



Régi üvegek mai szemmel

Az 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 sziksót árultak. A mumifikálás nem csak Egyiptomban volt virágzó iparág, az eljárás pedig vízelvonó szert is használtak, sziksót: „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 üvegekészítést. 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 fél-drágaköveket 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 fritt-homok 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-tetraszilikátból (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 üvegszemcsekből gyártják.)

2. ábra. Mázás téglák I. Dareiosz szüzei 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

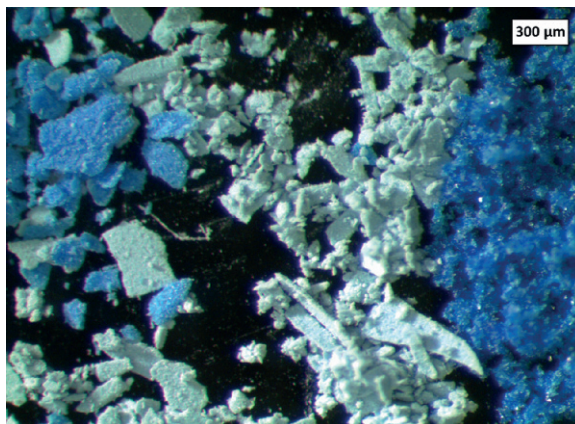
Alig tíz éve állapították meg, hogy a kuprorivait (egyiptomi kék) erős fluoreszcenciát mutat a közeli infravörös tartományban. Ha látható fénnel megvilágítanak egy ókori tárgyat, megtalálhatják rajta a pigmentet – akkor is, ha az szabad szemmel nem látható. Így bizonyították be a British Museumban, hogy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

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 kíséretét, Ambrosziát. Az ábrán az a jelenet látható, amikor a szőlőindává változott Ambroszia rátekeredik a királyra, hogy fogva tartsa, és Dionüszosz bosszút állhasson rajta



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_2O -tól származott. Amikor egy részvegyület semleges vagy oxidáló körülmények között visznek be az üvegbe, „feloldódik”, és a rézionok átlátszó kékké színezik a mátrixot. Redukáló környezetben a réz kicsapódhat, és apró Cu_2O -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



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

kb. 7:3 arányú ezüst-arany ötvözetek, amelyek kevés réz is tartamaznak. [9] A mangán használata nem volt véletlen. A középkori párizsi Saint-Chapelle kápolna ablakainak néhány évvel ezelőtti restaurálásakor kémiai elemzésekre is mód nyílt, és kiderült például, hogy a mangánkoncentrációt minden szín esetében gondosan beállították a redoxfolyamatok szabályozása 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, üvegművest, alkimistát is említenek. A rubinüveg 19. századi változata az Angliában, Amerikában népszerű „cranberry glass”, áfonyaüveg (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 lehűtötték. Az üveg 600–800 °C körül viszkózusává válik. Ezt az állapotot egy ideig fenntartották, hogy csökkentsék a belső feszültséget. Az aranyatomok ilyenkor még könnyedén mozoghattak az üvegben, és ha né-

hány összetapadt, megindult a kristálynövekedés: több száz vagy akár néhány ezer fématomból álló aggregátumok alakulhattak ki. (Amiről az üvegművesek nyilván nem tudtak. Az utóbbi időben más eljárásokkal, például ionimplantációval vagy ionszereléssel is létrehozhatnak fémaggregátumokat az üvegben.) [2]

Hogyan befolyásolják a fémaggregátumok a színt? Egyrészt természetesen fényelnyeléssel, amely a fém vegyérték- és vezetési sávja közötti energiakülönbségen múlik, és rendszerint ultraibolya hullámhosszon 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 mozgásával együtt járó elektronsűrűség-hullámok, a felületi plazmonok is abszorbeálhatnak fotonokat.¹ Az elektronsávok között lejátszódó abszorpcióval együtt ez hozza 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 hőkezelték, ahol fent és lent eltérő hőmérséklet alakult ki. Ezért az aggregátumok fent nagyobbak, lent kisebbek lettek. A váratlan eredmény láttán a Dior cég a „prototípus” mintájára készítette el a Fahrenheit-üvegeket.

A szín vagy az átlátszóság és az aggregátumok kapcsolatát a mai fotokróm lencsék is illusztrálják. Ezek a lencsék (napszemüvegek) erős fényben sötétek (szokásos fényben világosak). A fotokróm üveglencsékben 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, Természettörténet. Az ásványokról és a művészetekről. XXXVI. könyv, LXV. (Ford.: Darab Ágnes.) Enciklopédia Kiadó, Budapest, 2001.
- [2] J.-C. Lehmann: Az üvegműves mestersége: nanotechnológiák 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 ókorig. In: La chimie et l'art, EDP Sciences, Les Ulis, 2010.
- [4] P. T. Nicholson: Faience Technology. UEE, 2009. (digital2.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.

¹ 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 édesapja): a napfényrel megvilágított, fényérzékenyített ezüstlemezlemez szivárványszínű sávok jelentek meg. A színeket egyesek pigmenteknek, mások interferenciának tulajdonították és vagy a fényérzékeny rétegben képződő vegyület oxidációs állapotának változását, vagy fotolitikusan képződő, periodikus ezüstcsíkokat tételeztek fel. A színes rétegek ezüst nanorészecské-diszperzióinak analitikai-morfológiai vizsgálata most azt mutatta ki, hogy minden szín esetében másképp helyezkednek el a nanorészecskék és más a méreteloszlásuk: a kutatók erre alapozzák a plazmonos hipotézist (V. de Saue et al.: Angewandte Chemie (2020) 132.).