , който взаимодейства само с алкални основи, и то при стапяне. Вж. *Н.С.Ахметов*, цит. съч., с. 427
15. *Реми, Г.*, цит. съч., с. 512; *Н.С. Ахметов*, цит. съч., с. 424
16. *Некрасов, Б.В.*, цит. съч., т.2, с. 273. Освен това тези разтвори след взаимодействието с  $\text{SnO}$  съдържат станити и се явяват силни редуктори. За последното вж. *Ф. Котън, Дж. Уилкинсън.* Съвременна неорганична химия, т. 1, С., 1977, с. 415
17. Пак там
18. *Плендърлейт, Х.*, цит. съч., с. 232-233

ON THE CONSERVATION OF COPPER UTENSILS COATED  
WITH TIN

/summary/

Iv. Chokoev

The paper surveys the conservation of ethnographic matter coated with tin. The traditional practice for cleaning such utensils is a solution of wood ash, containing 5%  $K_2CO_3$ . The utensils are kept for about 30 minutes at 70° - 80° C, afterwards they are rubbed manually. The worst stains could be removed by reduction: an aluminium folio sheet is placed on the inside of the utensils, and the same working solution is heated up to 35° - 45° C. An attempt was made at highlighting of the clemism of the on-going processes.