



# Régi üvegek mai szemmel

**A**z üveg különleges tulajdonságait a fizika legnagyobb rejtélyei között tartják számon. De nemcsak ezek a tulajdonságok különlegesek, hanem sok olyan tárgy is, amely üvegből vagy üvegszerű anyagból készül.

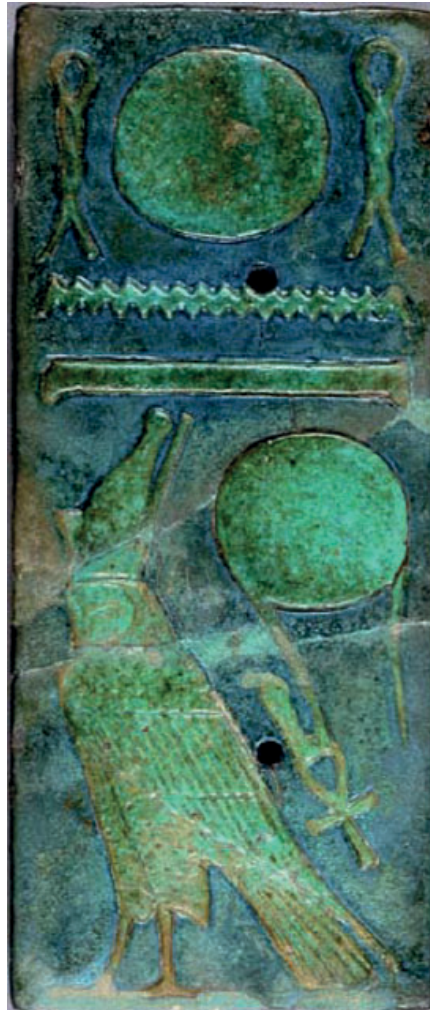
Az első üveget szikso-kereskedők állították elő, meséli idősebb Plinius, aki leírja, hogy i. e. 3500 táján föníciai kereskedők járták a Földközi-tenger körüli vidéket, és szikso árultak. A mumifikálás nem csak Egyiptomban volt virágzó iparág, az eljárás pedig vízelvonó szert is használtak, szikso: „A monda szerint egyszer szikso-kereskedők hajója kötött ki itt, és amikor a parton szétszóródva hozzáfogtak az ebédkészítéshez, nem találtak megfelelő követ az edények alátámasztásához, ezért a hajóból előhozott szikso-rögöket tették alájuk. Amikor ezek tüzet fogtak, és a part homokjával összekeveredtek, egy új folyadék áttetsző patakja folyt ki belőlük, és ez lett volna az üveg eredete.” [1]

Kutatók is „modellezték” a történetet – és kiderült, hogy amikor fával az edényük alá gyújtottak, valóban keletkezett üveg, mert megolvadt a szilícium-dioxid, a homok fő komponense. Szikso (szóda, nátrium-karbonát) nélkül ez csak nagyon magas hőmérsékleten (1600 °C fölött) játszódik le, ami nehezen érhető el hagyományos kemencékben: sok ezer évvel ezelőtt elsősorban ez hátráltathatta az üveggégyártást. A szikso több száz fokkal csökkenti az olvadási hőmérsékletet, tehát olvasztóanyagként (folyósítóanyagként) működik. [2]

Üvegszerű anyagok még az üvegnél is korábban készültek: a mázat körülbelül 7000 éve fedezték fel. A mázkészítési technológiák egyszerre és egymástól függetlenül jelentek meg az Indus völgyében, Egyiptomban és a Közel-Keleten. Az ásatásokon az i. e. 5. évezred végéről származó apró tárgyakat, gyöngyöket találtak, amelyek zsrírkőből készültek, és már homokból, olvasztóanyagból készültek, színezett máz volt rajtuk. [3]

Valószínű, hogy a mázkészítés felfedezése együtt járt a rézalapú ötvözetek előállításának kezdetével. A tárgyak jellegzetes kék, kékeszöld színével – amely eleinte rézvegyületektől származott – talán féldrágaköveket akartak utánozni, például a türkizt és a lapis lazulit. Körülbelül 6000

éve Egyiptomban a fajansz vette át a főszerepet a zsrírkőtől (1. ábra).



1. ábra. Színes fajansztégla I. Széthi (i. e. 1323–1279) qantiri palotájának díszítéséből (Louvre)

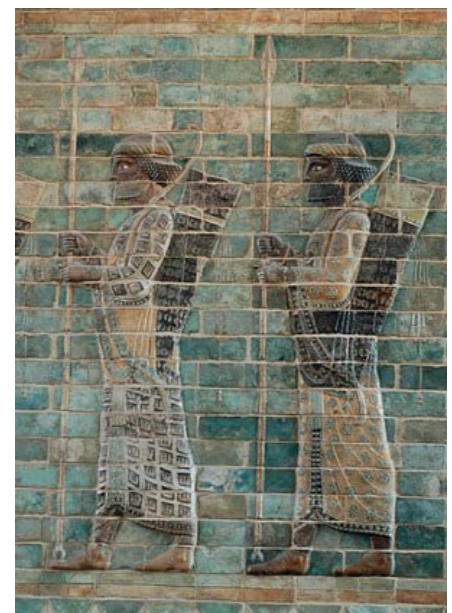
Az ókori vagy egyiptomi fajansz volt az első „high-tech” kerámia, de nem agyagból készült, hanem szilícium-dioxid, szóda és mész keverékéből (az üveghez hasonlóan). [4] Ennek a fajansznak semmi köze a modern fajanszhoz, amely az itáliai Faenza városáról kapta a nevét. A híres reneszánsz itáliai majolika is fajansz, de ez ónmázzal átlátszatlaná tett, ólommázás cserépedény.

Laboratóriumi kísérletek szerint 800–900 °C már elég ahhoz, hogy az égetés során a szilícium-dioxid egy része megolvadjon, és azokat a szemcséket is „összera-gassza”, amelyek nem olvadtak meg. Ége-

tés közben a fajanszra felvitt máz is elkészült. Az üvegben viszont az összes szilícium-dioxid megolvad a hevítéskor, és ehhez a kemence hőmérsékletének meg kell haladnia az 1000 °C-ot.

Az i. e. 4. évezredtől kialakult egy különleges eljárás, a fritt-készítés. A frittmok és durvára aprított olvasztóanyagok „összesütött” keveréke volt. Gyakran olyan fémvegyületet adtak hozzá, amellyel hevítés után teljes anyagában színezett rögöket kaptak. A rögöket porították: a port vagy pigmentként használták, vagy formába öntötték és újrahevítették: ezzel a módszerrel kis tárgyakat állítottak elő. A híres „egyiptomi kék” elsősorban kvarcból és kalcium-réz-tetraszilikáttól (kuprorivait,  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ) álló fritt – és nem csak Egyiptomban készült. Friss elemzések szerint az alapanyagok keverékét 870 és 1100 °C között hevíthették több órán át. A kék szín a sötétkéktől a halványképig változott a hevítés körülményeitől és a későbbi porítástól függően. Az „egyiptomi zöld” ugyanazokból az anyagokból készülhetett, mint a kék, de például több nátrium és kevesebb réz volt benne, és a keveréket 900–1150 °C-on hevíthették. [3] (A laborokban használt porózus frittet már üvegszemcsékből gyártják.)

2. ábra. Mázas téglák I. Dareiosz szúzai palotájának (kb. i. e. 510) díszítésén (Louvre)





Az üvegszerű anyagokat látványos módon használták fel a monumentális épületeken (1. és 2. ábra).

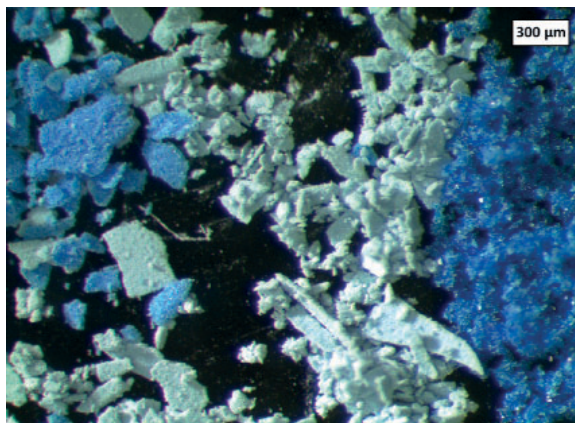
**Egy pigment újra előkerül**

Alig tíz éve állapították meg, hogy a kuprorivait (egyiptomi kék) erős fluoreszcenciát mutat a közeli infravörös tartományban. Ha látható fénnel megvilágítanak egy ókori tárgyat, megtalálhatják rajta a pigmentet – akkor is, ha az szabad szemmel nem látható. Így bizonyították a British Museumban, hogy az athéni Parthenónról származó szobrok régen színesek voltak.

Azóta kiderült, hogy az egyiptomi kék másra is jó. Mivel az IR-fény mélyebben hatol az élő szövetekbe, mint az UV- vagy a látható fény, és a vegyület fluoreszcenciája elég tartós, felvetődött, hogy a kuprorivaittal a mostaninál részletgazdagabb felvételeket lehetne készíteni a szövetekről.

Van, aki úgy gondolja, hogy a drága lantanidvegyületeket egyiptomi késsel helyettesíthetnék a biztonsági tintákban, de láthatatlan ujjlenyomatok „kinyomozására” is jó lehet. [5] Az alkalmazások szempontjából újabb biztató jel, hogy amikor a pigmentet napokig keverték meleg vízben, apró méretű lapkákra esett ugyan szét, de a fluoreszcenciája megmaradt (3. ábra).

Talán az építészeti alkalmazások inspirálták a Berkeley Lab kísérleteit, amelyekben egyiptomi késsel bevont felületek hőmérsékletét mérték. Kiderült, hogy az egyiptomi kék majdnem ugyanannyi fotont bocsát ki, mint amennyit kap. Ez nyilván felveti a napenergia hasznosításának lehetőségét. De nem csak azt: igaz ugyan, hogy



**3. ábra. Kuprorivait.**  
Balra és középen: különböző módon szárított, hevített pigmentlapkák.  
Jobbra: kereskedelemben kapható egyiptomi kék [6]

elsősorban fehér festékekkel igyekeznek hűteni az épületeket, sokan viszont nem szeretik a fehéret. A Berkeley Lab kutatói más fluoreszcens festékekkel is kísérleteznek, és a sorban előkelő helyet foglalhatnak el az egyiptomi kék és rokon vegyületei. A szerencsések Dareiosz palotájában érezhetik magukat. [7]

**Fém nanoszemcsék az üvegben**

A fajansz nyomán születő ókori üvegek és a modern üvegek összetétele hasonló. A tulajdonságok azonban sokat változhattak: például a szennyezések miatt a korai üvegek nem voltak átlátszók, és még a 17. században is csak Muranóban tudtak elég átlátszó üveget készíteni a jó minőségű tükrökhöz.

A színek széles skáláját teremtette meg egy ma is használt módszer: átmenetifémionok beágyazása az üvegmátrixba. A réz- és a kobalttal rendszerint kék, a titánnal lila, a vanádiummal zöld, a krómmal zöld vagy sárga, a nikkellel barna színt értek el.

Az átlátszatlan vörös üveggel nagyon megdolgoztak az üvegművesek. A vörös a Cu<sub>2</sub>O-tól származott. Amikor egy részvegyületet semleges vagy oxidáló körülmények között visznek be az üvegbe, „feloldódik”, és a vizionok átlátszó kékké színezik a mátrixot. Redukáló környezetben a réz kicsapódhat, és apró Cu<sub>2</sub>O-kristályokat alkothat: ezek pedig vörösek, így az üveg is az lesz. Ha sok kristály van az üvegben, nem engedi át a fényt. A képződő szín azonban érzékeny a környezetre, és redukáló körülmények között nem könnyű „kézben tartani” az olvasztást. A forró vörös üveg is visszaoxidálódhat kékre a levegőn. [8] Az eddigi vizsgálatok szerint a középkori katedrálisok ablakainak vörös lapocskái is a réztől kapták a színüket. [9]

A nanoméretű aggregátumokkal „színezett” üvegek klasszikus példája a Lükurgosz-serleg, amely az i. sz. 4. századból származik (4. ábra). Ha kívülről világítják meg, zöldnek látszik. Ha belülről, a fény zöld komponense befelé verődik vissza, ezért a serleget vörösnek látjuk. Mindössze néhány ókori lelet mutat ilyen hatást, és csak hatvan éve igazolták röntgendiffrakcióval, hogy a serleg valóban üvegből van (a színváltás miatt kételkedtek ebben, de a British Museum is csak 1958-ban vásárolta meg a serleget, és ezután kezdték a szisztematikus vizsgálatokat). A General Electricben (Wembley) mutatták ki, hogy anyaga a jól ismert „szóda, mész, szilícium-dioxid” típusú üveg, amely 0,5% mangánt és 1% nyomelemet, például aranyat és ezüstöt tartalmaz. Felvetődött, hogy a különleges színhatást a hőkezeléskor keletkező, kolloid méretű arany- és ezüstszemcsék fényszórása okozza (a vörös színű aranykolloidokat már száz éve ismerték), de akkoriban még nem tudták kimutatni a kis fémaggregátumokat. Csak az 1980-as évek végén állapították meg elektronmikroszkópos méréssel, hogy a fémrészecskék átmérője többnyire 50–100 nm, röntgenspektroszkópiával pedig azt, hogy

**4. ábra. A kétféle színben megjelenő Lükurgosz-serleg (British Museum). A mitológia szerint Lükurgosz a trákiai edonok királya volt. Történetének egyik változatában megtámadta Dionüszoszt és egyik kísérőjét, Ambrosziát. Az ábrán az a jelenet látható, amikor a szőlőindává változott Ambroszia rátekeredik a királyra, hogy fogva tartsa, és Dionüszosz bosszút állhasson rajta**





5. ábra. Balra: 18. századi rubinüveg (Corning Museum of Glass). Jobbra: 19. századi áfonyaüveg

kb. 7:3 arányú ezüst-arany ötvözetek, amelyek kevés rézet is tartamaznak. [9] A man-gán használata nem volt véletlen. A kö-zépkori párizsi Saint-Chapelle kápolna ab-lakainak néhány évvel ezelőtti restaurálá-sakor kémiai elemzésekre is mód nyílt, és kiderült például, hogy a mangánkoncent-rációt minden szín esetében gondosan beállították a redoxfolyamatok szabá-lyozása érdekében(!) – így például a vizsgált vörös színű mintában nem volt oxidáló hatású mangán, ezért redukálódhatott a réz fém nanorészecskékké. [10]

### Egy régi-új módszer

Jóval később jelentek meg a rubinüvegek, amelyeknek ugyanaz a titkuk, mint a Lükurgosz-serlegnek, csakhogy a 4. és a 17. század között „elfelejtették” a receptet. Arról, hogy ki fedezte fel újra, megoszlanak a vélemények; több orvost, üvegmű-vest, alkimistát is említenek. A rubinüveg 19. századi változata az Angliában, Ameri-kában népszerű „cranberry glass”, áfonya-üveg (5. ábra).

A rubinüveg előállításakor aransóts és redukáló só (például ónsó) adtak a kiindulási anyaghoz. Királyvizes kezelés után 1300 °C-on megolvastották a keveréket, hogy a fém eloszlása egyenletes legyen. A folyékony masszát ezután lassan lehűtöt-ték. Az üveg 600–800 °C körül viszkózus-sá válik. Ezt az állapotot egy ideig fenntar-tották, hogy csökkentsék a belső feszültsé- get. Az aranyatomok ilyenkor még könnyedén mozoghattak az üvegben, és ha né-

hány összetapadt, megindult a kristálynö-vekedés: több száz vagy akár néhány ezer fématomból álló aggregátumok alakulhat-tak ki. (Amiről az üvegművesek nyilván nem tudtak. Az utóbbi időben más eljárá-sokkal, például ionimplantációval vagy ion-cserével is létrehozhatnak fémaggregátumo- kat az üvegben.) [2]

Hogyan befolyásolják a fémaggregátu- mok a színt? Egyrészt természetesen fény- elnyeléssel, amely a fém vegyérték- és ve- zetési sávja közötti energiakülönbségen mú-lik, és rendszerint ultraibolya hullámhosz- szon következik be. Másrészt, amikor az aggregátumok kicsik, nem mindegy, hogy hány atom van a felületen a fémszemcse belsejében levő atomokhoz képest. A felü-



6. ábra. A Fahrenheit férfi parfüm üvege nanométeres rézaggregátumokat tartalmaz

leti atomok szabad elektronjainak mozgá- sával együtt járó elektronsűrűség-hullá- mok, a felületi plazmonok is abszorbeál- hatnak fotonokat.<sup>1</sup> Az elektronsávok kö- zött lejátszódó abszorpcióval együtt ez hoz- za létre a rubinüveg színét is. [2]

A fémaggregátumok méretének és az üveg színének kapcsolatára szép példa a Fahrenheit férfi parfüm üvege, amelynek tónusa föntről lefelé változik (6. ábra). Az első üvegeket még olyan kemencében hő- kezelték, ahol fent és lent eltérő hőmér- séklet alakult ki. Ezért az aggregátumok fent nagyobbak, lent kisebbek lettek. A vá- ratlan eredmény láttán a Dior cég a „pro- totípus” mintájára készítette el a Fahren- heit-üvegeket.

A szín vagy az átlátszóság és az aggre- gátumok kapcsolatát a mai fotokróm len- csék is illusztrálják. Ezek a lencsék (nap- szemüvegek) erős fényben sötétek, szoká- sos fényben világosak. A fotokróm üveg- lencsékben nanométeres ezüst-halogenid- kristályok vannak. UV-fény hatására az ezüstionok fémzüstté redukálódnak, és „elsötétítik” a szemüveget. Ha nem süt a nap, megfordul a folyamat (a fémzüstöt rézionok oxidálják). A kristályok méretét nagyon gondos hőkezeléssel szabályozzák. A fotokróm műanyag lencsékben inkább szerves molekulákat használnak. **s.v.**

### IRODALOM

- [1] Idősebb Plinius, Természettört. XXXVI. könyv, LXV. (Ford.: Darab Ágnes.) Enciklopédia Kiadó, Budapest, 2001.
- [2] J.-C. Lehmann: Az üvegműves mestersége: nanotech- nológiák az ókortól! In: La chimie et l'art, EDP Sciences, Les Ulis, 2010; Bulletin de la SFP (2005) 150, 4.
- [3] J.-P. Mohen et al.: Fajansz és üveg az ókortól az óko- rig. In: La chimie et l'art, EDP Sciences, Les Ulis, 2010.
- [4] P. T. Nicholson: Paience Technology. UEE, 2009. (di- gital2.library.ucla.edu/viewItem.do?ark=21198/zz0017 tts, letöltés: 2019. 11. 15.)
- [5] P. Brack: <https://www.chemistryworld.com/features/egyptian-blue-more-than-just-a-colour/9001.article> (letöltés: 2019. 11. 15.)
- [6] D. Johnson-McDaniel et al.: J. Am. Chem. Soc. (2013) 135, 5, 1677.
- [7] <https://heatland.lbl.gov/news/article/egyptian-blue-energy-efficiency> (letöltés: 2019. 11. 15.)
- [8] R. H. Brill: The Chemical Interpretation of the Texts. (<https://www.cmog.org/sites/default/files/collections/EE/EECF0FB5-8390-48EA-8B17-0050D4AADB3F.pdf>, letöltés: 2019. 11. 15.)
- [9] I. Freestone et al.: Gold Bull (2007) 40, 270.
- [10] M. O. J. Y. Hunault et al.: Anal. Chem. (2017) 89, 6277.

<sup>1</sup> Egy friss kutatásban szintén felületi plazmonrezonanciával magyarázzák az első színes fénykép színeinek kialakulását. Ezt a „fotokromatikus kép”-et 1848-ban készítette Edmond Becquerel (a Nobel-díjas Henri Becquerel édes- apja): a napfényrel megvilágított, fényérzékenyített ezüstlemezlemezzen szí- várványszínű sávok jelentek meg. A színeket egyesek pigmenteknek, mások interferenciának tulajdonították és vagy a fényérzékeny rétegben képződő vegyület oxidációs állapotának változását, vagy fotolitikusan képződő, peri- odikus ezüstcsíkokat tételeztek fel. A színes rétegek ezüst nanorészecské-disz- perzióinak analitikai-morfológiai vizsgálata most azt mutatta ki, hogy minden szín esetében másképp helyezkednek el a nanorészecskék és más a mé- reteloszlásuk: a kutatók erre alapozzák a plazmonos hipotézist (V. de Saue et al.: Angewandte Chemie (2020) 132.).