

Kieselglases zu vergleichen. Da bei einer so geringen Strahlung die Fehlerquellen der Anordnung stärker hervortreten, möchten wir von einer weiteren Diskussion an diesen farblosen Gläsern absehen. Umso deutlicher ist dafür der Einfluß

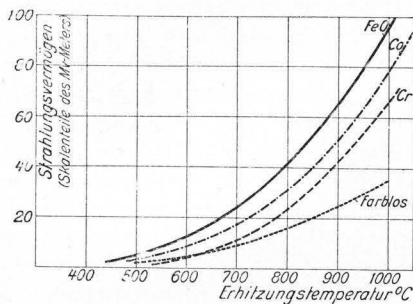


Bild 4.  
Strahlungsvermögen von reinen  $\text{Na}_2\text{O}$  · 3  $\text{SiO}_2$ -Gläsern.  
(Kobaltglas:  $\frac{1}{2}$  %  $\text{CoO}$ ;  
Chromglas:  $\frac{1}{2}$  %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  
Eisenoxydulglas: mit rd. 2%  $\text{FeO}$  und  $1\frac{1}{2}$  %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .)

von Eisen- und Kobaltoxydul, welche beide bekanntlich im UV und UR starke Absorption<sup>1)</sup> und damit starke Emission besitzen. Erheblich kleiner ist das Strahlungsvermögen eines mit

<sup>1)</sup> Ch. Andresen-Kraft, Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, S. 577—597.

Chromoxyd gefärbten Glases, obgleich sich dem Auge eine sehr deutliche und interessante Farbvertiefung mit einem Umschlag nach dem roten Teil des Spektrums darbietet.

Wir sind uns darüber klar, daß die Bestimmung der Gesamtstrahlung nur von orientierendem Wert ist. Will man genauere Zahlen über das Strahlungsvermögen gewinnen, um hierdurch etwa Aufschlüsse über die Konstitution des Glases bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten, so ist eine Bestimmung der Strahlung für die einzelnen Spektralbereiche und insbesondere die Bestimmung der UR-Strahlung unbedingt erforderlich. Derartige spektral-photometrische Messungen mußten wegen der damit verbundenen Schwierigkeiten vorläufig zurückgestellt werden. Einfacher erwies es sich dagegen, den Temperaturgang der Absorption der Gläser zu bestimmen, worüber wir an anderer Stelle noch ausführlicher berichten wollen. Wir hoffen auf diesem Wege weitere Aufschlüsse über das Verhalten der Gläser bei höheren Temperaturen zu erhalten.

## Der Einfluß von Cer und Arsen auf das photochemische Verhalten von Silikatgläsern\*).

Von F. Eckert und K. Schmidt.

(Mitteilung aus dem Glastechnischen Laboratorium der T.H. Berlin.)

(Eingegangen 7. Dezember 1931.)

Einleitung. — Zur Theorie der Verfärbung. — Rohstoffe und Untersuchungsverfahren. — Versuchsergebnisse: Verfärbung, Fluoreszenz, Phosphoreszenz, Thermolumineszenz an Gläsern verschiedener Zusammensetzung und Herstellungsweise. — Zusammenfassung.

### 1. Einleitung.

Vor einigen Jahren hatte der eine von uns die Veränderung gewisser Cer-gläser im Licht beschrieben und dabei erstmalig einen Zusammenhang mit Luminiszenz-Erscheinungen entdeckt<sup>1)</sup>.

In der Zwischenzeit ist der Zusammenhang dieser lichtelektrischen und photochemischen Erscheinung von R. W. Pohl<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern an Kristallen weitgehend untersucht und erklärt worden. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten beginnt die photochemische Erscheinung am Glase, dem klassischen

\*) Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden größtenteils vor  $1\frac{1}{2}$  Jahren in einer Diplom-Arbeit, die bisher nicht im Druck erschien, aber Juni 1930 vorgelegt wurde, festgelegt. In der Zwischenzeit sind eine Reihe von Tatsachen, insbesondere die der Wechselwirkung von Cer und Arsen, durch neuere Arbeiten am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung bestätigt worden. Wir möchten aus diesem Grunde auf die von diesem inzwischen veröffentlichte Arbeit (J. Löffler: Untersuchungen über die Cer-Entfärbung. I. Glastechn. Ber., 9. Jg. 1931, H. 11, S. 501—506) hinweisen.

<sup>1)</sup> F. Eckert, Z. techn. Physik, 7. Jg. 1926, S. 300—301. (Ref. Glastechn. Ber., 5. Jg. 1927/28, S. 279—280.)

<sup>2)</sup> R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. f. Physik, Bd. 48, Jg. 1928, S. 348; Bd. 57, Jg. 1929, S. 145; Bd. 59, Jg. 1930, S. 812; Bd. 64, Jg. 1930, S. 606. — Ebenda weitere Lit.

amorphen Körper, wieder erneutes Interesse zu gewinnen. Der Mangel an einem Ausbau der Theorie des amorphen festen Körpers bietet uns vorläufig wenig Unterlagen für eine Ausdehnung der gegenwärtig üblichen Betrachtungsweise des Effektes auf unser Gebiet, zumal das Tatsachenmaterial hier dürftig und vor allem wenig einheitlich ist.

In neuerer Zeit interessiert von technischer Seite der Zusammenhang von Ultraviolett-Durchlässigkeit und Verfärbung des Glases<sup>†)</sup>. Man hat gefunden, daß normale Glassätze, übertrieben reduzierend geschmolzen und konserviert, die ultravioletten Absorptionsgebiete stark nach dem kurzwelligen Teil verschoben. Man hat nachträglich bemerkt, daß viele dieser Gläser im Licht wenig stabil sind und sich unter Braunfärbung so verhalten, als ob eine Oxydation erfolge. Die gleichen Erscheinungen kennen wir als Verfärben von eisen- und manganhaltigen Gläsern durch Röntgenstrahlen an Röntgenröhren<sup>††)</sup>.

†) Vgl. zahlreiche Ref. in den Glastechn. Ber., z. B. 6. Jg. 1928/29, S. 311, 320; 7. Jg. 1929/30, S. 597; 8. Jg. 1930, S. 169, 170, 428, 498; 9. Jg. 1931, S. 115—116, 616—619.

††) Literatur s. im Aufsatz J. Hoffmann: „Verfärbung von Gläsern . . . durch  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen“. Glastechn. Ber., 8. Jg. 1930, S. 482—490.

Dieses neue Absorptionsgebiet, welches die Verfärbung im Sichtbaren hervorruft, tritt bei einfachen Gläsern meistens im Violett auf, daher die damit verbundene gelblich-bräunliche „Verfärbung“. Diese Erscheinung und die damit verbundene und gesteigerte U.-V.-Absorption ist schon vor etwa 8 Jahren in einem amerikanischen Patent zur einfachen Erzeugung von U.-V.-Licht absorbierenden Brillengläsern benutzt worden. Man hat dabei gewöhnliche Brillengläser durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen braun gefärbt und sie somit wirksam zum Schutz der Augen gegen kurzwelliges Licht gemacht. Die „Haltbarkeit“ dieser Verfärbung ist aber ebenfalls instabil. Bekanntlich kann diese Verfärbung durch Erwärmung wieder vollständig rückgängig gemacht werden. Dieses „Verfärben“ und „Entfärben“ ist beliebig oft umkehrbar.

## 2. Zur Theorie der Verfärbung.

Photochemisch bedeutet diese Verfärbung das Entstehen eines latenten Bildes (das selbstverständlich unter gewissen Bedingungen auch entwicklungsfähig wäre). Mindestens beschränken sich aber die optischen Erscheinungen bei einer Reihe von Gläsern, die Verfärbung zeigen, nicht nur auf diese Verfärbung, sondern sind mit Fluoreszenz und Phosphoreszenz verbunden. Auf diese drei Elementar-Prozesse verteilt sich die Wirkung der in den einzelnen Absorptionsgebieten aufgenommenen Lichtenergien.

Pohl und seine Mitarbeiter haben seit einigen Jahren die Lichtabsorption bei einfachen Ionen-Gittern, denen der Alkali-Halogenide, untersucht. Dabei wird primär die gesamte eingestrahlte Lichtenergie in chemische umgewandelt; eine Wärmewirkung folgt als Sekundär-Reaktion. Bei Mischkristallen ist der Mechanismus der Absorption anders und komplizierter; hier wird in der kurzwelligen Bande Fluoreszenz und Phosphoreszenz erregt, in der langwelligen nur Fluoreszenz.

Die Arbeiten über Alkali-Halogenide haben folgendes festgestellt: Es existiert ein kurzwelliges Absorptionsgebiet, das ein Kristall zeigt, der geschmolzen und im Dunkeln abgekühlt wurde. Lichtabsorption in dieser Bande I führt zu einer Verfärbung des Kristalles. Es entsteht eine langwellige Absorptionsbande II, herrührend von neugebildeten Zentren eines latenten Bildes.

Die Lichtabsorption in der Bande II bewirkt eine irreversible Entfärbung (Zerstörung des latenten Bildes) und eine reversible Erregung. Beide Vorgänge können je nach Kristallbeschaffenheit und Temperatur voneinander getrennt werden.

Der Uebergang von Bande I zu II, der Aufbau des latenten Bildes, ist nicht mit einer Elektrizitätsbewegung meßbarer Größe verbunden. Dagegen erfolgt die Entfärbung, der Uebergang von Bande II zu I, unter Elektronenbewegung.

Die reversible Erregung tritt bei hinreichend tiefer Temperatur auf. Die Veränderung des

Absorptionsspektrums dabei kann beschrieben werden durch eine Aenderung der Bande II in zwei überlagerte Banden II' und III. Diese Veränderung kann durch Erwärmung wieder in die Absorptions-Bande II übergeführt werden. Der erste Uebergang von Spektrum II nach III erfolgt ebenfalls unter Elektronenbewegung, ebenso wie die Umkehr von III nach II. Es ist dabei gleichgültig, ob der letztgenannte Uebergang durch Absorption „langwelligen“ Lichtes oder durch Erwärmung ausgelöst wird.

Diese an den einfachsten Kristallen gefundenen Ergebnisse gelten generell auch für die Vorgänge bei Gläsern, wie dies durch die Liebenswürdigkeit R. W. Pohls an einem Versuch unserer erhaltenen Gläser festgestellt wurde.

Bei Glas werden selbstverständlich die Absorptionsgebiete breit und verwaschen sein und können sich sogar teilweise überlagern, weshalb das optische Bild verwaschen erscheint. Dies drückt sich auch durch die unreine Farbe in den Verfärbungs-Erscheinungen aus, die auch durch Absorptionsmessungen nicht einfach festzustellen sind. Wir haben uns deshalb in der vorliegenden Arbeit darauf beschränkt, sie in einfacher Weise zu klassifizieren und zu beschreiben. Für eine experimentelle Arbeit analog den Pohlschen Untersuchungen auf Glas müßte vor allem auch mit spektral zerlegtem Licht gearbeitet werden. Dem stehen aber sehr große Schwierigkeiten wegen der Kleinheit des photochemischen und lichtelektrischen Effektes bei Glas entgegen.

Es wurde mehrfach beobachtet, daß beispielsweise mit Quarzlampe Licht bestrahlte Gläser, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt wurden, in der Verfärbung zurückgingen. So „bleichen“ allgemein auch mit Röntgenstrahlen verfärbte Gläser im Sonnenlicht wieder aus.

Die Pohlschen Messungen mit spektral zerlegtem Licht an Glas wiederholt, würden nun unmittelbare Antwort auf diese bisher schwer verständlichen Verhältnisse bringen. Dabei muß allerdings stets die sekundäre Erwärmung, welche die Gläser bei dieser Bestrahlung erleiden, mit berücksichtigt werden.

Wir möchten zunächst nur das von uns experimentell gesammelte Erfahrungsmaterial hiermit bekanntgeben, ohne uns durch die bei einfachsten Kristallen gefundenen Ergebnisse zu ungefestigten Analogieschlüssen verleiten zu lassen. Immerhin scheinen die Unterlagen für eine systematische Beschreibung der Luminiszenz- und photochemischen Erscheinungen bei Glas nunmehr einigermaßen gegeben zu sein.

## 3. Rohstoffe und Untersuchungsverfahren.

Die einzelnen Rohstoffe, welche das Gemenge bilden sollen, wurden in trockenem Zustande verwogen und in einer kleinen Mischtrömmel ungefähr eine halbe Stunde lang bei nicht zu hoher Umdrehungszahl gut gemischt, um ein möglichst homogenes Gemenge zu erhalten.

Die Schmelzen wurden teils in einem Gas-Luft-Gebläseofen teils in einem elektrischen Kohlegrießofen ausgeführt.

Die erschmolzenen Glasproben wurden der Bestrahlung durch U.-V.-Licht ausgesetzt. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe der Quarzlampen-Gesellschaft m. b. H., Hanau, für 220 Volt ohne Filterglasscheibe. Die Glasproben wurden in 30 cm Entfernung vom Brenner belichtet, um Wärmewirkung seitens des Brenners möglichst zu vermeiden.

Es wurden folgende Rohstoffe verwendet: Kieselsäure als Hohenbockaer Glassand mit 0,0062%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,0245%  $\text{TiO}_2$ , Tonerde wurde als Kaolin mit 0,0037%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Borsäure in Form von calciniertem, gemahlenem Borax, Natron als calcinierte Soda und Natronsalpeter, Kali als Pottasche und Kalisalpeter, Calciumoxyd als gefällter Kalk, Arsenoxyd als Arsenik. Cer wurde dem Gemenge als Cernitrat  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Zu weiteren Versuchen wurde ein Cerpräparat von 80 bis 85%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  verwendet; es enthielt auf Gesamtoxyd 80 bis 85% Ceriumoxyd; der Rest bestand aus 1,5 bis 1% Praseodymoxyd, 6 bis 4,5% Neodymoxyd und 0,5% anderen Erden. Titan wurde den Gläsern in Form von Titandioxyd zugesetzt. Als weitere Zuschläge zum Gemenge dienten Praseodym- und Neodymoxyd in Form ihrer Hydrate. Zu anderen Versuchsschmelzen wurden dem Gemenge Antimon in Form von Antimonoxyd  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , Wismut als Nitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  und Vanadinoxyd als Oxyd  $\text{V}_2\text{O}_5$  hinzugefügt\*).

Der Eisen- und, wo es nötig schien, auch der Titangehalt wurde bei allen Rohstoffen durch Analyse und Kolorimetrierung nach bekannten Verfahren unter allen erdenklichen Vorsichtsmaßregeln bestimmt.

#### 4. Versuchsergebnisse.

##### A. Gläser mit Cer-Zusatz.

Es wurde, wie für all die übrigen untersuchten Gläser, von zwei Grundgläsern ausgegangen, von S 5 und S 23.

S 5 war ein Alkali-Kalk-Bor-Glas aus 66,2%  $\text{SiO}_2$ , 8,8%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7,9%  $\text{CaO}$ , 4,1%  $\text{K}_2\text{O}$ , 11,8%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 0,3%  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

S 23 war ein Alkali-Kalk-Glas aus 73%  $\text{SiO}_2$ , 10%  $\text{CaO}$  und 17%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Durch steigenden Zusatz von 0,005 bis 10,24%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , als Cernitrat zugesetzt, zu 100% des Grundglases S 5 wurde eine systematische Schmelzreihe von 15 Gläsern geschaffen. Die Belichtung ergab eine Steigerung der Intensität der Verfärbung von 0,01%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ab mit steigendem Cergehalt.

Nach 2 Stunden Belichtung war das Optimum der Verfärbung (gelbe Glasfarbe) am Glase mit 2,56%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  schon erreicht. Zugleich zeigt

dieses Glas das Maximum an Verfärbung, also dunkelgelbe Farbe, bereits nach 12 Stunden. Das Glas mit 0,005%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  zeigte erst nach 60 Stunden Belichtung leicht gelbliche Verfärbung. Bei einem Zusatz von 0,005%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  scheint die Mindestmenge für eine merkliche Verfärbung im Glase zu liegen.

Es wurden ferner gemäß Grundglas S 23 zwei Gläser S 58 und S 59 mit 0,590  $\text{As}_2\text{O}_5$  und 0,02 bzw. 0,50%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  erschmolzen, und zwar im elektrischen Ofen aus chemisch reinen Substanzen.

Ein Vergleich dieser Gläser mit den Gläsern der Schmelzreihe S 5 (s. oben) mit entsprechendem Cergehalt zeigt bezüglich ihrer Verfärbung, daß für die beiden letzten Gläser zur gleichen Verfärbungsintensität eine kürzere Belichtungszeit erforderlich ist. Bereits nach 3 Stunden weisen diese beiden Gläser die Farbe auf, welche S 58 und S 59 erst nach 12 Stunden angenommen haben.

Vergleicht man die nach dem  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ -Prozentgehalt entsprechenden Gläser der Versuchsreihe S 5 mit zwei Gläsern, denen Cer als Ceroxyd zugesetzt worden war, so zeigt sich nahezu Uebereinstimmung in der Verfärbung.

Bei der Belichtung von Glasproben der Cergläserreihe S 5 fluoreszierten diese in blauer Farbe, und zwar steigerte sich die Intensität der Farbe mit dem Cergehalt bis zu einem Zusatz von 0,64%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , um dann wieder abzunehmen und in gelblichgrüne Farbe überzugehen.

Bei völliger Dunkelheit konnte man bereits nach einer Belichtungszeit von 5 min eine deutliche Phosphoreszenz in weißer Farbe an den Cergläsern beobachten, und zwar steigerte sich auch hier die Intensität der Phosphoreszenz mit dem Cergehalt. Diese Phosphoreszenz zeigte sich an allen Cergläsern. Das Maximum der Fluoreszenz fiel mit dem der Phosphoreszenz zusammen (0,64%  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ). Legte man die belichteten Glasproben im Dunkeln auf eine erhitzte elektrische Heizplatte, so wurde die Phosphoreszenz durch Temperaturerhöhung zwar intensiviert, doch dadurch auch zum schnelleren Abklingen gebracht.

Erhitzt man die verfärbten Glasproben in einer elektrisch geheizten Muffel bis zur Entspannungstemperatur bei etwa 420° C, so konnte man ein plötzliches Verschwinden der gelblichen Verfärbung beobachten. Die Glasproben hatten nach dem Abkühlen wieder die Farbe wie vor der Belichtung angenommen. Dieser Vorgang war beliebig oft reproduzierbar. Ein langsamer Rückgang der Verfärbung konnte schon von 120° C ab festgestellt werden.

Bei allen ausgeführten Belichtungsversuchen an Glasproben wurde gleichzeitig zur Kontrolle eine Probe der cerfreien Grundgläser S 5 oder S 23 dem U.-V.-Licht ausgesetzt; doch niemals wurde bei diesen Gläsern irgend eine Veränderung bezüglich der Glasfarbe beobachtet.

\*) Die genannten Präparate, wie Cernitrat, Ceroyd, Praseodym- und Neodymhydrat sowie Vanadinoxyd wurden von der Firma Deutsche Gasglühlicht-Auer-Ges. m. b. H. liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

Wurde die Entfärbung der verfärbten Gläser auf einer elektrischen Heizplatte bei etwa 400°C ausgeführt, so zeigte sich im Dunkeln kurze Zeit nach dem Auflegen der Gläser auf die erhitzte Platte eine Thermolumineszenz in weißem Lichte. Diese konnte noch stark intensiviert dadurch werden, daß man das Glas gepulvert auf die heiße Platte streute.

#### B. Gläser mit $B_2O_3$ , $NaNO_3$ , $KNO_3$ , $Na_2SO_4$ , $NaCl$ als Zusatz.

Im Verlauf der bisherigen Arbeit waren Fragen bezüglich der Einwirkung der Gemengezusätze entstanden. Um durch weitere Versuche auch dieses Problem zu untersuchen, wurde das bereits erwähnte Grundglas S 23 mit Arsenik, Natronsalpeter, Natriumsulfat, Natriumchlorid und Borax in verschiedenartiger Zusammenstellung und mit 0,5%  $Ce_2O_3$  als Cernitrat zugesetzt, geschmolzen. Die Gläser mit konstantem  $Ce_2O_3$ -Gehalt (0,5%) und steigendem  $B_2O_3$ -Gehalt von 0,5 bis 8,0% ergaben bei 30stündiger Belichtung keine Farbänderungen.

Auch die Einführung von 1%  $Na_2O$  im Grundglas S 23 als Salpeter, Sulfat oder Chlorid lieferte keine merkliche photochemische Empfindlichkeit des Glases. Nur das Glas mit 0,5%  $As_2O_3$  neben Natronsalpeter wurde bei 5 bis 10stündiger Belichtung gelb bis dunkelgelb. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Glas ohne Salpeterzusatz zeigt, daß die Verfärbung durch diesen Zusatz beschleunigt wurde.

Tafel 1. Zusammensetzung und Farbe der untersuchten Gläser.

Schmelze Nr.	Grundglas Nr.	$Ce_2O_3$ %	$As_2O_3$ %	Sonstige Zusätze	Glasfärbung (sehr licht)
S 16	S 5	0,5	—	—	grün
S 26	S 23	0,5	0,5	—	farblos
S 27	S 23	—	0,5	—	farblos
S 42	S 23	—	1,0	—	gelbgrün
S 42 A	S 23	—	2,0	—	gelbgrün
S 47*)	S 23	—	1,0	—	gelbgrün
S 51*)	S 23	—	2,0	—	gelbgrün
S 32	S 23	0,5	—	0,5 % $Sb_2O_3$	farblos
S 33	S 23	0,5	—	0,5 % $Bi_2O_3$	grünlich blau
S 39	S 23	0,5	—	0,5 % $V_2O_5$	rasengrün
S 43	S 23	—	—	1,0 % $Sb_2O_3$	blaugrün
S 44	S 23	—	—	1,0 % $Bi_2O_3$	grünblau
S 8	S 5	—	0,3	0,2 % $Pr_2O_3$	gelblich grün
S 22	S 5	—	0,3	0,5 % $Pr_2O_3$	grünlich gelb
S 7	S 5	—	0,3	0,2 % $Nd_2O_3$	grünlich blau
S 57**)	S 23	—	1,0	—	farblos
S 48	S 23	—	0,5	0,17 % $TiO_2$	farblos
S 49	S 23	0,5	0,5	0,17 % $TiO_2$	grün
S 50	S 23	—	—	0,33 % $TiO_2$	grünblau
S 45	S 23	0,5	0,5	mit $O_2$ geblasen	farblos
S 46	S 23	0,5	0,5	mit $H_2$ geblasen	blaugrün

\*) Im elektrischen Ofen mit chemisch reinen Rohstoffen geschmolzen.

\*\*\*) Im elektrischen Ofen mit chemisch reinen Rohstoffen, nur  $SiO_2$  als Sand, geschmolzen.

#### C. Gläser mit $As_2O_3$ , $Sb_2O_3$ , $Bi_2O_3$ , $V_2O_5$ , $Nd_2O_3$ , $Pr_2O_3$ als Zusatz.

Die Zusammensetzung der verschiedenen Gläser ergibt sich aus der Tafel 1.

Bei der Belichtung mit U.-V.-Strahlen wurde S 16 bereits nach 2 Stunden heller und änderte sich innerhalb 35 Stunden nicht weiter. S. 26 mit 0,5%  $As_2O_3$  war nach 5 Stunden hellgelb, nach 10 Stunden gelb verfärbt. S 27, ohne Cer, nur mit 0,5%  $As_2O_3$ , hatte sich von farblos nach 5 Stunden gelblich, und nach 50 Stunden in Gelb mit dunkelgelber Oberfläche verfärbt. Bei der Belichtung von S 42 und S 42 A verfärbte sich das Glas nach 15 Stunden hellgelb und hatte nach 40 Stunden gelbe Färbung angenommen.

An den beiden Gläsern S 47 und S 51, die im elektrischen Ofen aus chemisch reinen Rohstoffen geschmolzen waren, zeigten sich folgende Verfärbungserscheinungen: S 47 mit 1%  $As_2O_3$  verfärbte sich nach 2 Stunden an der Oberfläche hellgelb und war nach 25 Stunden grüngelb gefärbt. S 51 mit 2%  $As_2O_3$  hatte sich schon nach 2 Stunden hellgelb, nach 8 Stunden bereits gelb verfärbt.

S 32 mit 0,5%  $Sb_2O_3$  war bereits nach 2 Stunden von farblos in Hellgelb verfärbt und zeigte nach 40 Stunden eine gelbe Farbe. S 33 mit 0,5%  $Bi_2O_3$  hatte sich nach 2 Stunden an der Oberfläche gelb und nach 30 Stunden an der Oberfläche dunkelgelb verfärbt. Die grünlich-blaue Glasfarbe war dabei entfärbt. S 39 mit 0,5%  $V_2O_5$  verfärbte sich nach 10 Stunden hellgelb und zeigte nach 15 Stunden gelbe Färbung.

Unter U.-V.-Licht veränderte sich S 43 innerhalb von 40 Stunden nicht; dagegen war die Farbe von S 44 nach 15 Stunden schwach hellgelb, und nach 40 Stunden war die Glasprobe farblos. Das Glas hatte sich also bei Belichtung entfärbt.

S 8 mit 0,2%  $Pr_2O_3$  und S 22 mit 0,5%  $Pr_2O_3$  hatten sich nach 2 Stunden hellgelblich verfärbt. S 7 mit 0,2%  $Nd_2O_3$  zeigte keine Verfärbung. Nach 35 Stunden hatten S 8 und S 22 eine dunkelgelbe Oberfläche, während S 7 an der Oberfläche nur gelblich verfärbt war.

Fluoreszenz in blauem Lichte konnte nur an den Gläsern S 16, S 26, S 32, S 33 festgestellt werden. S 39 fluoreszierte gelb. — Phosphoreszenz zeigte nur S 26. — Thermolumineszenz wurde an sämtlichen Gläsern festgestellt.

Antimon, Wismut und Vanadin bewirken also auch ohne Arsen im Cerglas Verfärbung. Doch ist für diese Gläser eine größere Belichtungsdauer erforderlich als für Gläser mit Arsen, um die gleiche Färbung zu erhalten. Das Glas mit Antimon ohne Cer verfärbte sich nicht, mit Wismut dagegen nach 40 Stunden von Grünblau in Grünlichgelb.

Gläser aus Grundglas S 5 mit Praseodym und Neodym, ohne Cer, aber mit Arsen, verfärbten sich ebenfalls, allerdings langsamer als das entsprechende Cerglas.

Cergläser müssen stets Arsen, Antimon, Wismut oder Vanadin enthalten, wenn sie sich verfärben sollen.

Phosphoreszenz ist nur an arsenhaltigen Cergläsern feststellbar.

#### D. Einfluß des Titan- und des Eisengehaltes.

Außerdem wurden 3 Schmelzen mit Titandioxyd im Gebläseofen aus dem Grundglas S 23 geschmolzen (siehe Tafel 1).

S 50 mit Titan ohne Arsen und Cer verfärbte sich nicht. S 48 mit Titan und Arsen ohne Cer verfärbte sich nur an der Oberfläche gelblich. S 49 aber mit Titan, Arsen und Cer hatte sich bereits nach 5 Stunden gelb verfärbt. Eine Gegenüberstellung der Schmelze S 26 (aus Grundglas S 23 mit Cer und Arsen) mit der Schmelze S 49 zeigte, daß im Glase S 49 bereits in der Hälfte der Zeit eine gelbe Verfärbung eingetreten war. Daraus ist ersichtlich, daß auch Titan ein wichtiger Faktor für die Verfärbung ist.

Der Einfluß des Eisengehaltes ergibt sich aus folgendem Versuch: In S 57 wurde gegenüber S 47 die chemisch reine gefällte Kieselsäure durch Sand ersetzt und gleichfalls 1%  $As_2O_3$  zugegeben. Die geringe Erhöhung des Eisengehaltes\*) bewirkte eine starke Beschleunigung der Verfärbung. S 57 war bereits nach 3 Stunden gelb verfärbt, während S 47 nur eine hellgelbliche Oberfläche zeigte. Beide Gläser waren frei von Cer und wurden aus chemisch reinen Rohstoffen im elektrischen Ofen erschmolzen.

\*) S 47 enthielt 0.045%  $Fe_2O_3$  und 0.075%  $TiO_2$ ; S 57 0.072%  $Fe_2O_3$  und 0.093%  $TiO_2$ , während bei den übrigen Gläsern, die mit natürlichen Rohstoffen im Gebläseofen geschmolzen wurden, 0.071 bis 0.074%  $Fe_2O_3$  und 0.150%  $TiO_2$  gefunden wurden.

#### E. Einfluß der Oxydationsstufe des Eisens, sowie verschiedener Schmelz-atmosphären.

Um ferner festzustellen, wie weit die Oxydationsstufe des Eisens für die Cergläser von Einfluß ist, wurde je ein Glas mit 0,5%  $Ce_2O_3$  und 0,5%  $As_2O_3$  des Grundglases S 23 oxydierend — S 45 — und reduzierend — S 46 — im Gebläseofen geschmolzen.

Das reduzierend geschmolzene Glas S 46 — es wurde Wasserstoff in die Schmelze eingeleitet — verfärbte sich bei Belichtung nicht, sondern seine Glasfarbe wurde heller entfärbt.

Dagegen verfärbte sich das oxydierend geschmolzene Glas S 45 — es wurde Sauerstoff in die Schmelze eingeleitet — bereits nach 2 Stunden gelb. Ein Vergleich des Glases S 45 mit dem Glas S 26 zeigte, daß für S 45 nur ein Fünftel der Belichtungszeit von S 26 erforderlich war, um eine gelbe Verfärbung im Glase hervorzurufen.

Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, daß eine Oxydation des zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen eine Verfärbung begünstigt, und ließ eine Untersuchung auf Einflüsse von oxydierender und reduzierender Atmosphäre auf Gläser verschiedener Zusammensetzung (s. Tafel 2) als wünschenswert erscheinen.

Hierbei wurden die Glasproben in einem elektrischen Ofen mit einem inneren Quarzrohr erhitzt, indem gleichzeitig entweder Sauerstoff oder Wasserstoff eingeleitet wurde. Die Temperatur des Ofens wurde langsam auf 630° C, also nahe dem Erweichungspunkt des Glases, gesteigert und 30 min konstant gehalten. Das Einleiten von Wasserstoff bzw. Sauerstoff wurde beim Abkühlen bis 200° C fortgesetzt.

Tafel 2.  
Zusammensetzung sowie Farbe der Gläser vor und nach reduzierender Behandlung.

Schmelze Nr.	Grundglas Nr.	$Ce_2O_3$ %	Weitere Zusätze %	% $K_2O$ als $KNO_3$	% $Na_2O$ als $NaNO_3$	Glasfarbe vor reduzierender Behandlung	Glasfarbe nach reduzierender Behandlung
S 9	S 5	0,01	0,3 $As_2O_3$	2,5	3,9	gelblich grün	braun
S 17	S 5	1,28	0,3 $As_2O_3$	2,5	3,9	grünlich gelb	braun
S 18	S 5	2,56	0,3 $As_2O_3$	2,5	3,9	hell gelblich	dunkelbraun
S 32	S 23	0,5	0,5 $Sb_2O_3$			farblos	leicht graubraun
S 16	S 5	0,5	—	2,5	3,9	grün	gelbgrün
S 23C	S 23	0,5	—			bläulich grün	hell grüngelb
S 27	S 23		0,5 $As_2O_3$			farblos	hellbraun
S 36	S 23	0,5	2,0 $B_2O_3$			hellgrün	hell grüngelb

Tafel 3.  
Zusammensetzung sowie Farbe der Gläser vor und nach oxydierender Behandlung.

Schmelze Nr.	Grundglas Nr.	$Ce_2O_3$ %	Weitere Zusätze %	% $K_2O$ als $KNO_3$	% $Na_2O$ als $NaNO_3$	Glasfarbe vor oxydierender Behandlung	Glasfarbe nach oxydierender Behandlung
S 9	S 5	0,01	0,3 $As_2O_3$	2,5	3,9	gelblich grün	farblos bis hellgelb
S 17	S 5	1,28	0,3 $As_2O_3$	2,5	3,9	grünlich gelb	gelb
S 18	S 5	2,56	0,3 $As_2O_3$	2,5	3,9	hell gelblich	gelb
S 32	S 23	0,5	0,5 $Sb_2O_3$			farblos	hell blaugrün

Nach völliger Abkühlung an der Luft zeigten sich an den Gläsern, die in reduzierender Atmosphäre behandelt worden waren, die in Tafel 2 verzeichneten Farbänderungen.

Die im Sauerstoffstrom erhitzten Glasproben wiesen die in Tafel 3 dargestellten Farbänderungen auf.

Die mit Wasserstoff behandelten Gläser S 16, S 23, S 27, S 32 und S 36 (vgl. Tafel 2) zeigten nach 40stündiger Belichtung mit U.-V.-Strahlen keine Verfärbung.

Die in Sauerstoffatmosphäre erhitzten Gläser (Tafel 3) verfärbten dagegen sich im U.-V.-Licht, und zwar zeigte bereits nach einer Stunde Belichtung S 17 gelbliche, S 18 gelbe, S 32 hellgelbe Farbe. S 9 hatte sich in seiner Farbe nicht verändert. Nach 5 Stunden hatte sich S 17 gelb, S 18 dunkelgelb, S 32 gelb verfärbt. S 9 zeigte jetzt gelbliche Färbung und war nach 12 Stunden Belichtung hellgelb gefärbt.

Bei den Belichtungsversuchen wurden stets Proben derselben Gläser, die nicht mit Sauerstoff oder Wasserstoff behandelt worden waren, zum Vergleich belichtet.

Ein Vergleich der behandelten Glasprobe S 18 mit der nicht behandelten Probe zeigt, daß bereits nach einer Stunde Belichtung das mit Sauerstoff behandelte Glas sich gelb, das Kontrollglas nur leicht gelblich verfärbt hatte; nach 5 Stunden war jenes dunkelgelb, das Kontrollglas nur gelb. Eine Gegenüberstellung von S 18 (mit Sauerstoff behandelt) mit S 26 zeigt, daß für eine gelbe Verfärbung von S 18 nur ein Fünftel der Belichtungszeit von S 26 erforderlich ist.

Weitere gleiche Unterschiede in der Stärke der Verfärbung, bezogen auf die Belichtungszeit, konnten an den mit Sauerstoff behandelten Glasproben S 9, S 17 und S 32 festgestellt werden.

#### Zusammenfassung.

1. Die Intensität der Verfärbung der Cergläser im U.-V.-Licht ist vom Cergehalt abhängig. Ein Optimum und Maximum an Verfärbung im Glase konnte mit 2,56%  $Ce_2O_3$  nach 2 Stunden Belichtung mit U.-V.-Strahlen erreicht werden. Intensität und Geschwindigkeit der Verfärbung nehmen mit abnehmendem Cergehalt ab und werden bei einer Menge von 0,005%  $Ce_2O_3$  fast unmerklich. Die Farbe der belichteten Gläser ist gelb bis gelbbraun.

2. Für Gläser, die aus den üblichen Rohstoffen im Gebläseofen geschmolzen wurden, ist die Belichtungszeit mit U.-V.-Strahlen zur Erreichung gleicher Verfärbung geringer als für Gläser, die aus chemisch reinen Rohstoffen im elektrischen Kohlegrießofen erschmolzen wurden.

3. In einem Alkali-Kalk-Glas mit Cergehalt bewirkt im U.-V.-Licht Salpeter keine Verfärbung, Arsenik Verfärbung.

Wird neben Arsenik Salpeter zugesetzt, so tritt eine Beschleunigung der Verfärbung ein.

$Na_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4 + NaNO_3$ , NaCl,  $B_2O_3$  ergeben ohne Arsenik keine Verfärbung.

4. Die gleiche Verfärbung wie Arsenik rufen auch Antimon-, Wismut- und Vanadin-Oxyd bei Anwesenheit von Cer hervor. Ihre Elemente gehören der gleichen Gruppe des periodischen Systems an. Jedoch nehmen Geschwindigkeit und Intensität der Verfärbung mit steigendem Atomgewicht ab.

5.  $As_2O_3$  und  $Bi_2O_3$  ohne Cerzusatz verursachen ebenfalls eine Verfärbung im U.-V.-Licht; jedoch sind Verfärbungs-Geschwindigkeit und -Intensität kleiner als bei Anwesenheit von Cer.

Eine Verfärbung tritt bei Verwendung sowohl von chemisch reinen wie von technischen Rohstoffen auf.

6. Gläser mit Praseodym- oder Neodym-Oxyd, ohne Cer-, aber mit Arsen-Gehalt, verfärben sich im U.-V.-Licht, jedoch langsamer als das entsprechende Cerglas.

Bei Abwesenheit von  $As_2O_3$  tritt keine Verfärbung ein.

7. Zusatz von  $TiO_2$  zu  $As_2O_3$ - $Ce_2O_3$ -Gläsern verdoppelt die Verfärbungsgeschwindigkeit.

Bei Abwesenheit von  $As_2O_3$  im Titan-Cerglas tritt keine Verfärbung ein.

Gläser ohne Cerzusatz, die  $TiO_2$  und  $As_2O_3$  enthalten, verfärben sich nur an der Oberfläche.

8. Ein reduzierend geschmolzenes Glas verfärbt sich im U.-V.-Licht nicht nach Gelb, sondern seine blaugrüne Glasfarbe geht nach farblos über.

9. Ein oxydierend geschmolzenes Glas verfärbt sich nach Gelb, wobei die Verfärbungsgeschwindigkeit um fast das Fünffache gesteigert wird.

10. Bei Reduktion in Wasserstoff-Atmosphäre bei der Erweichungstemperatur zeigten die Gläser folgende Veränderungen:

Arsenhaltige Gläser färben sich braun, antimonhaltige graubraun.

Der grüne und bläulich-grüne Eigenfarbton aller übrigen Gläser, ob cerhaltig oder cerfrei, veränderte sich in eine gelbgrüne bis hellgrün-gelbe Färbung.

Der Cergehalt scheint keinen Einfluß auf die Veränderung der Glasfarbe auszuüben.

Bei der Belichtung im U.-V.-Licht verändern sich alle diese Gläser nicht.

11. Bei Oxydation in Sauerstoff-Atmosphäre bei der Erweichungstemperatur zeigen die Gläser eine Veränderung der grünen Glasfarbe in Hellgelb bis Gelb. Diese Gläser verfärben sich im U.-V.-Licht.

12. Die Intensität der Fluoreszenz der Cergläser ist vom Cergehalt abhängig. Phosphoreszenz war nur an arsenhaltigen Gläsern feststellbar. Thermolumineszenz wurde an sämtlichen Gläsern beobachtet.