

Otrzymywanie szkła czerwonego przy użyciu purpury Kasjusza

MGR INŻ. MAGDALENA WOŹNIAK¹, DR HAB. INŻ. MAREK NOCUŃ PROF. AGH²,
DR INŻ. PAWEŁ PICHNIARCZYK⁴

1. INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH
ODDZIAŁ SZKŁA I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH W KRAKOWIE
2. AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA W KRAKOWIE
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI

WSTĘP

Związki srebra i złota do barwienia szkła stosowano już od starożytności. Do połowy XIX w. nie rozumiano mechanizmu pojawiania się barwy w wyniku rozkładu soli srebra i złota, jednak proces ten był powszechnie stosowany [2]. W średniowiecznym szkle zabarwionym na kolor czerwony znajdują się nanocząstki złota o średnicy około 20 nm, w szkle różowym o średnicy około 30 nm, zaś w szkle pomarańczowym nanocząstki o średnicy około 80 nm [3]. Barwione w ten sposób szkło znajdowało zastosowanie między innymi do konstrukcji witraży czy też luksusowych użytkowych wyrobów szklanych. Taki sposób barwienia szkła okazał się bardzo trwały, co pozwala nawet dziś cieszyć się pięknymi żywymi barwami w wielu średniowiecznych (a nawet starożytnych) szklanych dziełach sztuki.

W 1685 r. Andreas Cassius wydał swoją pracę *De Auro*, w której opisał proces wytwarzania czerwonego szkła przy użyciu mieszaniny HAuCl_4 i SnCl_2 , nazwanej później purpurą Kasjusza [4]. Pomimo praktycznego otrzymywania purpury Kasjusza, istota jej powstawania przez długie lata była nieznana. Jakkolwiek bez znajomości podstaw fizyko-chemicznych mechanizmu, otrzymywanie koloidalnego kompleksu na bazie chlorku złota(III) i wodorotlenku cyny(II) opisał w 1659 r. Johann Glauber. Ponadto, w latach 1679–1689, alchemik i wykładowca uniwersytetu w Wittenberdze Johann Kunckel stosował ten sposób barwienia w produkcji seryjnej wyrobów szklanych, z których wiele zachowało się do dziś [5]. Dzięki rozwojowi metod badań fizycznych i fizykochemicznych na przełomie XIX i XX w., udało się bliżej ustalić mechanizm nadawania czerwonego koloru przez cząstki koloidalnego złota. W tym zakresie swoimi badaniami szczególnie zasłużył się Richard Zsigmondy, który postawił tezę, iż zestalone szkło jest koloidem stałym, w którym złoto jest rozproszone [6]. Barwa tego układu koloidalnego jest wynikiem dwóch zjawisk optycznych – absorpcji światła i jego rozpraszania, które zależą m.in. od wielkości i kształtu cząstek fazy zdyspergowanej (koloidy złota mogą mieć różną barwę) [1].

Najstarszym znanym wyrobem z czerwonego szkła jest tzw. „Puchar Likurga”, datowany na IV w. n.e., zawierający zarówno cząstki złota, jak i srebra. Średnica nanocząsteczek wynosi około 50–70 nm [7]. W świetle odbitym kielich ten ma kolor jasnozielony, ale kiedy puchar oglądamy w świetle przechodzącym staje się on rubinowoczerwony (rys. 1).

Starożytni Rzymianie stworzyli tzw. „szkło dichroiczne” w którym występuje gra dwóch kolorów. Szkło takie przepuszczając dany kolor odbija jego barwę dopełniającą. Po nałożeniu kilkudziesięciu warstw szkła zawierającego cząstki złota i srebra kolor różni się w zależności od kąta obserwacji i kierunku padającego światła. Nanocząstki złota

mgr inż. Magdalena Woźniak



Technolog w Zakładzie Doświadczalnym Oddziału Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie, Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Prowadzi badania nad syntezą szkieł foto-nicznych zawierających fazę

metaliczną w postaci nanocząstek o zróżnicowanych kształtach. Zajmuje się również określeniem wpływu kształtu nanocząstek srebra i złota na barwę uzyskanych szkieł.

e-mail: m.skowron@icimb.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań szkieł barwionych purpurą Kasjusza. Syntezę barwnika przeprowadzono w oparciu o informacje zawarte w literaturze z 1917 r. [1]. Do badań wybrano szkło ołowiowe ze względu na większą rozpuszczalność złota w tego typu szklach. Wytopione szkła były bezbarwne, a w wyniku krystalizacji uzyskano barwę czerwoną. Intensywność i odcień barwy zależał od warunków krystalizacji. Rejestrowano fotograficznie barwę szkieł po krystalizacji, a w celu obiektywnego określenia zmian barwy wykonano analizy spektrofotometryczne.

SUMMARY

Acquiring of red glass using the Purple of Cassius

The paper presents the results of research conducted on glasses coloured with the Purple of Cassius. The synthesis of the dye was carried out based on information contained in the literature from 1917 [1]. The lead glass was selected for the survey due to the higher solubility of gold in these glasses. Molten glasses were colorless, and as a result of crystallization the red color was obtained. The intensity and hue depended on the crystallization conditions. The color of glass after crystallization was photographically registered, and spectrophotometric analysis was conducted in order to determine objectively the color changes.

SŁOWA KLUCZOWE

purpura Kasjusza, szkło czerwone, krystalizacja, nanocząstki złota

KEYWORDS

Purple of Cassius, red glass, crystallization, gold nanoparticles

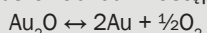


Rys. 1. Rzymski „Puchar Likurga” z IV w. Nanocząstki (70 nm) złota i srebra rozproszone w postaci koloidu w szkle są odpowiedzialne za jego barwę. Widok w świetle przechodzącym [8]. Źródło: fot. Marie-Lan Nguyen, CC BY 2.5.

i srebra o określonej średnicy silnie rozpraszają światło o danych długościach fal, np. odpowiadających barwie zielonej (550 nm). W świetle przechodzącym kolor zielony jest absorbowany i osoba obserwująca widzi tylko barwę czerwoną, która jest dopełnieniem zieleni. Ostatnie badania wykazały, że „Puchar Likurga” może zmieniać swoją barwę również w zależności od płynu, jakim jest napełniony. Naukowcy nie mogli wlać cieczy do tego cennego pucharu, dlatego obawiając się jego zniszczenia, wykonano jego kopię i do niej wlewano kolejno różne płyny. W przypadku wody, oleju, roztworów cukrów i soli zmiany barwy były łatwo zauważalne (np. czerwony dla oleju i jasnozielony dla wody) [9].

Innym przykładem zastosowania nanocząstek złota w szklach jest przedstawiony na rysunku 2 witraż z kościoła Varennes-Jarcy we Francji (I poł. XIII w.) [10].

Podczas wytopu szkła ze złotem, w wyniku dysocjacji związku, złoto rozpuszcza się w wysokiej temperaturze i nie wchodzi ze szkłem w reakcje chemiczne. Złoto nie barwi masy szklanej, ponieważ znajduje się ono w niej w stanie cząsteczkowego rozproszenia. W szkle z purpurą Kasjusza zachodzi następująca równowaga:

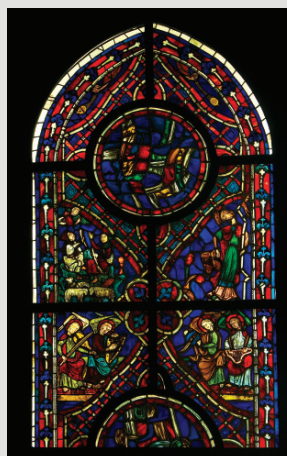


Topienie szkła barwionego złotem należy prowadzić w mocno utleniającej atmosferze, gdyż w przeciwnym wypadku złoto ulega redukcji wytrąca się i opada na dno tygla w postaci drobnych kropeł. Ponadto wytop należy prowadzić w wysokiej temperaturze, aby możliwie dużo złota rozpuściło się w szkle. W trakcie studzenia barwiona złotem masa szklana jest bezbarwna, natomiast barwa pojawia się przy powtórnym ogrzewaniu do temperatury zbliżonej do temperatury mięknięcia. W trakcie wygrzewania przy temperaturach leżących o ok. 100 K poniżej temperatury wyrobowej, szkło staje się przesycone złotem, ponieważ zmniejsza się jego rozpuszczalność i złoto wykryształowuje. Dobierając odpowiednio program wygrzewania możemy regulować ilość i wielkość kryształów.

Proces wywołania barwy w szkle w toku obróbki cieplnej, nazywany jest gęstnieniem barwy, natomiast w praktyce szklarskiej powszechnie stosowane jest określenie nawodzenie barwy. Z powodu małej ilości złota w szkle, kryształki rosną do niewielkich rozmiarów [11]. Krystalizacja złota zgodnie z regułami Tammanna zależy głównie od skłonności do krystalizacji (ilości zarodków powstających w jednostce czasu w jednostce objętości) i od szybkości krystalizacji (przyrostu wielkości kryształu w jednostce czasu) [12].

W szklach czerwonych rozmiar cząstek złota zmienia się od kilku do ok. 150 nm. Wielkość cząstek złota w szklach transparentnych nie przekracza 56 nm [11]. W postaci koloidalnego złota w szkle może znajdować się jedynie ok. połowy znajdującego się w nim złota. Pozostała ilość występuje w formie jonowej i nie barwi szkła.

Na otrzymanie szkła o różnym zabarwieniu od różowego, przez



Rys. 2. Barwiony nanocząstkami złota witraż z kościoła Varennes-Jarcy we Francji (I poł. XIII w.) [10]. Źródło: fot. Jebulon, Public Domain Mark 1.0.

fioletowe, aż do niebieskiego wpływ mają: skład chemiczny szkła, stężenie złota, warunki przeprowadzenia obróbki cieplnej, kształt nanocząstek. Kolor czerwony szkła charakteryzuje pik absorpcji przy 520 nm długości fali światła widzialnego. Szkło z purpurą Kasjusza przepuszcza, oprócz pasm absorpcyjnych promieni czerwonych, także promieniowanie niebieskie i fioletowe. Lepkość szkła i temperatura wytopu są ważnymi czynnikami determinującymi zarodkowanie i szybkość wzrostu cząstek, gdzie w efekcie tworzą się klastry złota o określonej morfologii i wielkości [13].

Przykładem unikatowej barwy w dziedzictwie kulturowym są właśnie szkła czerwone. Głównym, fizycznym efektem ich koloru jest wzbudzenie plazmonów powierzchniowych na nanocząstkach metali. Ponadto efekty interferencyjne spowodowane wielowarstwową strukturą dają efekt jasno mieniącego się połysku. W szklach czerwonych występuje zjawisko wzbudzenia plazmonów powierzchniowych. Plazmony są obiektami składającymi się z podłużnych fal rozchodzących się w materii poprzez oscylację dużych ilości ładunków elektrycznych. Plazmony występują w gazowych naładowanych plazmach, ale także w ciałach stałych zawierających wystarczającą ilość wolnych ładunków, takich jak metale o wysokiej gęstości elektronów przewodnictwa: metale szlachetne (złoto, srebro, miedź) i inne (metale alkaiczne i glin). Oscylacja ładunków ma zasadniczo podłużny charakter. Dlatego mogą być wzbudzone w ciele stałym tylko fale podłużne, to jest fale elektronów, a nie światło, które jest falą poprzeczną [14].

Dokładny proces produkcji szkła czerwonego stosowany przez rzemieślników w średniowieczu pozostawał niejasny i prawdopodobnie nie był dobrze rozumiany i kontrolowany przez twórców. Dlatego obecnie, gdy wiedza i metody badawcze pozwalają na pogłębienie wiedzy o mechanizmie istoty procesu barwienia, postanowiono odtworzyć technologię otrzymywania szkieł czerwonych barwionych purpurą Kasjusza. Opracowano skład chemiczny szkła do barwienia z użyciem purpury Kasjusza oraz ustalono optymalne warunki do nawodzenia barwy w toku specjalnego procesu obróbki cieplnej.

METODYKA BADAWCZA

Otrzymanie kwasu chlorozłotowego HAuCl_4

Wszystkie odczynniki chemiczne zakupiono w firmie Polskie Odczynniki Chemiczne, natomiast czyste złoto w postaci drutu o średnicy 0,5 mm zakupiono w Mennicy Polskiej.

W celu otrzymania kwasu chlorozłotowego, w pierwszej kolejności odważono czyste złoto w ilości 2 g, następnie złoto rozpuszczono w „wodzie królewskiej” (mieszanina stężonego kwasu solnego HCl i azotowego HNO_3 w proporcji 3:1). Proces rozpuszczania złota prowadzono na gorąco. Syntezę kwasu chlorozłotowego prowadzono wg receptury przedstawionej w preparatyce nieorganicznej [15].

Otrzymanie Purpury Kasjusza

Przygotowano 200 cm³ roztworu kwasu chlorozłotowego, zawierającego 3 g złota w postaci HAuCl₄ / I oraz 250 cm³ roztworu chlorku cynawego (3 g SnCl₂ / I) z dodatkiem kilku kropel kwasu solnego 63%. Roztwór złota wiano do 4 litrów wody destylowanej, a następnie przy intensywnym mieszaniu dodano roztwór chlorku cynawego. Jasnożółta barwa roztworu kwasu chlorozłotowego zmieniła się na ciemnofioletową (rys. 3).



Rys. 3. Roztwór purpury Kasjusza.

W wyniku reakcji kwasu chlorozłotowego z chlorkiem cyny wytrącił się czerwony, drobnokrystaliczny osad. Po ok. 100 godzinach płyn uległ całkowitemu odbarwieniu. Osad odsączono i przemyto wodą destylowaną.

Synteza szkła

Sporządzanie zestawu na szkło z purpurą Kasjusza nie różni się od sposobów stosowanych do otrzymywania innych rodzajów szkła. Opracowany skład chemiczny szkła do barwienia purpurą Kasjusza zawierał (w procentach wagowych): SiO₂ 43%; K₂O 10%; Pb₃O₄ 42%; B₂O₃ 2,5%; Na₂O 1%; Sb₂O₃ 0,5%; SnO 1%. Szkło topiono z surowców czystych w tyglach porcelanowych.

Otrzymany osad – purpurę Kasjusza wysuszono, roz tarto w moździerzu i w postaci proszkowej dodano do zestawu w ilości 0,03 g na 100 g szkła. Surowce ujednorodniono poprzez wymieszanie w moździerzu. Wytop prowadzono w piecu silitowym w temperaturze 1150°C, w czasie 40 min. Przy temperaturze topienia związki złota łatwo się rozkładają wydzielając metaliczne złoto, dlatego nie zachodzi potrzeba dodawania do zestawu reduktorów a wręcz przeciwnie, atmosfera w piecu powinna być utleniająca.

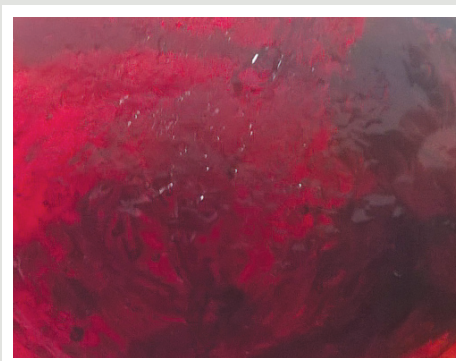
Analizy spektrofotometryczne

Analizy spektrofotometryczne w zakresie widzialnym przeprowadzono na spektrofotometrze UV-VIS Jasco V650 pomiar w zakresie 300–900 nm.

WYNIKI BADAŃ

W przypadku szkła ołowiowych, w celu uniknięcia redukcji związków ołowiu do metalicznego ołowiu, część topników wprowadzono w postaci saletry potasowej. Zdecydowano się na użycie szkła ołowiowego, ponieważ złoto lepiej się rozpuszcza w takim szkłe oraz więcej złota wydziela się w postaci koloidu podczas nawodzenia barwy [3]. W trakcie prowadzenia badań najbardziej optymalną barwę uzyskano już przy dodatku purpury Kasjusza w ilości 0,03 g na 100 g szkła. Obliczona zawartość czystego złota w szkłe wynosi 9,2·10⁻⁴ g Au/100 g szkła. Przy czym, już przy tak małej ilości złota uzyskano intensywną barwę (rys. 4).

Jeżeli chodzi o ilość dodawanego złota do szkła, to zakres



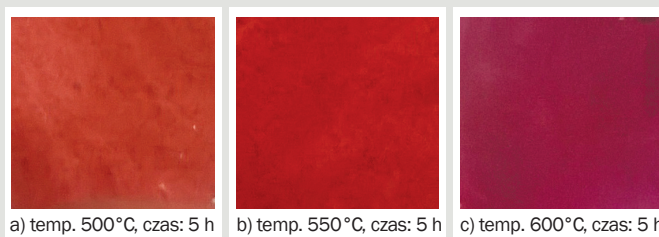
Rys. 4. Szkło z zawartością Au 9,2·10⁻⁴ g Au/100 g szkła po obróbce termicznej w czasie 10 h w temperaturze 500°C.

ilościowy dodatku złota jest stosunkowo szeroki, co umożliwia uzyskanie pożądanej intensywności barwy. Dla wyrobów grubościennych wystarcza już 0,008–0,001% złota metalicznego. W cieńszych warstwach takie szkło jest różowe. Dla otrzymania intensywnej barwy czerwonej w wyrobach cienkościennych należy dodawać 0,02–0,03% Au dla szkła bezołowiowych i 0,015–0,02% Au dla szkła wysokołowiowych. Z kolei dla szkła powlekanych ilość złota powinna wynosić 0,01–0,1%, w zależności od oczekiwanej intensywności barwy i grubości warstwy powlekającej [3].

W celu uzyskania szkła dobrej jakości o powtarzalnej i intensywnej barwie wprowadzono do zestawu szkła z purpurą Kasjusza domieszki: cyny w postaci soli SnCl₂ oraz tlenku antymonu. Dodatek ten ułatwił również proces nawodzenia barwy. Do zestawu nie wprowadzono cyny metalicznej, ponieważ jest ona reduktorem. Tlenek cynowy w szkłe czerwonym odgrywa rolę koloidu ochronnego, który stwarza warunki dla powolnego i równomiernego wzrostu cząstek złota i zabezpiecza szkło przed zbyt szybką zmianą barwy przy nawodzeniu. Natomiast tlenek antymonu sprzyja wymianie jonowej z metalem zawartym w szkłe ołowiowym, wpływając na bardziej intensywne, czerwone zabarwienie szkła [16].

Ponadto zauważono dodatkową zaletę zastosowania szkła ołowiowego w postaci znacznego skrócenia czasu nawodzenia barwy, który dla tego typu szkła jest stosunkowo długi, wynoszący kilkadziesiąt godzin. Optymalną barwę otrzymano już po 5 godzinach prowadzenia obróbki cieplnej. Zmianę barwy szkła z temperaturą i czasem krystalizacji pokazano na rysunku 5.

W wyniku przeprowadzonych badań z nawodzeniem barwy czerwonej w szkłe ołowiowym barwionym purpurą Kasjusza, poczyniono następujące obserwacje: przy długotrwałym wygrzewaniu w niższej temperaturze uzyskano szkło o bardziej intensywnym czerwonym kolorze. Barwa w szkłe pojawiała się stosunkowo wolno, ponieważ zawartość złota w szkłe jest bardzo mała. Zauważono, iż przy podniesieniu temperatury zabarwienie szkła pojawia się szybciej, ale tym samym zmniejsza się przepuszczalność promieniowania czerwonego i otrzymuje się szkło z intensywniejszym odcieniem fioletowym (rys. 5).



a) temp. 500°C, czas: 5 h b) temp. 550°C, czas: 5 h c) temp. 600°C, czas: 5 h

Rys. 5. Barwy szkła uzyskane dla różnych temperatur nawodzenia barwy.

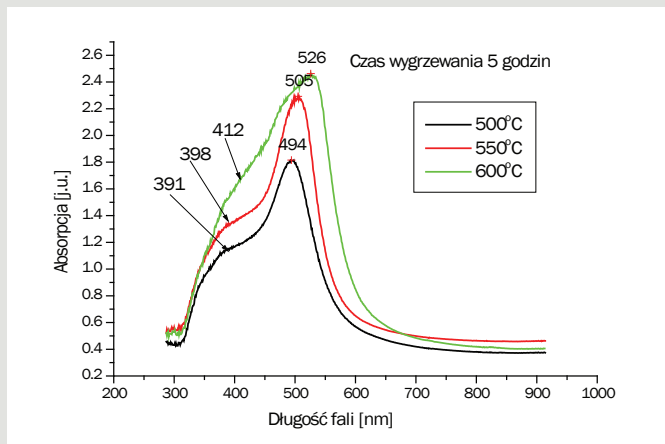
Zależność procesu krystalizacji w szklach z purpurą Kasjusza od temperatury wygrzewania

Wprowadzenie do szkła „purpury” w ilości 0,03 g / 100 g szkła powoduje krystalizację złota już w temperaturze 450°C. Szkła wygrzewane w temperaturach 500–600°C charakteryzują się dwoma wyraźnie rozdzielonymi pasmami absorpcyjnymi (rys. 6). Pozytcje pików absorpcji przesuwają się w kierunku fal dłuższych ze wzrostem temperatury. Ponadto obserwuje się wzrost intensywności pasma przy ok. 400 nm. Przesunięcie pasm absorpcji w kierunku dłuższych fal powoduje, że zwiększa się transmisja promieniowania niebieskiego i stąd obserwowany fioletowy odcień szkła wygrzewanego w 600°C. Kształt widm absorpcyjnych może być efektem obecności cząstek kulistych o dwóch różnych i dobrze zdefiniowanych wielkościach, ale może wynikać również z krystalizacji cząstek o kształcie wydłużonym. Położenie pasm absorpcyjnych pozwala przypuszczać, że wielkość cząstek mieści się w granicach 5–40 nm. Dokładne określenie kształtu i wielkości cząstek wymaga wykonania badań za pomocą mikroskopii transmisyjnej.

Cechą charakterystyczną jest również wzrost intensywności pasm absorpcyjnych z temperaturą wygrzewania. Wzrost temperatury powoduje obniżenie lepkości szkła, co umożliwia dyfuzję złota z dalszych odległości i dalszy wzrost kryształów.

Zależność procesu krystalizacji w szklach z purpurą Kasjusza od czasu wygrzewania

Badano wpływ czasu wygrzewania na barwę szkieł. Do badań wtypowano próbki szkieł zawierających purpurę Kasjusza w ilości 0,015 g / 50 g szkła. Szkła wygrzewano w temperaturze 600°C w czasach od 1 do 10 godzin. Wyniki przedstawiono na rysunku 7.

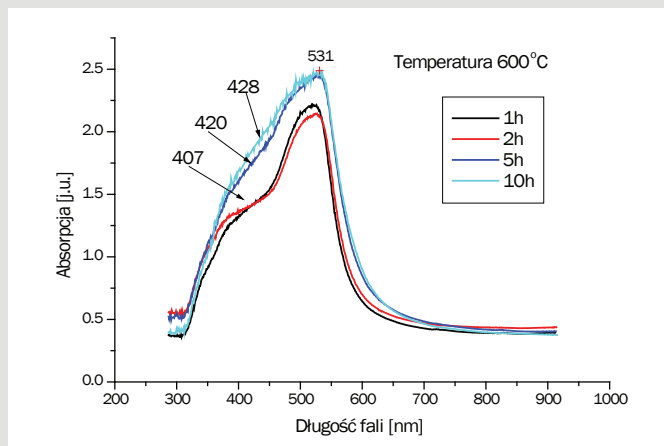


Rys. 6. Widma absorpcyjne szkieł dla różnych temperatur wygrzewania: 500°C, 550°C, 600°C.

Zmiana czasu wygrzewania prowadzi do wzrostu intensywności pasma absorpcyjnego przy ok. 420 nm z jednoczesnym przesunięciem w kierunku fal dłuższych, natomiast intensywność i położenie pasm ok. 530 nm nie ulega większej zmianie. Należy więc sądzić, że rośnie liczba oraz wielkość zarodków krystalizacji – cząstek o średnicach w zakresie 4–10 nm, które wykazują absorpcje przy tych długościach fali światła.

WNIOSKI

W ramach niniejszej pracy syntetyzowano barwnik purpurę Kasjusza według dawnych receptur, który następnie zastosowano do barwienia szkła. Wybrano szkło ołowiowe o zawartości ołowiu 42% wag. W wyniku przeprowadzonego procesu krystalizacji uzyskano szkła czerwone. Intensywność i odcień barwy w badanych szklach była zależna od ilości barwnika i warunków prowadzenia procesu



Rys. 7. Widma absorpcyjne szkieł dla różnych czasów nawodzenia barwy.

krystalizacji. Dla badanych szkieł zabarwienie bladioróżowe uzyskano już po krystalizacji w temperaturze 450°C. Wzrost temperatury krystalizacji przy stałym czasie wygrzewania prowadził do otrzymania szkieł o większej intensywności barwy i odcieniu fioletowym. Wzrost czasu krystalizacji w ustalonej temperaturze prowadził jedynie do wzrostu intensywności barwy. Otrzymane szkło może znaleźć zastosowanie do wytwarzania wyrobów artystycznych, szczególnie ze względu na szeroką gamę barw, jakie można uzyskać w tym szkłe poprzez sterowanie procesem krystalizacji.

Praca finansowana z działalności statutowej nr 3NS07D16 w 2016 roku.

LITERATURA

- [1] Zsigmondy R. (1917), *The Chemistry of Colloids*, New York
- [2] Faraday M. (1857), *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, „Philosophical Transactions of the Royal Society of London”, 147, 145–181, DOI: 10.1098/rstl.1857.0011
- [3] Weyl W. A. (1954), *Coloured Glasses*, Sheffield
- [4] Minten K., Messer J. (1992), *‘The Purple of Cassius’: A Recurrent Gold Finger, Tab-plating Problem*, „Circuit World”, 19 (1), 44–52
- [5] Hunt L. B. (1976), *The True Story of Purple of Cassius*, „Gold Bulletin”, 9 (4), 134–139, DOI: 10.1007/BF03215423
- [6] Siedentopf H., Zsigmondy R. (1903), *Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser*, „Annals of Physics”, 10, 1–39
- [7] Gartia M. R., Hsiao A., Pokhriyal A., Seo S., Kulsharova G., Cunningham B. T., Bond T. C., Liu G. L. (2013), *Colorimetric Plasmon Resonance Imaging Using Nano Lycurgus Cup Arrays*, „Advanced Optical Materials”, 1, 68–76
- [8] British Museum, M&ME 1958.12-2.1
- [9] Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgitt C. (2007), *The Lycurgus Cup – a Roman nanotechnology*, „Gold Bulletin”, 40(4), 270–277
- [10] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vitrail_Varennes_Jarcy_MNMA_Cluny.jpg
- [11] Nowotny W. (1958), *Szkła barwne*, Warszawa
- [12] Tammann G. (1931), *The Structure of Crystals*, „Zeitschrift für anorganische Chemie Journal”, 181
- [13] Jitwatharakomol T., Meechoowa E., Jiarawattananon M., Jiemsirilars S. (2012), *Kinetic Investigation on the Color Striking of Gold Ruby Glass*, „Procedia Engineering” 32, 584–589.
- [14] Lafait J., Berthier S., Andraud C., Reillon V., Boulenguez J. (2009), *Physical colors in cultural heritage: Surface plasmons in Glass*, „C. R. Physique” 10, 649–659
- [15] Galecki J. (1964), *Preparatyka nieorganiczna*, Warszawa
- [16] Gil C., Villegas M.A. (2004), *Ruby coloured lead glasses by generation of silver nanoparticles*, „Materials Chemistry and Physics” 88, 185–191