

Стекло «золотой рубин» - нанотехнологии в стеклоделении

(популярный очерк для школьников)



А.А. ДРОЗДОВ, М.Н. АНДРЕЕВ

Москва, 2018

«Золотым рубином» называют стекло, окрашенное наночастицами золота в различные оттенки розового, красного, малинового и пурпурного цветов (Рис. 1).



Рис. 1. Стекло «золотой рубин»

Такое стекло получают, вводя в шихту соединения золота. Обычно используют золотохлористоводородную кислоту, полученную растворением золотой фольги в царской водке, или кассиев пурпур – коллоидное золото, находящееся на поверхности микрочастиц диоксида олова. Сваренный в печи при высокой температуре, «рубин» бесцветный или бледно-желтый.

Свойственную ему яркую окраску он приобретает при вторичной термообработке. Этот процесс технологи называют наведением окраски или «наводкой». В процессе наводки ионы золота, присутствующие в стекле, восстанавливаются, а образующиеся атомы объединяются в наночастицы (Рис. 2).

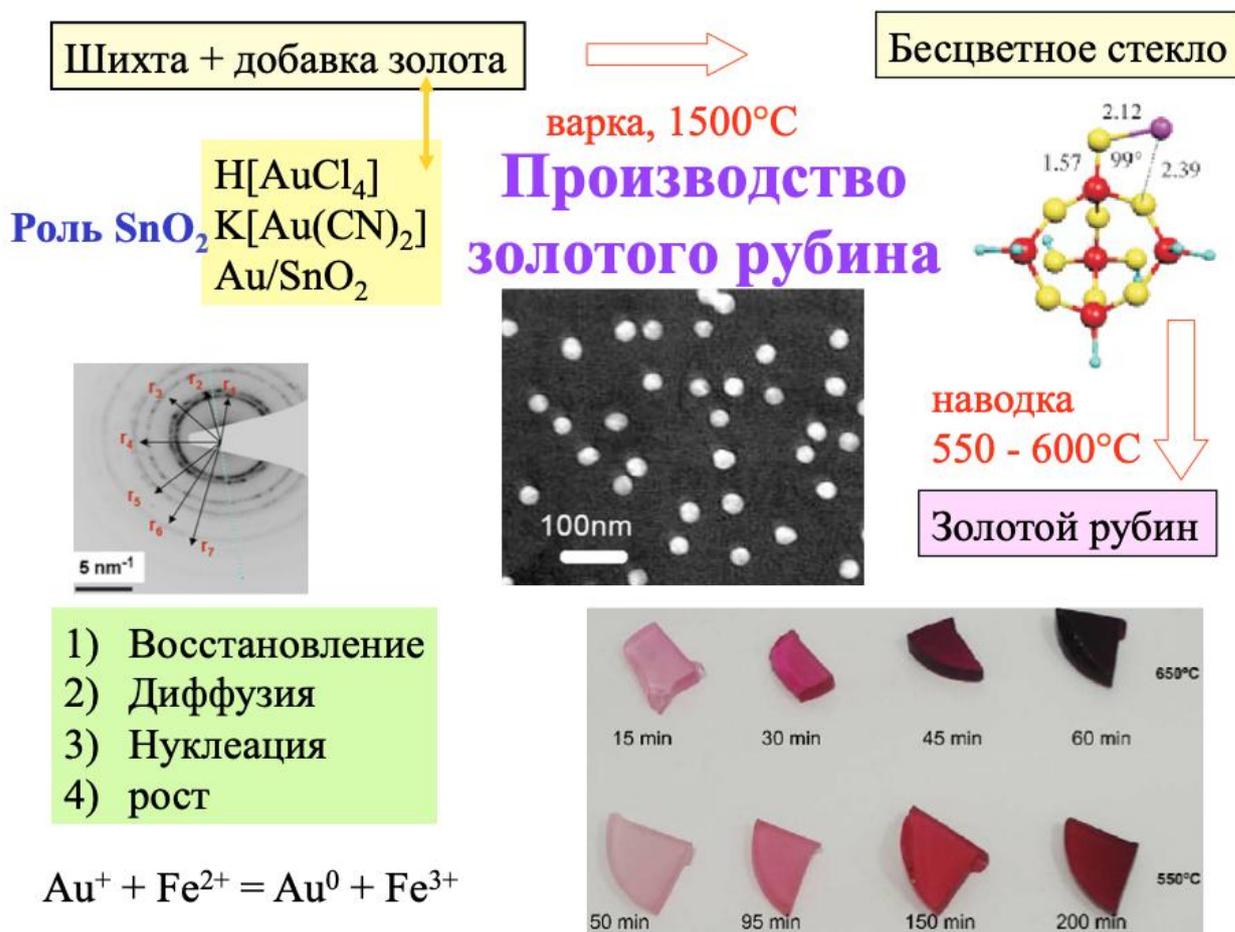


Рис. 2. Процесс производства стекла «золотой рубин»

В роли восстановителя выступают ионы металлов, прежде всего – железа, присутствующие в стекле. Чем выше температура вторичной термообработки и чем больше ее время, тем быстрее появляется окраска. При слишком высокой температуре наночастицы исчезают, то есть процесс идет в обратном направлении. Окислителем в этом случае выступает кислород воздуха.

Окраска стекла «золотой рубин» вызвана плазмонным резонансом. Поверхностный плазмонный резонанс (SPR) – это когерентное возбуждение

всех свободных электронов в пределах зоны проводимости. Электрическое поле падающего света индуцирует поляризацию свободных электронов, возмущение плотности заряда создает электрическое поле, которое вызывает ток, стремящийся восстановить электронейтральность. Из-за инертности носители "проскакивают" положение равновесия, что и приводит к коллективным колебаниям. Для частиц размером в несколько нм возбуждение SPR происходит с помощью видимого света. Для возбуждения объемного плазмонного резонанса требуется гораздо большая энергия света, $E = 6 - 9 \text{ эВ}$.

Свободные электроны под действием света начинают колебаться, создавая поверхностные электромагнитные (ЭМ) волны – плазмоны. Они генерируют ЭМ излучение, которое выделяется. Плазмонная частота зависит от формы и размера кластера. В отличие от наночастиц, в куске металла частота ЭМ излучения много больше плазмонной частоты.

Обобщим процессы, происходящие при взаимодействии электромагнитного излучения с наночастицей металла:

1. Если на металлическую наносферу падает ЭМ волна с $\omega \cong \omega_{SP}$, то происходит *возбуждение плазмонов* на поверхности сферы.
2. Возбужденные поверхностные плазмоны, обладающие переменным дипольным моментом, в свою очередь *излучают электромагнитную волну*.
3. Поскольку колебания заряда, связанные с поверхностным плазмоном, затухают с превращением энергии колебаний в тепло, имеет место также *поглощение* энергии электромагнитной волны.

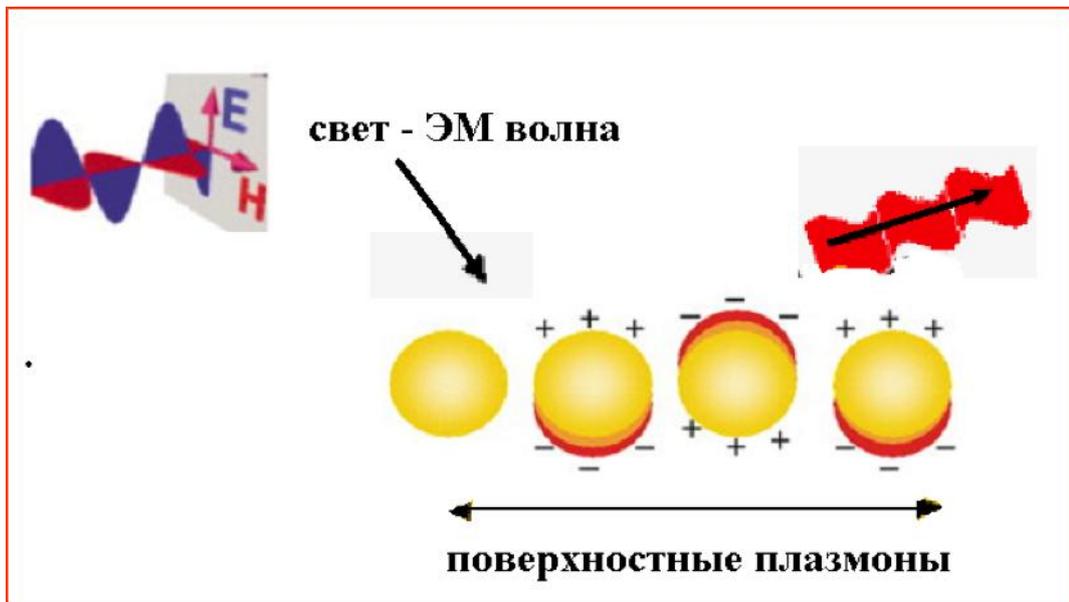


Рис. 3. Поверхностный плазмонный резонанс

На рис. 4 представлен спектр поглощения сферических наночастиц золота в стекле «золотой рубин». Узкая полоса – это и есть плазмонный резонанс. Благодаря нему наночастицы поглощают в зеленой области, и мы видим красный цвет. В рубиновом стекле содержатся частицы размером 5 – 60 нм. Добавка SnO_2 уменьшает размер наночастиц золота, что сдвигает полосу поглощения влево, в сторону низких длин волн. Окраска становится более красной. Оксид олова еще и ускоряет образование наночастиц золота, способствует нуклеации.

Наночастицы золота в стекле поглощают зеленый цвет, поэтому мы видим красный. Частицы размером 200 – 500 нм уже, в основном, отражают и рассеивают свет. Такие стекла имеют опалесценцию. Золотой рубин в проходящем свете светло-синеватый, а в отраженном – желто-коричневый.

Сферические наночастицы ЗОЛОТА

Размер, нм	окраска
< 5	нет окраски
5 - 10	розовая
10 - 20	красно-фиолетовая
20 - 50	пурпурная
> 70	бурая, глушенная

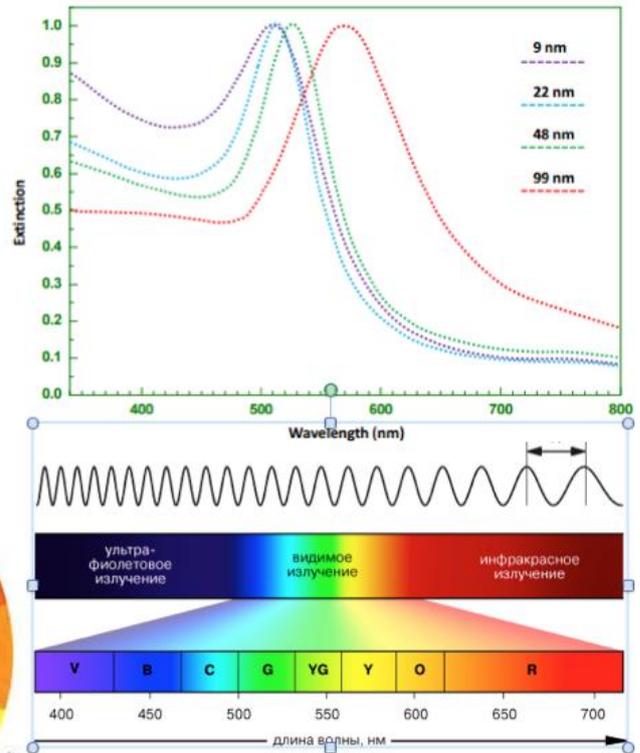


Рис. 4. Электронный спектр стекла «золотой рубин»

На форму полосы плазмонного резонанса влияет не только форма наночастиц, но и их размер (рис. 5).

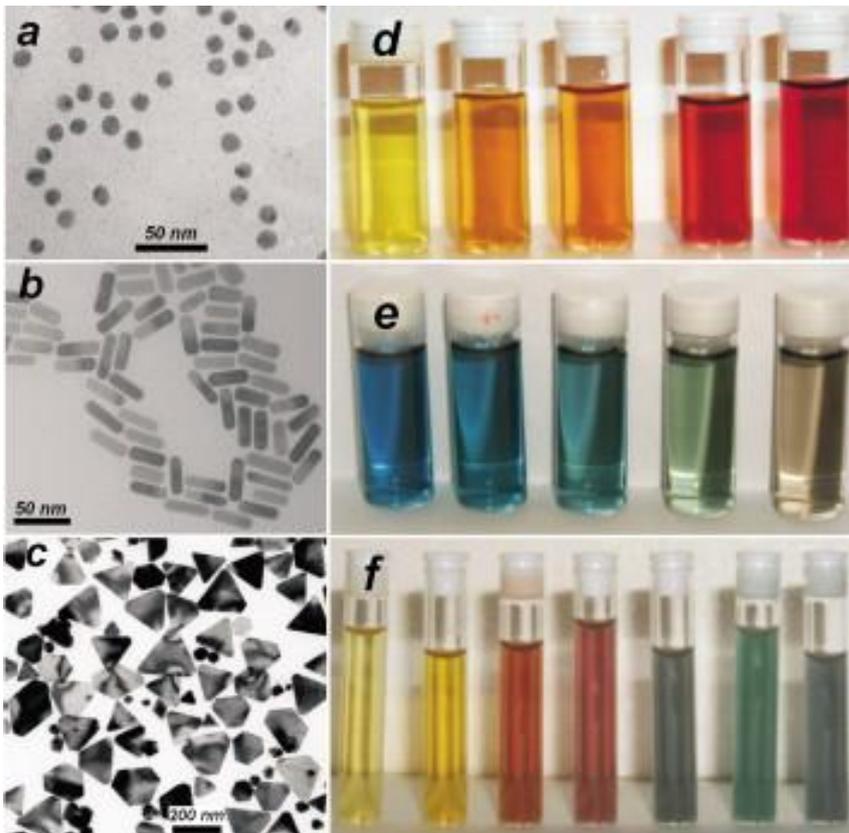


Рис. 5. Окраска растворов наночастиц золота в зависимости от их формы

В стеклах, как правило, встречаются наночастицы золота в форме сферы (Рис. 6).

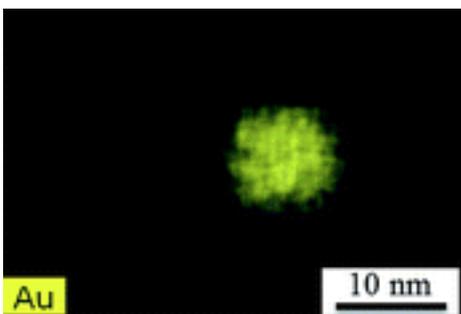


Рис. 6. Наночастица золота в стекле

Образцы стекла, содержащего наночастицы благородных металлов, известны с поздней античности. Обособленную группу составляют изделия из глушеного стекла с дихроизмом, самым известным из которых является кубок Ликурга (рис. 7). В настоящее время кубок экспонируется в Британском музее. Это колоколовидный сосуд на ножке (она не

сохранилась), украшенный горельефным фризом, выполненным в технике глубокой гравировки. Край горла закрыт серебряным ободом с рельефным орнаментом конца XVIII века. В это же время выполнена и полая серебряная ножка с круглым основанием. Внутри нее сохранился фрагмент первоначальной ножки, небольшая часть которого была использована для анализа. На внешней стороне чаши в виде горельефа изображена сцена гибели царя Ликурга, который отказывался почитать Диониса.



Рис. 7. Кубок Ликурга в проходящем и отраженном свете

Кубок, по-видимому, создан в четвертом веке нашей эры, и по мнению авторов публикации, связан с александрийской культурой этого времени с ее интересом к благородным металлам, амальгамации и имитациям драгоценных камней. Стекло, из которого выполнен кубок, принадлежит к характерному для римского времени натрий-кальциевому типу, причем содержание SiO_2 находится в верхнем пределе для стекол того времени (табл. 1). Методом просвечивающей электронной микроскопии в стекле найдены

кристаллы NaCl размером от 15 до 100 нм, а также рентгеноаморфные частицы фосфатно-кальциевого стекла вытянутой формы, длиной около 200 нм, предположительно выступающие в роли глушителя. Стекло (рис. 8) содержит 40 ppm Au и 300 ppm Ag, что соответствует мольному отношению 1 : 7,5. Красную окраску стеклу придают металлические наночастицы сплава средним диаметром 70 нм (от 50 до 100 нм), состоящие из золота (31% ат), серебра (66,5% ат) и меди (2,5% ат).

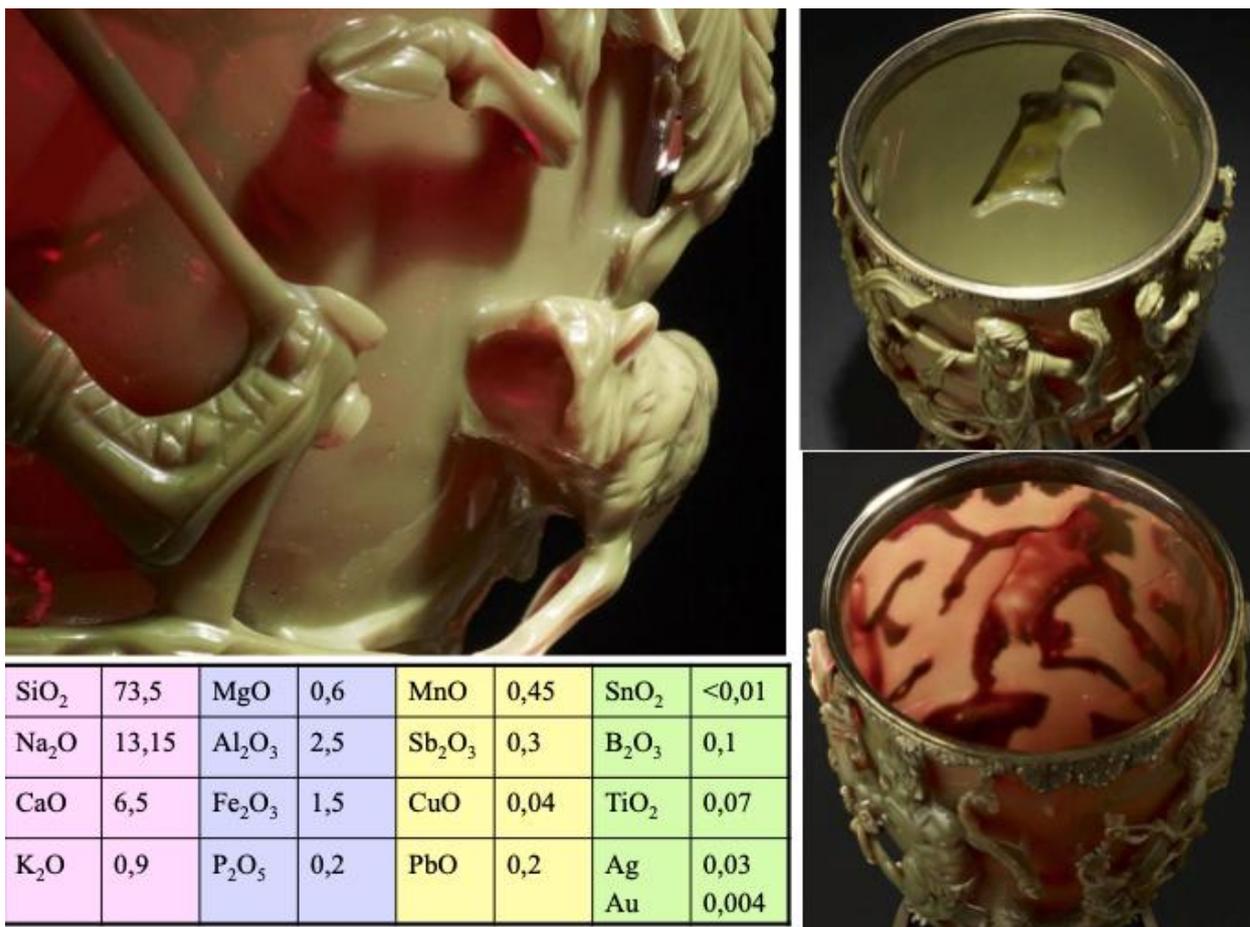


Рис. 8. Состав стекла кубка Ликурга

Интересно, что в наночастицах наблюдается иное отношение Au : Ag = 3 : 7 [1]. Это означает, что примерно 2/3 серебра находится не в составе наночастиц, а в стеклофазе. Частицы равномерно распределены в стекле на расстоянии, в 50 раз превышающем их диаметр. До наших дней дошло очень мало рубиновых стекол с эффектом дихроизма (рис. 9). В Британском музее хранится фрагмент диатреты, содержащей 13 ppm Au и 2270 ppm Ag, то есть

значительно более богатый серебром, чем кубок Ликурга. Известно еще несколько фрагментов сосудов [2, 3]. Изготовление этой группы стекол с дихроизмом интуитивно хочется связать с Александрией, в которой практическая алхимия достигла высокого уровня развития.



Рис. 9. Античные стекла с дихроизмом. Слева – 5,6 x 6,7 см, Метрополитен музей (коричневая в проходящем свете, оливково-зеленая в отраженном), выщелачивание поверхности. Справа - 6,3 см x 14 см, Британский музей Ag 2270 ppm, Au 13 ppm, внизу - Фрагмент римской диатреты из Duluk Vaba Tepesi в отраженном (справа) и проходящем свете. Длина 6,5 см, ширина 9 см. Британский музей

Умение варить стекло, содержащее наночастицы золота и серебра, косвенно свидетельствует о знакомстве александрийских алхимиков с методами растворения благородных металлов в кислотах. Таким образом, методы получения азотной и соляной кислот, разработка которых

традиционно приписывается средневековой арабской науке, по-видимому, корнями уходят в александрийскую культуру эпохи поздней античности.

Римские позднеантичные и раннесредневековые мозаичные тессеры телесного цвета также содержат в своем составе золото, серебро и медь, присутствующие в виде наночастиц в матрице натрий-кальциевого стекла, глушеного кристаллами антимоната кальция CaSb_2O_7 микрометрового размера [4]. Такие составы типичны для римских мозаичных смальт вплоть до XII века (с XIII в в качестве глушителя стали использовать диоксид олова). Вводимый в шихту оксид сурьмы выступал не только как глушитель, но и в роли окислителя. Предполагается, что смальты готовили, смешивая прозрачный золотой рубин с глушеным белым стеклом. Глушеные смальтовые стекла содержат много (3 – 5%) оксида магния, происхождение которого неясно. В прозрачных стеклах его гораздо меньше. Содержание золота в смальтовых стеклах в среднем составляет 10 – 33 ppm, а серебра 20 – 70 ppm, хотя в отдельных образцах оно достигает 400 и даже 1000 ppm.

От средневековья не сохранилось ни изученных фрагментов золотого рубина, ни упоминаний о его производстве. О сохранении античного рецепта свидетельствуют упоминания о золотом рубине в итальянских рецептурных книгах XV – XVII вв. В книге тосканского стеклодела Антонио Нери, водившего дружбу с мастерами, покинувшими Венецию, со ссылкой на трактат Либавия упоминается рецепт прозрачного красного стекла, окрашенного золотом, растворенным в кислотах [5]. В главе 129 этой книги записано: «Я полагаю, что из красной тинктуры золота в жидкости или в масле и особенно с добавлением кристаллов можно достичь хороший красный цвет». Здесь жидкостью ученый называет азотную кислоту, называемую на Руси крепкой водкой, маслом – олеум, а кристаллы – это нашатырь (хлорид аммония). Однако окраску стекла, вслед за своим предшественником Либавием, он объясняет родством рубинов и золота, которые часто встречаются вместе, и, по мнению ученого, способны превращаться друг в друга.

Венецианский рецепт, известный нам по записям Иоанна Дардуино, включал в состав шихты киноварь, оксид мышьяка и большое количество селитры [6]. Золото предварительно растворяли в кислотах. Возможно, к этому рецепту восходит производство рубинового стекла во Франции, организованное выходцем из Алтаре Бернардо Перротто (Бернар Перро). В 1668 г он получил привилегию от Людовика XIV на производство рубинового стекла. В этом документе за Перро закрепляется исключительное право «окрашивать стекло в прозрачный красный цвет во всем объеме» и отмечается, что «это изобретение использовалось в древности, но секрет его был утерян и не был до сего момента возрожден». Считается, что Перро получил рецепт рубина в 1668 г от алхимика Гало де Шастей (Jean Gallaup de Chastueil), используя свои связи с маркизой дю Плесси и графом Башимоном. О трудах этого алхимика мы ничего не знаем. Перро получает рецепт от маркизы в 1671 году, после чего рвет связи с Шастейем. Пользуется рецептом он неаккуратно, так как Шастей, Башимон и маркиза вскоре оказываются вовлеченными в дело об отравлении мышьяком. Рубин Перро представляет собой поташно-свинцовое стекло (13,9% K_2O , 22,4% PbO , 59,7% SiO_2) с заметными добавками мышьяка (23 – 284 ppm Au, 0,61 – 2,92% As) [7] (табл. 1). Он не содержит олова, окрашен в массу, прозрачен, используется в небольших предметах, в виде нитей для декора. По составу эти стекла восходят к венецианской традиции изготовления цветных глушеных в массе стекол (anime). Мастерская Перро в Алтаре просуществовала до 1740-х [8].

В XVII веке был разработан новый способ введения золота в шихту – «кассиев пурпур» [9, 10]. Традиция приписывает его врачу Андреасу Кассию, хотя на самом деле их было двое – отец и сын. Сын в 1685 г издал книгу “De Auro”, в которой привел рецепт, известный его отцу. Он заключался в растворении золота в царской водке с последующим выделением золота под действием смеси хлорного и хлористого олова. Образующийся фиолетовый осадок – «кассиев пурпур» – представляет собой наночастицы золота,

осажденные на диоксиде олова. Есть сведения, что касиев пурпур был известен еще до Кассия, а его изобретателем является немецкий химик и фармацевт Иоганн Рудольф Глаубер.



Рис. 10. Золотой рубин Перро

Шесть лет спустя привилегии Перро к окрашиванию стекла золотом обращается известный немецкий алхимик Иоганн Кункель (Рис. 11).



Рис. 11. Иоганн Кункель

Общие сведения о производстве этого стекла приведены им в книге “*Ars vitraria experimentalis*” (1679, рис. 12), однако она не содержит описания методики варки и наводки («После моих чрезвычайных стараний я могу себе льстить тем, что могу достигать более превосходного красного цвета и подражать рубину, но так как этот секрет стоил мне больших трудов, стараний и забот, то пусть никто не сочтет плохим, что я не делаю его сейчас достоянием всех» И. Кункель, *Ars vitraria*).

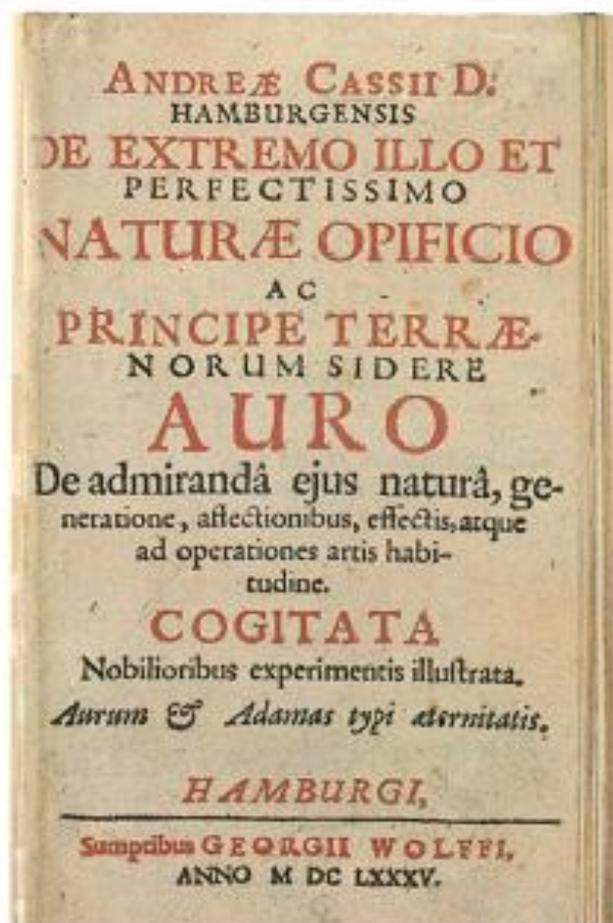


Рис.12. Иоганн Кункель. *Ars vitraria experimentalis*

В 1674 году курфюрстр бранденбургский Фридрих Вильгельм основывает новый завод в Древитце, около Потсдама. Туда в 1678 году был направлен Кункель. Спустя несколько лет предприятие переносят в Хакендамм около Потсдама (в 2005 году случайно нашли стекла на месте завода), а завод в Древитце был закрыт в 1688 году. Этот новый завод производил только хрустальное стекло по рецептам Кункеля, он стал известен как Хрустальный завод в Потсдаме. Там с 1684 г он наладил производство стекла золотой рубин. В качестве источника золота он использовал кассиев пурпур, называя его *precipitatio Solis cum Iove*. На Павлиньем острове (Pfaueninsel) на реке Хафель между Берлином и Потсдамом курфюрстр создал для Кункеля частную лабораторию, где ученый разрабатывал составы стекол. Небольшой фрагмент стекла, найденный на месте его лаборатории, был исследован [11]. В проходящем свете он ярко-

красный, а в отраженном имеет легкий зеленый оттенок. Кункель использовал типичные для этого времени поташные составы (K_2O 16,7%, Na_2O 2,3%, Al_2O_3 1,5%, CaO 1,0%) с низким содержанием свинца (1,51% PbO , табл. 1). В стекле содержится 161 ± 28 ppm Au в виде наночастиц размером 37,2 – 42,5 нм (средний 39,1 нм), имеющих форму ромбоэдра, кубоктаэдра, сферы. Стекло содержит железо (0,18% в пересчете на Fe_2O_3). Помимо наночастиц золота в стеклофазе присутствуют многочисленные частицы α - Fe_2O_3 размером от 15 до 370 нм, а также более мелкие частицы (<40 нм), которые, возможно, представляют собой магнетит Fe_3O_4 .



Рис. 13. “Золотой рубин” Кункеля. Графины каплевидной формы в металл оправе. На паре из музеев Кремля (справа) сохранились цепочки, которая придает им сходство с переносной флягой – сулеей. В описи Оружейной палаты называются Сулеи. Выс 33 см, сделаны на заводе в Потсдаме в 1680-1690-е гг.

Проведенные нами исследования стекол, одновременно содержащих 100 – 299 ppm Au и 1 – 2% Fe показали, что наночастицы оксида железа такого же размера, как в кункелевском рубине, возникают в процессе длительной вторичной термообработки стекла (примерно 20 ч). Состав кункелевского рубина сильно отличается от состава Перро, как по макро-, так и по микрокомпонентам. Так, в стекле Кункеля очень мало мышьяка (0,27% As_2O_3), зато содержится олово (524 ppm SnO_2). Мольное соотношение SnO_2 : Au в стекле соответствует составу кассиева пурпура, который на один моль атомов золота содержит от полутора до трех молей SnO_2 [12]. На предприятии Кункеля изготавливали различные предметы из стекла золотой рубин – кубки, стаканы, кувшины, фляги (сулеи). Стекло окрашено в массу, имеет кроваво-красный цвет. Недаром, Кункеля обвинили в том, что он добавляет в него кровь. Только курфюрст спас его от инквизиции. В Кабинете естественной истории немецкого Вальденбурга (Саксония) хранится несколько стаканов, происходящих с завода в Потсдаме. Один из них окрашен в необычный для кункелевского рубина розовый цвет. Однако по составу (SiO_2 69,5%; K_2O 19,4%, Na_2O 0,6%, Fe_2O_3 0,7%, PbO 0,5% [13]) он близок фрагменту из раскопок на месте лаборатории. В нем примерно такое же отношение олова к золоту (Au 0,13%, SnO_2 0,32%), но гораздо больше мышьяка (As_2O_3 4,6%). Примерно столько его и в других вальденбургских стаканах. Две сулеи, происходящие с завода в Потсдаме, хранятся в Оружейной палате. По-видимому, они были привезены в Россию еще при Петре I.

После смерти Фридриха Вильгельма в 1688 году Кункель покинул Германию, а производство рубинового стекла временно прекратилось. Из статьи, опубликованной в потсдамской газете (Potsdammische Quintessenz... (no. 13, January 28, 1741)) известно, что рецепт Кункеля возродил Эренфрид Кригер (Крюгер), который взял в аренду завод в Потсдаме в 1719 году. На этом заводе наладили производство кубков из рубинового стекла, украшенных гравировкой. В 1736 году из-за нехватки леса завод из Потсдама

перевели в Цехлин, где также продолжали выпуск рубинового стекла, окрашенного в массе. Рубиновое стекло этого времени имеет характерный кроваво-красный цвет, иногда с коричневатым оттенком, вызванным присутствием в стекле железа. Этот элемент в рубиновом стекле являлся «полезной» примесью, так как способствовал быстрому образованию наночастиц золота.



Рис. 14. Стекло «золотой рубин», изготовленное на заводе в Потсдаме



Рис. 15. Кружка, Потсдам, нач. XVIII в, гравировка Готтфрид Шпиллер

Еще Кункель указывал на утечку рецепта рубинового стекла с завода в Потсдаме. Это объясняет быстрое распространение этой технологии в соседних государствах.

Производство рубинового стекла в Баварии, по-видимому, восходит к рецептуре Кункеля [14]. Его выпускали мастерские во Фрайзере и Мюнхене

(с 1690 года), которые обслуживали двор баварского курфюрста Максимилиана II. Главным технологом (Christallmeister) здесь был Ганс Христоф Фидлер, управляющий стекольным заводом в Закупи (Рейхштадт) в Судетах [15]. В документах его имя упоминается с 1677 по 1698 гг. В 1685 – 1689 гг он совершил много поездок в соседние немецкие земли. Возможно, он побывал и на заводе в Потсдаме [14]. В 1690 г в числе своих заслуг Фидлер упоминает открытие им составов цветных стекол, в том числе и рубинового. Из Баварии производство рубина распространилось в Баден. Южно-германский рубин, как и рубин Кункеля, окрашен в массе, но цвет его более яркий. Аугсбургские ювелиры оформляли чаши и кубки из рубинового стекла в серебряные монтировки, придавая им изысканные формы.

Начало производства красного стекла в Северной Богемии в 1683 году также связывают с именем Фидлера, который в 1688-1689 г по приглашению последнего герцога Саксен-Лауэнбургского (Нижняя Саксония) Юлия-Франца (1641 – 1689) несколько раз посещает небольшую придворную фабрику Юлиустайль в Закупи (Рейхштадт, в Судетах) [14]. После смерти герцога его контакты с этим предприятием обрываются. В 1691 г Фидлер основывает фабрику в местечке Железна Руда (нем. Маркт-Эйзенштейн) в Шумавском лесу (в районе Вимперка, нем. Winterberg) на границе с Баварией. Здесь он работает до 1695 г, а затем возвращается в Мюнхен. В том же районе расположена и самая известная из южно-богемских фабрик – гута Хелмбашка (Янушек), которой управлял известнейший чешский технолог Михаэль Мюллер (1639 – 1709) [16]. Именно здесь в 1683 г он стал производить меловое стекло, а вскоре и золотой рубин. Создавая свой рецепт рубинового стекла, Мюллер, наверняка использовал опыт Фидлера, хотя свидетельств об их контактах не сохранилось.



Рис. 16. Богемия. Золотой рубин (Кубок с рубиновыми нитями, Богемский лес, конец 17 в, Кубок золотой рубин, Богемский лес, конец 17 в, Чаша – Богемия, ок 1700, на серебряном основании, гравирован орнамент, Британский музей, выс 6,3 см. Справа – стакан с рубиновыми нитями, гравирован герб и ветки с листьями Südböhmen, Helmbachhütte, ок. 1700. Выс. 12, 5 см)

Известно всего несколько предметов из массива рубинового стекла ярко-красного цвета, предположительно, изготовленных на гуте Хелмбашка. По-видимому, тот же Мюллер ввел декорирование ножек кубков рубиновыми нитями, а также золотыми блестками на венецианский манер. Производство рубинового стекла в Силезии (1700) было освоено Иоганном Христофом Прейслером в Шклярска-Поремба (Шрайберхау).

Рубиновое стекло в Богемии и Силезии варили в небольших количествах, поэтому его использовали, в основном, для вытягивания нитей,

которыми украшали ножки кубков. Техника декорирования нитями рубинового стекла широко распространится в первой половине XVIII века и будет принесена даже в Венецию.

Центрально-европейский рубин отличается от стекла Потсдама-Цехлина и Баварии более светлым оттенком. Его цвет ближе к стеклам Перро, высказывалось даже предположение [15] об их взаимосвязи. Однако эта гипотеза нам кажется несостоятельной из-за сильного различия в составах мелового богемского стекла и цветных свинцовых стекол Перро. Отсутствие данных о составах богемского рубинового стекла не позволяет проверить это.

Особый путь в производстве рубинового стекла выбрала Саксония, где над рецептом его производства работал знаменитый Беттгер. Он ставил эксперименты со стеклами на фабрике в пригороде Дрездена. Он конкурировал с Кункелем. Изделия из рубинового стекла здесь выполнены в технике нацвета, это отличает их от стекол Бранденбурга и Баварии. Примером может служить чайник из бесцветного стекла 1700 года с внешним нацветом рубинового стекла. Стеклянный сосуд получен свободным выдуванием, поэтому не имеет плоских поверхностей. Он облачен в серебряную монтировку, которая и служит ему основанием и ножкой. По форме он очень близок к беттгеровским фарфоровым чайникам. Нанесенная на тулове гравировка AR – Augustus Rex (Август Сильный) не оставляет сомнений в его саксонском происхождении. Аналогичные чайнику изделия, датированные 1713 – 1718 годы, хранятся в сокровищнице саксонских курфюрстов Grünes Gewölbe в Дрезденском дворце. Данных по составу саксонского рубинового стекла у нас нет.



Рис. 17. Рубиновое стекло Саксонии. Хумпен, выс. 17 см. Дрезден, Саксония. Изображен герб Августа Сильного, 1715 год, из Грюнес гевольбе. В центре – 1743, Саксония, Грюне гевельбе



Рис. 18. Южная Германия, двухслойное стекло с гравировкой. Сцена охоты на кабана. Нач 18 в, Грюнесгевельде



Рис. 19. Аптечная склянка. Гравировка сделана в Нюрнберге,. Ок 1700, рубиновое стекло, выдувание в форму. Выс 14 см. Корнинг



Рис. 20. Чаша. Южная Германия, серебро – 1708 – 1710, Грюнес гевельде

Особый вопрос – производство рубинового стекла в Венеции. Хотя золотой рубин упоминается в венецианском рецептурном сборнике XV века, ни одного предмета из этого стекла не сохранилось. В Стеклянном кабинете замка Розенбург в Дании хранятся два парадных кубка, вывезенные королем Фредериком IV из Венеции в 1709 году. Выполненные из бесцветного стекла и увитые стеклянными нитями, украшенные цветами на изящных ножках, они выглядят очень нарядно. В их декоре использовано стекло золотой рубин. Еще один фрагмент рубинового стекла того же времени происходит из раскопок в Мурано. В конце XVII века венецианские стеклоделы испытывали большие трудности с поставками зольной соды. Они искали новых поставщиков сырья, в том числе и к северу от Альп. Возможно, появление рубиновых стекол в Венеции, является импортом центрально-европейской технологии или уже готовых стержней из рубинового стекла.



Рис. 21. «Золотой рубин», Венеция



Рис. 22. Венецианский кубок из Розенборга, 1709

Встречающиеся в некоторых бокалах и кубках Измайловского и Ямбургского заводов рубиновые нити, несомненно, сделаны из стекла, привезенного из Европы иностранными мастерами.



Рис. 23. Рюмки с рубиновыми нитями, Измайловский завод, 1680-е

В России производство золотого рубина впервые организовал М.В. Ломоносов. Известно, что он умел изготавливать цветные стекла уже в 1751 году. Ломоносов замечает влияние отжига на цвет и прозрачность будущего стекла. В начале 1757 года он подает “Ведомость о состоянии Усть-Рудицкой фабрики”, в которой упоминает под номером 9 стекло, окрашенное золотом. Хотя в описи, составленной после смерти Ломоносова, нет упоминания о золотом рубине, в конце XVIII века рубиновые стекла производили на Императорском стеклянном заводе и некоторых частных предприятиях. Получение золотого рубинового стекла – одна из самых трудных задач, решенных Ломоносовым в области стеклоделия. При разработке рецептуры

такого стекла Ломоносов обращается к книге Кункеля, а также, возможно, и к записям лекций Генкеля, которые он прослушал во Фрейберге. Сохранилась его заметка, датируемая 1741 – 1743 г, где он цитирует Кункеля: 150 pars 1 auri tingit 1280 partes vitri in rubinum [17]. В конспекте лекций Генкеля, составленным Д. Виноградовым (в 1739 – 1740 гг), приведен краткий рецепт, который мог лечь в основу опытов Ломоносова: “возьми песку или кварцу от 2 до 3 частей, алкали 1 часть, минерального пурпура 4 грана, 1 лот стеклянного состава; смешай все вместе горазда и сплавь в доброй ветряной печке” (записная книжка Д.И. Виноградова, цитируется по [18, с. 113]).



Рис. 24. “Золотой рубин” М.В. Ломоносова, стекло, извлеченное из тиглей

Для получения стекол Ломоносов использовал венецианскую технологию, по которой сначала получали фритту, которую измельчали, смешивали с остальной шихтой и проводили варку. Все опытные плавки были сделаны им на основе фритты, заготовка которой велась по его заказу на стеклянных заводах. Из лабораторных записей мы знаем об использовании двух фритт – белой бессвинцовой, на основе белого песка и поташа и желтой свинцовой, изготавливаемой из сурика и желтого песка. На варку цветных стекол шла белая фритта, представляющая собой калиево-силикатное стекло. Для получения рубина Ломоносов использовал двухкомпонентную смесь, состоящую из фритты и «минерального пурпура» (кассиева пурпура). Для варки разных составов Ломоносов использует одно и то же количество

фритты, обычно эта порция в 4 драхмы (15 г). Количество минерального пурпура колеблется от 1 до 4 гранов (0,06 – 0,37 г). В некоторых опытах вместо пурпура он вводит в шихту мелкий порошок золота («осадок золота») и гремучее золото («раствор золота в царской водке, осажденный животным щелоком»). В своих опытах Ломоносов варьирует содержание золота, температуру, ведение отжига. Полученные данные позволяют установить, что более яркую окраску рубиновое стекло приобретает при увеличении концентрации золота и более высокой температуре. Варьируя эти параметры, Ломоносов получил разнообразные оттенки рубиновых смальтовых стекол [18, 19]. В некоторых стеклах наряду с пурпуром он использовал «пьемонтскую магнезию» – двойную углекислую соль магния и марганца. Лабораторные варки Ломоносов проводил в плавильных горшках из белой московской глины в печи, отапливаемой углем. Одновременно в печь загружалось около 30 тиглей, что позволило ему провести «более четырех тысяч опытов, коих не токмо рецепты сочинял, но и материалы своими руками по большей части развешивал и в печь ставил». Лабораторные опыты по получению цветных стекол Ломоносов проводил с 1748 по 1752 год. Большинство полученных им образцов представляют собой смальтовые стекла для мозаик, интерес к которым сформировался под влиянием итальянских мозаик, вывезенных из Рима графом М.Л. Воронцовым в 1745 – 1746 гг.

Свои лабораторные опыты Ломоносов перенес на организованную им в Усть-Рудицах «фабрику для делания цветных стекол». Идея создания фабрики возникла в 1751 году, решение о ее основании Сенат принял лишь в декабре 1752 г, земля под постройку была выделена в марте 1753 г, а строительство завершилось к началу 1755 г. Фабрика имела большую дровяную печь для плавки стекла, малую стекловаренную печь на 1 пуд (16 кг) шихты и три работавших на угле «финифтяных» печи, в которых готовили цветные стекла для бисера, стекляруса, мозаики. Отдельная печь использовалась для отжига. С 1761 г фабрика стала производить большое

количество мозаичных стекол для украшения дворца в Ораниенбауме. В здании мастерской на фабрике было выделено специальное помещение, где составляли мозаику. С 1757 г все работы по стеклам Ломоносов проводил на фабрике, которая просуществовала до 1768 г.

В 1752 г мастер Казенного стеклянного завода Петр Дружинин был отослан к Ломоносову по просьбе Канцелярии от строений для обучения варке цветных стекол. Обучение длилось чуть меньше года. За это время Дружинин освоил рецептуру варки, что позволило ему занять на заводе руководящее положение, сменив немецкого мастера Вейса. Однако, какие конкретные рецепты Ломоносова были использованы при варке цветных стекол в заводских условиях, еще предстоит установить.

Хотя в лабораторных записях Ломоносова есть рецепты прозрачных рубиновых стекол, в том числе и бессвинцовых составов, нам известны лишь глушеные свинцовые смальты различных оттенков палевого, розового и малинового цвета. Все эти стекла ученый получал варкой шихты, составленной из фритты, кассиева пурпура, свинцового сурика и селитры. Различная окраска смальт объясняется как различным количеством золота, так и размером наночастиц, то есть условиями наводки. Палевого окраса он добивался введением в шихту наряду с пурпуром оксида железа Fe_2O_3 – «железного крокуса из селитряного спирта».

Изучение составов пяти образцов рубинового стекла (табл. 2) доказывает, что плавки носили экспериментальный характер. Об этом свидетельствует и небольшой объем тиглей, в которых они проводились. Образец 3 своей формой повторяет часть тигля, в котором он был получен. Тигель представлял собой керамический сосуд диаметром менее 4 см и высотой не более 5 см – их используют в лабораторной практике и по сей день.

Все изученные стекла состоят из многих компонентов, важнейшими из которых являются оксиды калия, кремния и свинца. Глушение стекол вызвано содержащимся в них фосфатом кальция, который могли вводить в

виде жженой кости. Однако в лабораторном журнале ученого нет упоминаний об этом. Алюминий попадал в стекло из глиняных тиглей в процессе варки, а магний в виде примеси к известнякам, служившим источником кальция. Повышенное содержание магния в стекле 5 по отношению к кальцию свидетельствует о сознательном введении этого элемента в виде магнезии (оксида магния). Интересно, что в стекле 4, в отличие от остальных образцов, присутствует сера (SO_3 0,6%). Объяснение этому мы находим в лабораторном журнале ученого – шихту для варки некоторых стекол ученый составлял с использованием глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), служившей источником натрия. В XVIII веке натрий часто вводили в стекло в виде поваренной соли, так как чистый карбонат натрия (сода) стоил намного дороже. Известно, что наиболее красивый и насыщенный цвет проявляется в свинцовых стеклах, содержащих 25-35% PbO , что связывают с более высокой растворимостью золота в как в жидком стекле, так и при температуре стеклования [20], поэтому полученные Ломоносовым составы по окраске заметно отличаются от центрально-европейских.

Рубиновые смальты Ломоносова стоят особняком в истории русского стеклоделия. Нам не известно ни одного русского предмета из прозрачного рубинового стекла, выполненного в середине XVIII века. Первые изделия из рубинового стекла датируются 1780-ми годами, когда на Потемкинском заводе было налажено производство нескольких видов «цветной материи». В собрании Государственного Эрмитажа хранятся вазы екатерининских люстр яркого алого цвета, выполненные из рубинового стекла, окрашенного в массу. Парадная посуда из «алой материи» (бокалы, компотьеры, стаканы, подносы) датируется 1790-ми годами. В это же время появляется и рубиновое стекло малинового оттенка. Рецепты варки рубиновых стекол приводит поручик Иван Яковлевич Голтвинский - главный надзиратель хрустального завода в Санкт-Петербурге - в книге «Наставления, основанные на опытах и долговременных наблюдениях, делать лучшим и выгоднейшим

способом всякого роду стекло и хрусталь, также поташ», изданной в Университетской типографии в 1805 г. В основе производства рубинового стекла лежит состав английского суричного (свинцового) хрустала, происхождение которого можно связывать с пребыванием в Англии в 1783 – 1788 гг. главного мастера Потемкинского завода Ефрема Карамышева. Для составления рубиновой материи по Голтвинскому составляется шихта из 2 фунтов литрованной селитры (английской или российской), 8 фунтов сурику английского, 16 фунтов белого и чистого песка, 4 золотников «мышьяку» (белого мышьяка), 60 золотников буры и 4 золотников «марганца» (пиролюзита). Золото вводится в сухую шихту в виде свежеприготовленного раствора золотохлористоводородной кислоты. Его получают растворением одного золотника золота в царской водке (смеси азотной кислоты и нашатыря). Расчет сделан, исходя из варки в небольшом горшке. Это говорит о том, что рубиновое стекло изготавливали в небольшом количестве и расходовали экономно. Оно было очень дорогим не столько из-за наличия в нем золота, сколько из-за полной замены поташа селитрой. Состав этого стекла соответствует системе $K_2O-PbO-SiO_2$. Не учитывая потери компонентов в процессе варки, а также наличия примесей, в нем должно содержаться примерно 31,6% PbO по массе. Можно предположить, что данная рецептура создавалась на Потемкинском заводе на основе английского опыта. В ИПТМ РАН (г. Черноголовка) В.К. Карандашевым был проведен ИСП-МС анализ фрагмента рубинового стекла вазика жирандоли 1789 года из Государственного Эрмитажа (ЭРС-2171, бронза мастерской Фишера, датировка по времени изготовления бронзовой монтировки). Он показал следующий состав по основным компонентам (масс. %): 2,5 Na_2O , 11,3 K_2O , 1,4 CaO , 0,22 MnO , 0,51 Fe_2O_3 , 32,9 PbO (табл. 2). Содержание свинца очень близко к рассчитанному по рецепту Голтвинского. Об этом же говорит и отсутствие в стекле олова. Добавка марганца в виде пиролюзита обусловлена необходимостью оптического обесцвечивания примесного железа. Наличие в стекле натрия говорит о том, что наряду с селитрой

использовали поташ, либо селитра была недостаточно чистой. Помимо мышьяка в стекло добавляли антимоний, который не только поддерживает окислительную атмосферу при варке, но и участвует в восстановлении золота. Очень близкий состав имеет и стекло, из которого изготовлено пасхальное яйцо с вензелем Екатерины II (частное собрание). Исследование данного предмета портативным рентгенофлуоресцентным анализатором показало наличие в нем свинца ($33 \pm 2 \% \text{PbO}$) и калия ($13 \pm 1 \% \text{K}_2\text{O}$). Интересно, что в данном стекле железо и марганец не обнаружены. К этим предметам по составу близок и вазик кобальтового стекла из собрания Эрмитажа (30,9% PbO, 12,0% K₂O, отс. Na₂O, 1,3% CaO), но он совсем не содержит сурьмы. Все это подтверждает описанную в книге Голтвинского практику получения цветных стекол на основном базовом составе шихты. Сама технология варки рубинового стекла создавалась на Потемкинском заводе, исходя из состава английского хрустала. Хотя усть-рудицкие смальты также в большинстве своем это поташно-свинцовые стекла, рецептура их варки и составы отличны от английского хрустала. Описанный в лабораторном журнале Ломоносова способ введения золота в рубин в виде пурпура не использовался в практике Потемкинского завода. Это говорит об отсутствии прямого экспорта технологии усть-рудицкой фабрики на Потемкинский завод. Группа усть-рудицких смальт представляет собой уникальное явление в стеклоделии XVIII века. Научный опыт Ломоносова, основанный им фундаментальный подход к варке стекла как химическому процессу, безусловно, сыграл важную роль в формировании мировоззрения технологов Потемкинского завода.

Книга Голтвинского [21] раскрывает нам технологию выработки изделий из стекла «золотой рубин». «Сваренный в горшке рубин набирают на трубку и манипулируют с ним, поочередно разогревая в печи и остужая. Так делают до тех пор, пока стекло не покраснеет. Чтобы получить розовый цвет, нагревание прекращают при первых признаках окраски, «если же потребен по алее, то еще погреть побольше, доводя до желаемого цвета. А

если малиновый потребен, то должно оный еще больше прогревать. Доведши же до желаемого цвета, имеющуюся на трубке помянутую пульку отшибают для закалки». Рубиновое стекло использовали очень экономно, поэтому уже в XVIII веке к нему была применена технология нацвета. Для этого использовали не метод лейки (он войдет в стеклодувную практику в первой трети XIX века), а последовательно опускали пульку в горшки с разным стеклом. Делать это было возможно из-за совпадения составов основы различных цветных стекол. Так, если «на туж самую рубиновую пульку брать не отшибая из горшка обыкновенного хрусталу, и закатавши греть и раздувать и делать все потребные штуки, таким образом все штуки будут иметь обыкновенный рубиновый цвет».



Рис. 25. Изделия из стекла «золотой рубин» Императорского стеклянного завода, конец XVIII в

Использование такой технологии приводило к тому, что граница между алым и бесцветным стеклом получалась нечеткой, расплывчатой, рубиновый слой в разных частях изделия отличался по толщине. Это особенно хорошо заметно на сколах.

При варке рубинового стекла часть его вырабатывали из горшка на плиту, получая плитки прямоугольной формы. Их клали в горшки с песком, которые ставили в каленицы и грели, «пока рубин совершенно, или сколько надобно покраснеет». В XIX веке рубиновое стекло использовалось в художественном стеклоделии только в виде нацвета. Для получения ровного и тонкого слоя использовали метод лейки, а необходимый для этого рубин варили и наводили заранее, а затем просто размягчали в печи. В этой технике выполнен туалетный набор, хранящийся в Эрмитаже (1840-е, флакон ЭРС-1535, колокольчик ЭРС-1768, Табл. 2, и др.). Исследование рубинового слоя стекла колокольчика показало, что высокосвинцовые составы продолжали использоваться на Императорском заводе, и спустя полвека после их появления, когда развивалась мода на опаловые стекла. В исследованном предмете глушение достигается введением жженой кости и дополнительного количества арсеника. На русских частных заводах в XIX веке рубины делали на поташно-известковом стекле и использовали их в качестве нацвета. Примером служит стакан с внутренним рубиновым нацветом (Россия, частный завод, сер. XIX в, частное собрание, табл. 2), обработанный широкой гранью. Бессвинцовые составы рубинов требуют длительной вторичной термообработки, поэтому их производят заранее, переводят в цапфы, которые затем используют для выработки изделий по мере необходимости. Но более красивый и глубокий цвет удается достичь именно на свинцовых составах.

Список литературы

1. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Licurgus cup – a roman nanotechnology // Gold Bulletin, 2007, v. 40, n. 4, pp. 270 – 277.

2. W. Gudenrath, D. Whitehouse, A fragment of a dichroic cage cup in the British Museum // *Journal of Glass Studies*, 2009, v. 51, pp. 224 – 227.
3. C. Höpken, A Dichroic Bottle Fragment from Dülük Baba Tepesi, Turkey // *Journal of Glass Studies*, 2015, V. 57, pp. 292-295.
4. M. Verità, P. Santopadre, Analysis of Gold-Colored Ruby Glass Tesserae in Roman Church Mosaics of the Fourth to 12th Centuries // *Journal of Glass Studies*, 2010, V. 52, pp. 11-24.
5. Antonio Neri, *L'Arte vetraria*, Firenze, 1612; Cap. 129.
6. P. Zecchin, Il vetro rubino all'oro veneziano//*Journal of glass studies*, 2010, v. 52, pp. 25 – 33.
7. B. Gratuze, Glass Characterization Using Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Methods//In: *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*, Editors L. Dussubieux, M. Golitko, B. Gratuze, Springer, USA, 2016, pp.179-196.
8. J. Hartwig, Bernard Perrot “Genir ou opportuniste”, *Les cahiers du Verre*, n.8, 2009, pp. 24.
9. *Alchemical Traditions: From Antiquity to the Avant-Garde*, Editor Aaron Cheak, 2013, 684 pp.
10. F. Habashi, Purple of Cassius: nanogold or colloidal gold, *Eur.Chem.Bull*, 2015, v. 5, n. 10, pp. 416 – 419.
11. P. Fredrickx, D. Schryvers, K. Janssens, Nanoscale morphology of a piece of ruby red Kunckel glass // *Phys. Chem. Glasses*, 2002, v. 43, n.4, pp.176 – 183.
12. M. Figuiet, Analysis of the purple of Cassius // *Ann. De Chimie et de Physique*, Juillet 1844, pp. 392 - 393.
13. R. W. Richter, C. Neelmeijer, The Waldenburg Beakers and Johann Kunckel: Analytical and technological study of four corner-cut coloured glasses//*The international institute for conservation of historic and artistic works, Contributions to the Vienna Congress 2012*, pp. S234 – S243.
14. O. Drahotova, *European glass*, Artia, Prague, 1983, p. 143.

15. O. Drahotova, Bohemian ruby glass at the turn of the seventeenth and eighteenth centuries, *Glasrevue*, 1973, v. 28, no. 4, pp. 8 – 11.
16. P.Hrubý, P.Hejhal, K. Kašák, K. Malý, J. Valkony, The deserted baroque glassworks in the cadastral territory of Nová ves near Božejov (District of Pelhřimov), *Studies in Post-Medieval Archaeology* 3, 2009, 479–500.
17. Ломоносов М.В. Полное собрание сочинений. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1952. Т. VI. С. 35.
18. Безбородов М.А. М.В. Ломоносов и его работа по химии и технологии силикатов. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1948.
19. Безбородов М.А. «Золотой рубин» М.В. Ломоносова // Доклады АН СССР. 1946. Т. LI, № 7, С. 525 – 527.
20. F.M. Veazie, W.A. Weyl, Effect of tin in gold ruby glass//*Journal of the American Ceramic Society*, 1942, v. 25, n.10, pp. 280 – 281.
21. Голтвинский И. Я., Наставления, основанные на опытах и долговременных наблюдениях, делать лучшим и выгоднейшим образом всякого роду стекло и хрусталь. М., 1805

Таблица 1. Составы исторических стекол «золотой рубин»

N	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl	TiO ₂	MnO	Sb ₂ O ₃	BaO	PbO	Fe ₂ O ₃	SrO	CuO	As ₂ O ₃	Ag	Au	[]
1	73.5	2.5	13-15	0.9	6.5	0.5-0.6	-	0.2	?	0.07	0.45	0.3	-	0.2	1.5	-	0.04	-	0.03	0.004	[1]
2	65.28	3.56	14.93	1.52	5.05	-	-	-	-	-	1.55	-	-	0.01	2.74	<0.01	0.0063	-	0.17	0,0053	[3]
3	67.0	2.05	19.0	0.52	5.69	0.95	0.36	0.06	1.07	0.06	0.05	2.35	0.01	0.04	0.610	0.05	0.008	0.016	0.09	0,0014	[4]
4	67.3	2.16	18.7	0.56	6.26	0.79	0.34	0.07	1.06	0.07	0.10	1.53	0.05	0.03	0.758	0.06	0.005	0.017	0,006	0,0021	[4]
5	65.7	2.18	20.0	0.58	5.95	0.88	0.38	0.17	1.15	0.09	0.31	1.79	0.04	0.13	0.712	0.057	0.008	0.012	0.0044	0.0018	[4]
6	66.8	2.15	17.5	0.6	6.03	1.18	0.36	0.06	0.91	0.08	0.06	3.50	0.03	0.04	0.673	0.06	0.006	0.025	0.0039	0.0029	[4]
7	66.3	2.08	18.7	0.55	6.11	1.16	0.35	0.06	1.0	0.08	0.06	2.77	0.03	0.03	0.720	0.055	0.007	0.016	0.0056	0.0022	[4]
8	66.7	2.09	17.6	0.61	6.08	1.20	0.38	0.06	0.90	0.09	0.05	3.43	0.04	0.04	0.730	0.059	0.006	0.026	0.0039	0.0026	[4]
9	75.5	1.54	2.33	16.71	0.98	0.58	-	-	0.19	-	0.07	-	-	1.51	0.18	-	0.0111	0.27	-	0.0161	[11]
10	69.5	0.3	0.59	19.4	2.01	-	-	0.01	-	-	0.20	-	-	0.51	0.71	0.01	0.04	4.60	-	0.13	[13]
11	66.3	0	2.17	7.21	1.23	1.69	-	0	0.49	-	0.06	0.034	-	18.1	0.13	-	0.0174	2.15	-	0.0029	[7]
12	59.7	0.34	0.72	13.5	1.12	0.14	-	0.14	0.50	-	0.06	0.035	0.01	22.4	0.14	0.003	0.0065	1.09	0.003	0.021	[8]

1 – кубок Ликурга (+0.1% B₂O₃), 4 в. н.э.

2 – фрагмент дихроичного стекла из Dülük Baba Tepesi, 4 в. н.э. (+0.04% B₂O₃)

3,4 – телесного цвета мозаичные тессеры из Santa Pudenziana, Рим, 4 в. н.э.

5 – телесного цвета мозаичная тессера из Santa Sabina, Рим, 5 в. н.э.

6 – 8 – телесного цвета мозаичные тессеры из San Lorenzo, Рим, 6 в. н.э.

9 – фрагмент золотого рубина Кункеля из лаборатории (+0,0524% SnO₂), 1690-е

10 – вальденбургский стакан Кункеля (+1,64% B₂O₃, +0,32% SnO₂), ок. 1700

11 – кувшин опалового стекла с прожилками золотого рубина, Бернар Перро, 1670 - 1680

12 – чашка мастерской Бернара Перро, 1670 – 1680

Таблица 2. Составы стекол «золотой рубин», исследованных в работе

N	Описание	Состав стекла в массовых процентах, количество золота в миллионных долях (ICP MS) *													
		SiO ₂	PbO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	SnO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	FeO	MnO	Au, ppm
1	Пурпурная смальта, Усть-Рудица, МАЭ РАН, МЛ-195	58,9	22,3	0,3	6,4	1,8	7,2	1,8	-	0,2	0,2	0,6	<0,1	<0,1	22,8
2	Пурпурное смальтовое стекло из тигля, Усть-Рудица, МАЭ РАН, МЛ-248	55,5	29,0	0,2	4,6	3,0	5,3	1,4	0,7	-	0,2	-	0,1	<0,1	48,1
3	Розовое смальтовое стекло из тигля, Усть-Рудица, МАЭ РАН, МЛ-242	54,1	25,9	0,2	6,4	2,4	6,4	0,8	<0,1	<0,1	0,8	1,8	-	-	28,5
4	Фрагмент стержня из розовой смальты, Усть-Рудица, МАЭ РАН, МЛ-289	65,1	34,9	0,2	4,5	0,7	11,5	<0,1	<0,1	-	0,3	1,4	0,1	0,2	0,5
5	Красно-коричневая смальта, Усть-Рудица, МАЭ РАН, МЛ-201	75,5	3,8	0,3	2,8	0,6	15,7	<0,1	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	-	194
6	Вазик жирандоли, Потемкинский завод, 1789, ЭРС-2171	49,7	32,9	0,1	1,4	2,5	11,3	0,4	0,3	<0,1	0,4	0	0,5	0,2	39
7	Колокольчик, ИСЗ, 1840-е, ГЭ, ЭРС-1768	61,0	29,4	<0,1	0,7	<0,1	6,3	1,3	<0,1	<0,1	0,1	0,6	0,1	<0,1	6,1
8	Стакан, частный завод, сер XIX в, частное собрание	79,8	<0,1	0,1	3,4	1,9	13,5	0,9	<0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	0,1	201

* анализ проведен в ИПТМ РАН, г. Черноголовка В.К. Карандашевым