

ТЕХНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. В. ИВАНОВ, А. И. ЦВЕТКОВ и И. М. ШУМИЛО

**О ЕГИПЕТСКОЙ СИНИ В ОГНЕУПОРАХ МЕДЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ**

(Представлено академиком Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 27 VI 1938)

При петрографическом изучении огнеупоров цветной металлургии нами обнаружен в динасовом кирпиче из свода рафинировочной медеплавильной печи Кыштымского завода красивый синий минерал, оказавшийся при детальном исследовании египетской синью. Факт образования египетской сини в технических продуктах силикатной промышленности нигде, ни в русской литературе, ни в иностранной, не отмечен; между тем этот минерал обладает рядом совершенно исключительных свойств и имеет весьма интересную историю своего практического применения.

Динасовый кирпич, обнаруживающий наличие египетской сини, характеризуется резкой зональностью. От холодного края к горячему отчетливо выделяются три следующие зоны.

1. Неизменная зона, светложелтого цвета, состоит из обломков кварцита и кварца, замещенных частично по трещинам, а иногда и полностью, метастабильным кристобалитом. Цемент содержит в избытке псевдволластонит ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ) и в меньшем количестве копьевидные двойники тридимита.

2. Переходная зона, зеленая с пятнами синего цвета, мощностью до 15 мм. Характер перерождения обломочного материала в ней тот же, что и в неизменной зоне, но несколько более интенсивный; состав цемента существенно иной. По соседству с неизменной зоной в цементе присутствуют волластонит ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ), зеленовато-бурый силикат типа фоггита, черное непрозрачное вещество ( $\text{CuO}$ ) и тридимит; несколько дальше к ним присоединяется интересующий нас прозрачный синий минерал. Он тесно ассоциируется с окисью меди и фиштакково-зеленым стеклом, образуя сростки причудливых очертаний.

3. Тридимитовая зона, буро-красного цвета, плотная, мощностью до 115 мм. Обломочный кварцитовый материал в ней по направлению к горячему краю кирпича уменьшается, постепенно замещаясь непрозрачным изотропным веществом. В этом же направлении идет обогащение цемента тридимитом. Кроме тридимита в цементе присутствуют: красно-бурое непрозрачное вещество ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), в малом количестве окислы железа и в близких к пламени участках — металлическая медь.

Таким образом синий минерал приурочен исключительно к переходной зоне — части кирпича, подвергавшейся сравнительно невысокому темпе-

ратурному воздействию. Нами этот минерал выделен и подвергнут по возможности полному кристаллографическому, оптическому и химическому исследованию.

Измерения на гониометре определяют тетрагональную симметрию минерала и комбинацию сравнительно немногих простых форм

$$a : b : c = 1 : 1 : 0.74447.$$

Комбинируют формы:  $\{110\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{101\}$  и  $\{001\}$ . Кристаллы имеют тенденцию к образованию пластинчатых форм по базопинакоиду. Светопреломление, измеренное иммерсионным методом, равно:

$$\left. \begin{array}{l} N_o = 1.635 \pm 0.001 \\ N_e = 1.604 \end{array} \right\} N_o - N_e = 0.031.$$

Оптический знак отрицательный. Плеохроизм: X = бледнорозовый, Z = темносиний. Спайность по базопинакоиду.

Для химического анализа материал нами тщательно очищался, но в силу чрезвычайно тонкого и тесного срастания синего минерала с другими составными частями кирпича полностью очистить его не удалось. Поэтому данные анализа позволяют судить лишь о качественном составе интересующего нас минерала, не давая возможности вычислить его формулу.

Приводим анализы минерала и кирпича по зонам.

Окислы	Синий минерал	Переходная зона	Тридимитовая зона
SiO <sub>2</sub> . . . . .	69.18	88.84	79.62
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0.11	0.02	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.78	0.76	0.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0.22	0.28	Нет
FeO . . . . .	—	0.72	0.19
MnO . . . . .	—	0.01	0.01
CaO . . . . .	13.04	2.82	0.13
MgO . . . . .	—	0.01	Нет
CuO . . . . .	16.32	7.09	Нет
Cu <sub>2</sub> O . . . . .	—	Нет	19.32
Cu . . . . .	—	Нет	0.48
Сумма . . . . .	99.65	100.55	100.05

Результаты анализов при сопоставлении их друг с другом показывают, что исследуемый минерал бесспорно является соединением окиси меди.

Совокупность всех данных, исключая гониометрические измерения, произведенные нами впервые, позволяет отождествить наш минерал с интересным в ряде отношений соединением, с так называемой египетской синью—двойным силикатом окиси меди и кальция, для которой Фукэ (1) устанавливает формулу CuO·CaO·4SiO<sub>2</sub>. Формула эта оспаривается некоторыми исследователями (2).

Египетская синь является прекрасным синим красителем и широко применялась для этой цели в Египте во времена IV династии, а также в Римской империи. Изобретена она согласно Витрувию в Александрии и изготовлялась на специальных фабриках из медных опилок, песка и извести с добавкой плавней. В средние века секрет изготовления сини

был утерян и потому она теперь совершенно неизвестна в промышленности. До наших дней сохранились образцы древней живописи, в которой применялась эта замечательная краска, например некоторые наиболее красивые фрески Ватикана. Довольно часто находили этот минерал в Помпее, а также он был открыт во Франции в галло-римских могилах.

Исключительная стойкость сини в отношении агентов выветривания, чем и объясняется прекрасная сохранность живописи, исполненной этой краской десятки веков тому назад, побудила ряд исследователей заняться ее изучением и синтетическим воспроизведением. В иностранной литературе этим вопросам посвящен ряд работ, в которых наряду с более или менее детальным описанием минерала отмечается сравнительная легкость его воспроизведения, но рецепты изготовления приводятся далеко не всегда.

Мы также попытались синтезировать этот минерал и получили вполне положительные результаты. Египетская синь легко воспроизводится из металлической меди, окиси меди, углекислой или уксуснокислой солей—спеканием с  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , взятых по формуле с добавкой углекислой щелочи в качестве плавня. В наших опытах спекание производилось при  $850^\circ$  в течение 20 час. Выход сини во всех случаях был свыше 50% к весу шихты.

Таким образом можно уверенно говорить о возможности фабрикации египетской сини в больших количествах, в целях ее практического использования. Исключительные свойства данного минерального красителя обеспечат ему широкое применение в народном хозяйстве и в искусстве, в частности в монументальной живописи, широко развиваемой у нас в Союзе.

В настоящее время мы занимаемся детальным исследованием химического состава сини и специфики условий ее образования и предполагаем в скором времени выступить по этому вопросу со специальной статьей.

Петрографический сектор.  
Институт геологических наук.  
Академия Наук СССР.  
Москва.

Поступило  
7 VII 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> F. Fouqué, C. R., CVIII, № 7, 325—327 (1889).   <sup>2</sup> A. Laurie, W. Mc Lintock a. F. Miles, Proc. Roy. Soc., LXXXIX, A 418 (1914).