

# ABSORPTIONSSPECTREN

## FARBLOSEN UND GEFÄRBTEN GLÄSERN

### MIT BERÜCKSICHTIGUNG DES ULTRAVIOLETT

J. M. EDER UND E. VALENTA

IN WIEN.

(Mit 1 heliographischen Tafel, 2 Curventafeln im Texte und 1 Textfigur.)

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 4. Mai 1894.

Die Absorption des farbigen, sowie des ultravioletten Lichtes durch Gläser von verschiedener Zusammensetzung verdient besondere Aufmerksamkeit, weil die Verwendung der verschiedenen Glassorten zu optischen und insbesondere auch zu photographischen Zwecken häufig durch ihre Durchlässigkeit gegenüber Lichtstrahlen von verschiedenen Wellenlängen bedingt erscheint. Dies gilt namentlich von den neuen Jenenser Glassorten, welche in den Glasschmelzereien von Schott und Genossen in Jena erzeugt und neben anderen optischen Zwecken auch in ausgedehntem Masse zur Herstellung von photographischen Objectiven verwendet werden.

Während die Daten für das Lichtbrechungsvermögen dieser Gläser bekannt sind, ist dies nicht bezüglich ihrer Durchlässigkeit für ultraviolette Lichtstrahlen der Fall.<sup>1</sup>

Da bekanntlich gewöhnliches Crown- und Flintglas bezüglich ihres Absorptionsvermögens für ultraviolettes Licht sich sehr verschieden verhalten, so bot die Untersuchung der neuen Glassorten in dieser Richtung ein Interesse, welches nicht des praktischen Hintergrundes für die Objectiverzeugung entbehrt; dies gilt besonders für die Baryt-, Phosphat-, Borat- und Zinkgläser, welche von obgenanntem Institute hergestellt werden.

Auch über die Absorptionsverhältnisse der durch Metalloxyde gefärbten Glasflüsse liegen keine zusammenhängenden Untersuchungen vor, wenigstens keine solchen, bei denen auf die Zusammen-

<sup>1</sup> Die Untersuchungen von Schjerning „Über die Absorption der ultravioletten Lichtstrahlen durch verschiedene Gläser“ (Berlin 1885, Inaug.-Dissertation) haben die älteren Crown- und Flintgläser zum Gegenstande.

Schjerning benützte zu seinen Untersuchungen ein Concavgitter von 3·9 $\mu$  Krümmungsradius und Bromsilbergelatinetrockenplatten; als Lichtquelle diente ihm Sonnenlicht. Bei diesen Arbeiten erwiesen sich jene Gläser am durchlässigsten für ultraviolettes Licht, welche das geringste spezifische Gewicht besaßen; jedoch sagt Schjerning selbst, dass diese Regel keine allgemeine Gültigkeit hat, sobald die Gläser abweichende chemische Zusammensetzung zeigen. Da zur Zeit der Arbeiten Schjerning's die Jenenser Glassorten, welche heute in der angewandten Optik eine grosse Rolle spielen, und bei denen gerade die chemische Zusammensetzung des Glases eine sehr variable ist, nicht existirten, so sind diese Untersuchungen für unsere eigenen Arbeiten belanglos geblieben.

setzung der Glasflüsse, welche bei Herstellung der Gläser zum Ausgangspunkte gedient haben, Rücksicht genommen wurde. Aus diesem Grunde stellen wir nachfolgende Versuchsreihen an.

## I. Über die Absorption des ultravioletten Lichtes in farblosen Gläsern.

Das Materiale zu den Versuchen über die Absorption des ultravioletten Lichtes in farblosen Gläsern wurde uns freundlichst von Herrn Dr. Schott in Jena zur Verfügung gestellt. Die Gläser wurden in planparallelen Scheiben von je 1 cm und 1 mm Dicke zerschnitten, geschliffen, polirt und dann vor den Spalt eines Quarzspectrographen gebracht. Als Lichtquelle diente der zwischen Electroden, aus einer Legirung von Blei, Zink und Cadmium<sup>1</sup> überschlagende Funke eines grossen Ruhmkorff'schen Inductoriums. Das Absorptionsspectrum dieses Lichtes in Glas wurde auf Bromsilbergelatineplatten photographirt; die Belichtungszeiten waren 1 bis 10 Minuten.

Durch den Vergleich der Absorptionsspectren der dünnen und der dickeren Glasplatten liess sich ein guter Überblick über das verschieden starke Absorptionsvermögen der einzelnen Glassorten gewinnen.

Die untersuchten Glassorten sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Fabrikations-Nummer		Brechungs-Index für $D$	Mittlere Disper-sion $C$ bis $F$	$v = \frac{n-1}{\Delta n}$	Partielle Dispersion			Absorption in der Dicke von			
					$C-D$	$D-F$	$F-G'$	1 mm		10 mm	
								Beginn einer schwachen Absorption	Eintritt der starken (colligen) Absorption	Beginn einer schwachen Absorption	Eintritt der starken (colligen) Absorption
$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$								
1. 154	Gew. Silicat Leicht-Flint	1·57101	0·01327	43·0	0·00384	0·00943	0·00791	304	300	330	323
2. 103	Gew. Silicat-Flint	1·62016	0·01709	36·2	0·00489	0·01220	0·01041	314	301	340	328
3. 522	Baryt-Leicht-Flint	1·55536	0·01153	48·2	0·00334	0·00819	0·00677	303	298	324	318
4. 499	Gew. Silicat-Crown	1·51850	0·00885	58·6	0·00262	0·00620	—	300	295	325	320
5. 608	Crown mit hoher Dispersion	1·51494	0·00943	54·6	0·00277	0·00666	0·00543	290	285	320	314
6. 225	Leicht Phosphat-Crown	1·51593	0·00737	70·0	0·00222	0·00515	0·00407	275	249	314	307
7. 545	Gew. Zink-Silicat-Crown	1·51842	0·00886	58·5	0·00262	0·00624	—	285	277	321	315
8. 245	Baryt-Silicat-Crown	1·50958	0·00796	64·0	0·00238	0·00558	—	285	276	322	316
9. 560	Engl. Hard-Crown	1·51681	0·00857	60·3	0·00253	0·00604	—	296	279	325	320

Die beigegebene heliographische Tafel zeigt eine Serie der von uns hergestellten vergleichenden photographischen Aufnahmen der Absorptionsspectren dieser Gläser; die in der vorstehenden Tabelle aufgenommenen Zahlen sind das Mittel aus drei Versuchsreihen.

Wie man sowohl aus den Tafelfiguren, als auch aus den Wellenlängen jener Lichtstrahlen, bei denen die Absorption sich geltend macht, wie selbe die Tabelle zeigt, entnehmen kann, verhalten sich die Gläser dem ultravioletten Lichte gegenüber sehr verschieden. Am ungünstigsten, d. h. am wenigsten durchlässig für die ultravioletten Strahlen erwies sich das gewöhnliche Silicat-Flintglas. Das neue Baryt-Flintglas absorbiert in dünnen Schichten das Ultraviolett in den Regionen  $\lambda = 300 \mu\mu$ , d. i. zunächst den Fraunhofer'schen Linien  $P$  bis  $T$  in geringem Grade; dickere Schwerflintglasschichten absorbieren das ultraviolette Licht schon von  $K$  ab in erheblichem Masse, bei Baryt-Flintglas in dickerer Schicht dagegen tritt eine erhebliche Absorption erst bei  $M$  oder  $N$  ein.

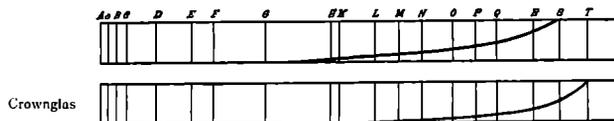
Die Absorption des Baryt-Flintglases ist in dünnen Schichten nahezu dieselbe wie bei englischem Hard-Crown; in dickeren Schichten jedoch nimmt die Undurchlässigkeit des Flintglases gegen das Ultraviolett rascher zu, als dies bei dem genannten und anderen Crowngläsern der Fall ist.

<sup>1</sup> Vergl. Eder, Beiträge zur Spectralanalyse (Über die Verwendbarkeit der Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlängen im Ultraviolett. Denkschriften d. mathem.-naturw. Cl. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. I.X, 1892/93.

Eine sehr befriedigende Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht zeigt das Crownglas von hoher Dispersion (Nr. 5), sowie das Zink- und Bor-Crownglas; alle diese Gläser aber übertrifft das Leichtphosphat-Crownglas (Nr. 6), welches von allen Gläsern die grösste Durchlässigkeit für die ultravioletten Lichtstrahlen (von  $\lambda = 300$  an) zeigt. Jedoch ist auch diese Glasart trotz ihres relativ günstigen Verhaltens dennoch nicht im Entferntesten an Durchlässigkeit für das Ultraviolett mit dem Quarz zu vergleichen, wie aus der beigegebenen heliographischen Tafel, Fig. 2, 7 und 1, unmittelbar hervorgeht.

Dickere Schichten von gewöhnlichem Schwerflintglas (mehrere Centimeter stark) üben für Strahlen vom Beginne des Ultraviolett, ja sogar schon für die brechbarsten violetten Strahlen nächst der Fraunhofer'schen Linie  $H$  ( $\lambda = 496.8$ ) eine, wenn auch schwache, so doch schon merkliche absorbirende Wirkung aus, während eine eben so starke Absorption bei Baryt-Leichtflintglas erst bei den Linien  $M$  oder  $N$  auftritt, und bei Crowngläsern etwa bei  $O$ . Die Curve, welche die Absorption der Gläser bei zunehmender Glasstärke gegen ultraviolettes Licht zum Ausdruck bringen soll, steigt jedenfalls bei allen Flintgläsern rascher als bei den Crowngläsern, und zwar bei ersteren in um so höherem Grade, als der Bleigehalt wächst.

Den typischen Verlauf der Absorption des ultravioletten Lichtes in Crownglas einerseits und Flintglas andererseits zeigt die beistehende Figur.



Da die zu photographischen Objectiven verwendeten Linsen in der Regel mit Canadabalsam verkittet werden, und bereits Hartley auf die absorbirende Wirkung dieses Körpers aufmerksam machte, so bezogen wir auch den Canadabalsam in den Kreis unserer Untersuchungen über Lichtabsorption ein. Zu diesem Zwecke verkitteten wir zwei Bergkrystallplatten mit Canadabalsam und photographirten das Punktspectrum der genannten Metalllegirung in analoger Weise wie bei Bestimmung des Absorptionsvermögens der Gläser. Hiebei ergab sich, dass die stärkste Absorption des Ultraviolett bei ungefähr  $\lambda = 298.0$ , d. i. hinter der Fraunhofer'schen Linie  $U$  beginnt; es ist somit die Absorption für die stark brechenden Strahlen eine geringere als bei den besten  $1\text{ cm}$  dicken Gläsern, etwas grösser als bei den  $1\text{ mm}$  dicken Crownglasplatten, dagegen etwas kleiner als bei den  $1\text{ mm}$  dicken Flintgläsern (vergl. obige Tabelle). Daraus geht hervor, dass Canadabalsam für Glaslinsen bezüglich der Absorption im Ultraviolett ein durchaus unschädliches Verkittungsmittel ist, weil sein diesbezügliches Absorptionsvermögen ein derartiges ist, dass es erst bei jenen stark brechbaren ultravioletten Strahlen zur Geltung kommen würde, welche vom Glase ohnedies absorbiert werden. Dagegen werden Quarzkörper durch Canadabalsam in ihrer Durchlässigkeit für Ultraviolett stark geschädigt und betreffs ihrer Leistungsfähigkeit auf jene von Glaskörpern herabgedrückt, selbst wenn die Dicke der Verkittung nur  $\frac{1}{10}\text{ mm}$  betragen würde. Dickes Glycerin, welches bereits V. Schuhmann als Bindemittel für Quarzprismen zu Zwecken der Spectrumphotographie empfohlen hat, ist dagegen für die ultravioletten Strahlen so durchlässig, dass das Spectrum bis zur Zinklinie  $\lambda = 2024$  ungeschwächt durchdringt, wie die beigegebene heliographirte Tafel (III) Nr. 20 zeigt.

Es fragt sich nun, ob bei photographischen Arbeiten im Tageslichte Quarzlinsen gegenüber Glaslinsen sich als erheblich vortheilhaft erweisen würden, angenommen, dass die photographischen Objective dieselbe relative Helligkeit (Verhältniss der wirksamen Öffnung zur Brennweite) hätten. Zu diesem Zwecke verglichen wir eine einfache planconvexe Quarzlinse bei gleicher Ablendung mit einer einfachen Crownglaslinse (Focus für die Fraunhofer'sche Linie  $D = 75\text{ cm}$ ), indem wir beide zu photographischen Aufnahmen im diffusen Tageslichte verwendeten. Dabei ergab sich, dass die praktische photographische Wirksamkeit auf Bromsilbergelatineplatten nahezu gleich ist. Die Quarzlinse ist etwas lichtstärker, welcher

Unterschied jedoch kaum bemerkbar war.<sup>1</sup> Bedenkt man, dass die Glaslinse so viel von dem photographisch stark wirkenden Ultraviolett absorbiert, welches durch die Quarzlinse unbehindert durchgeht, so ist das Resultat vielleicht befremdend; jedoch findet diese Erscheinung alsbald ihre Erklärung in dem Umstande, dass das Tageslicht relativ wenig stark brechende, ultraviolette Strahlen enthält und das diffuse reflectirte Tageslicht, mit dem wir es in der Regel in der photographischen Praxis zu thun haben, arm an Strahlen von kleinerer Wellenlänge als  $\lambda = 390$  ist. Die Lichtstrahlen, welche den Fraunhofer'schen Linien *L* bis *N* entsprechen, spielen unter diesen Verhältnissen eine nebensächliche Rolle, und zwar um so mehr, als das Maximum der Empfindlichkeit der Bromsilbergelatineplatten im Hellblau des Spectrums zwischen ( $\lambda = 438$  bis  $\lambda = 430$ ) liegt;<sup>2</sup> da nun sogar die directen Strahlen des Sonnenspectrums auf Bromsilbergelatine in der Nähe der Linie *M* nur mehr  $\frac{1}{10}$  der Wirkung im Blau äussern, und da ferner im diffusen reflectirten Tageslichte diese ultravioletten Strahlen noch schwächer auftreten, so erklärt es sich, dass die ultravioletten Strahlen von kleinerer Wellenlänge, als jene der Fraunhofer'schen Linie *M* bei der Herstellung von photographischen Bildern in der Camera mittels Bromsilberplatten wenig in Betracht kommen.

Es liefern also Crowngläser für praktische photographische Arbeiten im diffusen Tageslichte sowohl für sich allein, als auch unter Anwendung von Canadabalsam hinreichend für ultraviolett durchlässige Linsen, so dass an einen Ersatz für diese Linsen durch solche aus Quarz nicht gedacht zu werden braucht.

Anders verhält es sich mit Schwerflintglaslinsen; diese üben in dichteren Schichten eine merkliche Absorption im Violett und eine sehr starke im Beginne des Ultraviolett aus. Bedenkt man, dass die Lichtstrahlen nächst *N* ungefähr die halbe photographische Wirkung auf Bromsilber äussern, als jene im Maximum der Wirkung (Hellblau nächst der Linie *G*), so ist es sofort ersichtlich, dass photographische Objective, welche Schwerflintglas als Componenten enthalten, bei gleicher relativer Öffnung ( $\frac{\text{Durchmesser}}{\text{Brennweite}}$ ) nur die halbe photographische Wirksamkeit des Bildes liefern werden, gegenüber einfachen derartigen Linsen, welche nur aus Crownglas bestehen; dem Crownglas nahe, aber demselben nicht gleichkommend sind Combinationen, welche neben Crownglas noch Barytleichtflintglas-Linsen enthalten. Dieses Verhalten der Gläser ist von Wichtigkeit bezüglich des Verhältnisses der optischen Helligkeit zur photographischen Wirkung des Lichtbildes bei Anwendung verschiedener Objectivtypen.

## II. Gefärbte Gläser.

Die Absorptionsspectren der mit Metalloxyden gefärbten Glasflüsse weisen sowohl im sichtbaren, als auch im ultravioletten Theile eine grössere Mannigfaltigkeit auf, als die farblosen Gläser. Auch hier liegen keine zusammenhängenden Untersuchungen über Zusammensetzung, Farbe, Absorptionsspectren vor.

Das von uns untersuchte Materiale verdanken wir der Freundlichkeit der Herren Professor Dr. Linke und Adjunct Adam am k. k. österreichischen Museum für Kunst und Industrie in Wien, welche auf unser Ersuchen die Glassätze mit grösster Sorgfalt im chemischen Laboratorium der keramischen Versuchsanstalt herstellten. Die Glasflüsse wurden in Platten von verschiedener Dicke zerschnitten, diese geschliffen und polirt, so dass planparallele Gläser von 1 mm und  $\frac{1}{2}$ —1 cm Stärke resultirten, welche zum Ausgangspunkte unserer Untersuchungen dienten.

Die Untersuchung der Absorptionsspectren im sichtbaren Theile geschah mit Hilfe eines Krüss'schen Spectroskopes, dessen Scala auf Wellenlängen umgerechnet wurde, während wir uns zur Untersuchung des ultravioletten, sowie des gelben bis violetten Theiles der photographischen Methode bedienten.

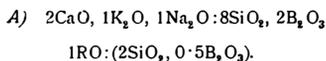
<sup>1</sup> Schwerflintglas-Linsen verhalten sich merklich ungünstiger, ebenso gewöhnliche achromatisirte Glaslinsen, Crown- und Flintglas combinirt sind.

<sup>2</sup> Vergl. O. Lohse: »Die Wirkung der Farben auf Bromsilbergelatineplatten.« (Jahrbuch f. Photographie für 1891, S. 271.)

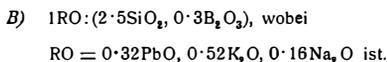
Die photographirten Spectren erstreckten sich, da wir orthochromatische (Erythrosin-) Platten verwendeten, bis über die Fraunhofer'sche Linie *D*, wodurch eine Controle der directen Ablesungen am Spectroskope, welche wir machten, ermöglicht wurde.

Bei diesen Vergleichen zeigte sich recht deutlich die geringe Zuverlässigkeit des menschlichen Auges für Beobachtungen im Violett, denn die von *G* bis *H* sichtbaren Absorptionsspectren, waren wegen ihrer Lichtschwäche so wenig übereinstimmend mit den photographischen Spectren, dass sie als unverlässlich aus der Beobachtungsreihe ausgeschieden werden mussten.

Die zur Untersuchung verwendeten Glasmassen wurden von den bereits erwähnten Herren Professor Dr. Linke und Adjunct Adam in folgender Weise hergestellt: Als Ausgangspunkt diente ein Glassatz, welcher der Zusammensetzung:  $2\text{CaO}, 1\text{K}_2\text{O}, 1\text{Na}_2\text{O}:10\text{SiO}_2$  entspricht. In diesem Gemenge wurde ein Theil der  $\text{SiO}_2$  durch Borsäure ersetzt, wodurch ein Glas folgender Zusammensetzung nach dem Schmelzen resultirte:



Da aber die Färbung des Glases wesentlich auch von seiner Zusammensetzung insbesondere von der Grösse des Bleigehaltes abhängig ist, so wurden zur Färbung auch Bleigläser hergestellt, und zwar:



Zur Erzielung eines rein gelben Chromsäure- und grünen Kupferglases mussten sogar reine Bleigläser, aus Minium und Sand erzeugt, verwendet werden, und zwar:



Zur Färbung wurden nur absolut reine Präparate, Kobaltoxyd, aus von den genannten Herren selbst dargestelltem Kobaltoxydkali gewonnen, Nickeloxyd aus kupferfreiem Nickelvitriol, aus dem vorher die nicht unbedeutende Menge des Kobalt's vollkommen entfernt worden war, benützt. Zur Färbung mit Manganoxyd wurde eisenfreies Manganoxydul, und zur Färbung mit Kupferoxyd desgleichen ein eisenfreies Kupferoxyd verwendet.

Grosse Schwierigkeiten bot die Färbung mit Chromoxyd respective Chromsäure, und jene mit Eisenoxyd resp. Eisenoxydul, weil hiebei ausser der Zusammensetzung des Glassatzes noch die Höhe der Ofentemperatur und die Beschaffenheit der Ofenatmosphäre Einfluss auf die Nuance der entstehenden Färbung nehmen. So wurden beispielsweise die Gläser Nr. 13 und 14 der unten angeführten Tabelle durch Zugabe von  $4\%$  Eisenoxyd zum Glassatze *B* hergestellt, nur wurde Glas Nr. 13 in reducirender Ofenatmosphäre (Cooksofen) und Glas Nr. 14 in oxydirender Ofenatmosphäre (Gasofen) geschmolzen. Das Glas Nr. 13 ist jedenfalls oxydulhällig und unterscheidet sich in der Farbe wesentlich von Glas Nr. 14, welches ein Eisenoxydglas darstellt.

Ähnliches zeigte sich beim Schmelzen von Chromgläsern. Reines Bleiglas (*D*) erhielt durch Verschmelzen mit Chromoxyd ganz dieselbe Färbung, wie durch Verschmelzen mit chromsaurem Kali, so dass es unmöglich erscheint, ein Chromoxydglas von dieser Zusammensetzung herzustellen. Dagegen zeigten die Gläser Nr. 8 und 9, welche der Formel *A*) entsprechen, eine Differenz in der Farbe. Das durch Verschmelzen mit Chromoxyd erhaltene Glas Nr. 8 erscheint rein grün, während das mittels Kaliumchromat erzielte Glas Nr. 9 mehr gelbgrün erscheint, was wohl darauf hindeuten würde, dass dasselbe neben  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auch  $\text{CrO}_3$  enthält.

Wir geben in folgendem eine Übersicht der gefärbten Glasflüsse:

Nr.	Glas	aus Satz	B mit	1 %	Kobaltoxyd	verschmolzen
1	Kobaltglas	aus Satz	B	mit 1	% Kobaltoxyd	verschmolzen
2	Kupferglas	»	»	A	» 3 » Kupferoxyd	»
3	»	»	»	D	» 1 » »	»
4	Uranglas	»	»	A	» 2 » Uranoxydnatron	»
5	»	»	»	B	» 2 » »	»
6	Manganglas	»	»	B	» 1 » $Mn_2O_4$	»
7	»	»	»	D	» 1 » »	»
8	Chromglas	»	»	A	» 0·4 » $Cr_2O_3$	»
9	»	»	»	A	» 1 » $K_2CrO_4$	»
10	»	»	»	D	» 1 » »	»
11	Nickelglas	»	»	B	» 1 » Nickelcarbonat	»
12	»	»	»	D	» $\frac{1}{2}$ » »	»
13	Eisenglas	»	»	B	» 4 » $Fe_2O_3$ reducierend	»
14	»	»	»	B	» 4 » » oxydirend	»
15	»	»	»	C	» 4 » » »	»
16	»	»	»	D	» 4 » » »	»

Die Untersuchungsergebnisse bezüglich der Absorptionen von Roth bis zum Beginne des Ultraviolett, welcher bei Glasmassen zu Folge der Eigenabsorption des farblosen Glases überhaupt in Betracht kommen (d. i. bis zur Fraunhofer'schen Linie *T*), sind in nachfolgenden Tafeln zusammengestellt. Die Curven, welche den Verlauf der Absorption zum Ausdruck bringen, sind auf die Fraunhofer'schen Linien (Cornu) bezogen.

Ausser den bereits erwähnten Glasflüssen, haben wir zu diesen Untersuchungen eine Reihe von farbigen Gläsern, welche uns Herr Zettler, Director des königl. bayerischen Institutes für Hof-Glasmalerei in München zur Verfügung stellte, benützt. Das Untersuchungsergebniss ist, an der Hand von zwei Tafeln mit Absorptionscurven (bezogen auf die Fraunhofer'schen Linien) im Nachstehenden zusammengefasst.

1. Goldrubin-Glas (Überfangglas), s. Taf. I, Fig. 1. — Farbe bläulichroth. — Das Maximum der Absorption liegt zwischen *D* und  $\frac{1}{2}E$ . Das Absorptionsband erstreckt sich einerseits gegen *D*, anderseits gegen *G*. Das Goldrubinglas ist für Blau und Violett, sowie für den Beginn des Ultraviolett stark durchlässig. Zwischen der ultravioletten Linie *N* und *O* beginnt eine gegen das brechbarere Ende rasch wachsende Absorption.

2. Kupferoxydul-Überfangglas (Kupferrubin), s. Taf. I, Fig. 2. — Farbe roth. — Zeigt in dickeren Schichten eine Absorption bis über *D*. Dünne Schichten zeigen ein Absorptionsmaximum bei  $D-\frac{1}{3}E$ , darnach tritt ein deutlicher grünblauer Lichtschimmer auf und erst von beiläufig *F* angefangen wird die Absorption total. Für die brechbareren Strahlen ist rothes Kupferoxydulglas nicht durchlässig, weshalb es sich sehr gut zur Herstellung von Dunkelkammerscheiben für photographische Zwecke eignet.

3. Kupferoxydgläser (in der Masse gefärbt), s. Taf. I, Fig. 3 und 4, können je nach der Zusammensetzung des Glassatzes blau, blaugrün bis grün gefärbt erscheinen. Bleifreies Kali-Natronglas (Glassatz *A*) gibt blaugrüne bis blaue Gläser, wogegen Bleisilicatgläser grüne Färbungen annehmen. Die Absorptionsverhältnisse dieser Gläser sind auffallend verschieden. Das mit Kupferoxyd gefärbte Kalinatronglas gibt einen Absorptionsstreifen im Roth und lässt gelbes, grünes und blaues Licht bis nahe *G* durch; bei *G* findet sich ein kleines Absorptionsband, worauf die Absorption sich im Violett bei *G*,  $\frac{1}{2}H$  vermindert und bei *H* rasch gegen das Ultraviolett ansteigt. Das Bleiglas, welches mit Kupferoxyd gefärbt ist, weist ein ähnliches Absorptionsband wie das vorrige im Roth auf, es geht jedoch hauptsächlich gelbes

und grünes, dagegen nur wenig blaues Licht durch, so dass eine kräftige Absorption schon im Blau stattfindet und sich ansteigend über Violett und Ultraviolett erstreckt.

Beim Bleiglas wird also im Vergleiche mit dem reinen Alkaliglasern der Absorptionsstreifen vom brechbareren Ende des Spectrums, gegen das weniger brechbare verschoben.

4. Chromoxydgläser, s. Taf. I, Fig. 5, durch Eintragen von Chromoxyd in geschmolzene Glasflüsse erhalten, sind grün, und zwar von reinerem Grün (Grasgrün), als Kupferoxydgläser. Das Absorptionsband, welches sich von Roth bis gegen Gelb erstreckt, zeigt in der Regel zwei schwache Maxima bei *B* und *C* gegen *D*. Gelbes und grünes Licht geht fast ungeschwächt hindurch. Bei der Fraunhofer'schen Linie *F* beginnt die Absorption, welche langsam bis in's Blau (bei *G*) ansteigt; bei intensiv gefärbten Gläsern tritt starke Absorption schon im Blau und Violett ein, bei schwach gefärbten (besonders bei borsaurefreien gewöhnlichen Natrongläsern) erstreckt sich die mittlere Absorption von *E* bis *H*; sie wird erst im Ultraviolett stark. (S. punktirte Curve.)

5. Chromatgläser, s. Taf. I, Fig. 6 und 7, mittelst Kaliumchromat in Glasschmelzen erhalten, zeigen eine gelbe Farbe. Die Absorption weicht von den vorher erwähnten Chromoxydgläsern insofern ab, als der Absorptionsstreifen von Blau weiter gegen Blaugrün und Grün vorrückt (bis gegen *E*), während im Roth und Orange gleichfalls eine Absorption eintritt.

Bei den bleifreien Gläsern verläuft die Absorptionscurve langsamer im Blau als bei den Bleigläsern; bei den letzteren rückt das Absorptionsband weiter von Dunkelblau gegen Hellblau, resp. Grün vor, so dass es gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums verschoben erscheint.

6. Kupferchromatgläser, s. Taf. I, Fig. 8, sind feurig gelbgrün und ihre Absorptionsspectren entsprechen den Mischungen von Kupferoxyd mit Chromatgläsern.

7. Kobaltgläser, s. Taf. I, Fig. 9 (bleifrei), sind bekanntlich blau; ihr Absorptionsspectrum ist seit Langem bekannt. Dunkelblaue Kobaltgläser absorbiren das ganze Orange mit Ausnahme der dunkelrothen Strahlen nächst *A* und *a* bis *B*; schwächer gefärbte Gläser lassen in diesem Absorptionsbande zwei Maxima (bei *C* im Roth und *C*  $\frac{1}{2}$  *D* im Orange) erkennen, von denen das letztere sich über *D* hinaus bis ins Gelbgrün erstreckt. Für die grünen Strahlen zwischen *D* und *E* ist ein Minimum der Absorption vorhanden, dagegen tritt von *E* bis über *F* (Maximum *E*  $\frac{1}{2}$  *F*) ein drittes Absorptionsband im Blaugrün auf. Das Blau, Violett und Ultraviolett geht nahezu ungeschwächt durch Kobaltglas, und es ist namentlich die grosse Durchlässigkeit für Ultraviolett bemerkenswerth, welche fast dasselbe Mass erreicht, wie für weisses Glas.

Borax mit Kobaltoxyd geschmolzen gibt bekanntlich ein schön blaues Kobalt-Boraxglas, welches sich bezüglich seines Absorptionsvermögens ganz ähnlich dem Kobalt-Silicatglase verhält. Es sind die drei analogen Maximas im Roth, Orange und Grün vorhanden, jedoch liegen sie etwas weniger weit gegen Roth (d. h. die Maximas entsprechen absorbirtem Lichte von etwas kürzerer Wellenlänge, als dies bei Kobalt-Silicatglas der Fall ist).

8. Nickel-Bleiglas, s. Taf. I, Fig. 10, ist braungelb und zeigt ein wenig charakteristisches Absorptionsband im Roth, ein zweites zwischen *F* und *G*, während die Absorption im Ultraviolett sich von der Fraunhofer'schen Linie *M* an geltend macht.

9. Manganglaser, s. Taf. I, Fig. 11 und 12, zeigen die bekannte violette Färbung. Ein starkes Absorptionsband, welches sich von *D* bis *G* (Maximum zwischen *E* und *F*) erstreckt, sowie die grosse Durchlässigkeit für violettes und ultraviolettes Licht sind bemerkenswerth.

Bleiarne Manganglaser zeigen das Maximum der Absorption etwas mehr gegen *F*, während bei sehr bleireichen Gläsern das Maximum etwas mehr gegen *E* liegt.

10. Urangläser, s. Taf. II, Fig. 1 und 2, sind gelbgrün gefärbt, und zwar zeigen reine Alkalisilicatgläser oder solche mit kleinen Mengen Borsäurezusatz die bekannte Fluorescenz.

Bleihaltige Urangläser sind dunkelgelb und zeigen keine Fluorescenz.

Uran-Alkalisilicatglas zeigt mehrere Absorptionsbande; ein schwaches bei *D*, ein stärkeres zwischen *E* und *F* und das stärkste bei  $G \frac{1}{2} H$ . Zu Beginn des Ultraviolett sinkt die Absorption, das Glas lässt ziemlich viel Ultraviolett nächst der Fraunhofer'schen Linie *L* durch, dann stellt sich eine rasch zunehmende Absorption für das Ultraviolett ein. (S. Curve.)

Bleihaltige Urangläser zeigen ein etwas abweichendes Verhalten. Das vorhin erwähnte schwache Absorptionsband bei *D* tritt zurück, bei  $E \frac{1}{2} F$  und  $F \frac{2}{3} G$  sind Absorptionsmaxima kenntlich, jedoch wird gegen das stärker brechbare Spectrumende das Licht viel stärker absorbiert, als dies bei den Alkalisilicat-Urangläsern der Fall ist; die Absorptionsbanden rücken vom brechbareren gegen das weniger brechbare Ende vor.

11. Silber-Überfangglas, s. Taf. II, Fig. 3, ist orange gelb. Es zeigt eine starke Absorption für Blaugrün und Blau; die Absorption steigert sich von *E* an rasch und erreicht vor *G* ein Maximum. Das Absorptionsband sinkt im Violett allmähig bis über *H* hinaus, und es findet sich bei *L* ein Minimum, welches bis gegen *O* reicht, wonach die Absorption wieder steigt. Stark gefärbte Silbergläser lassen dieses Minimum im Ultraviolett weniger deutlich erkennen, als schwach gefärbte Gläser. Es bieten somit die orange gelb gefärbten Silber-Überfanggläser bei ihrer Verwendung zu Dunkelkammerscheiben für photographische Zwecke weniger Schutz gegen Ultraviolett als das gewöhnliche gelbe »Holzglas« (siehe unten); dagegen absorbiert das Silberüberfangglas das Blaugrün und Blau relativ weitaus stärker als Letzteres.

Wenn trotzdem das orange gelbe Silberglas in der photographischen Praxis sich häufig günstiger als das »Holzglas« erweist, so erklärt sich das aus dem Umstande, dass das Silberglas das Maximum der Absorption gerade für jenen Bezirk aufweist, für welchen die Bromsilbergelatine das Maximum der Empfindlichkeit besitzt.

Da ferner das diffuse Tageslicht und in noch höherem Grade Kerzenlicht relativ arm an ultravioletten Strahlen ist, kommt im erwähnten Falle die obige Eigenschaft des Silberüberfangglases nicht störend zur Geltung, wohl aber vermag vom directen Sonnenlichte eine merkliche Menge ultravioletter Strahlen durch Silberüberfangglas zu dringen.<sup>1</sup> An Feuer der Farbe übertrifft das Silberglas alle anderen gelben Gläser.

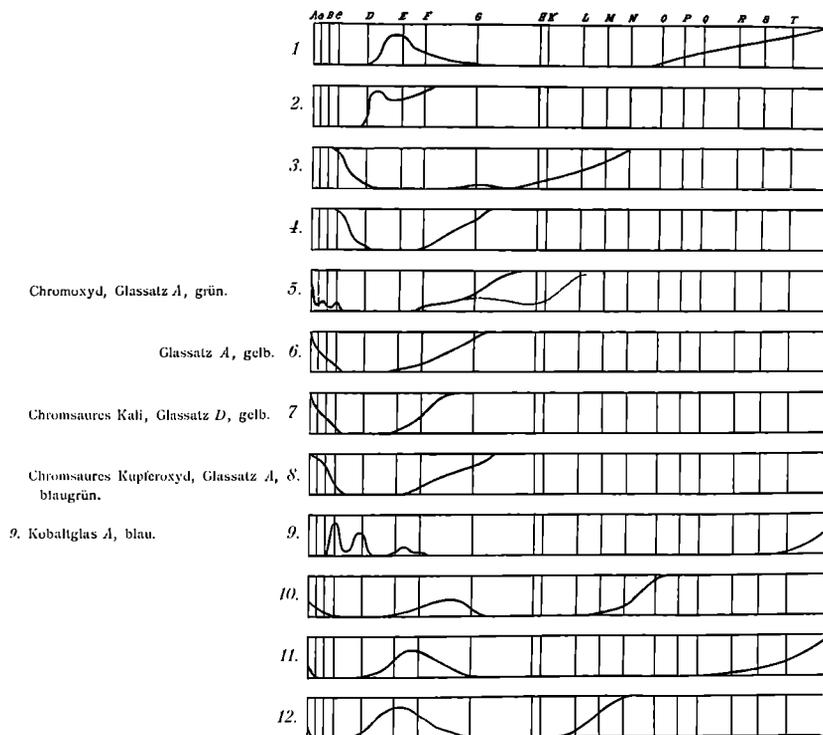
12. Grünes Eisenoxydulglas, s. Taf. II, Fig. 4, erhalten durch Eintragen von Eisenvitriol in Glasflüsse und reducirendes Schmelzen derselben, meist von trübem grünem Ansehen (sogenanntes Flaschengrün). Die Absorption des Lichtes ist bei diesen Gläsern nicht besonders charakteristisch; ein breites Band im Roth und Orange, dann ein schwaches breites Absorptionsband von  $E \frac{2}{3} F$  bis gegen *H*. Von da an bis *L* vermindert sich die Absorption und steigt von *L* bis gegen *T* allmähig wieder an.

13. Charakteristisch sind gelbe Eisenoxydgläser, s. Taf. II, Fig. 5, 6 und 7. Gewöhnliche Alkali-Kalkgläser werden durch Eintragen von Eisenoxyd in die Schmelze hellgelb. Solche Gläser zeigen einen Absorptionsstreifen von Roth bis über Orange; Gelb und Grün dringen fast ungeschwächt durch; die

<sup>1</sup> Es ist somit die Angabe Hunt's, dass »gelbe Silbergläser keine chemisch wirksamen Strahlen hindurchlassen«, eine irrig. Wir erwähnen dies ausdrücklich, weil diese Angabe in neue ausführliche Lehrbücher der Chemie und Photographie übergegangen ist, so z. B. in Graham-Otto's Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl. Bd. II, 4. Abth., I. Hälfte, 1886, S. 256; in diesem Werke findet sich die ganz unrichtige Angabe, dass beiläufig denselben Zweck (wie Silberglas) Glastafeln erfüllen, welche mit einer sauren Lösung von Chininsulfat und Gummi überdeckt sind. Diese Angabe ist deshalb unrichtig, weil Chininsulfat nur das Ultraviolett bis über die Fraunhofer'schen Linien *H* und *K* absorbiert und höchstens für Chlorsilberpapiere einen beiläufigen Schutz darbietet; denn diese haben das Maximum der Empfindlichkeit an der Grenze des Violett nächst *H* und *K*. Für Bromsilber, welches das Maximum der Empfindlichkeit im Hellblau besitzt, bieten Chininsulfatschichten nur einen sehr unvollkommenen Schutz und ist die Wirkung nicht im Entferntesten mit jener von gelben Gläsern zu vergleichen.

Absorption erstreckt sich schwach ansteigend von *E* bis gegen *G* und wird im Ultraviolett sehr stark. Mit steigendem Bleigehalt der Glasmasse werden unter sonst gleichen Umständen die Eisenoxydgäser dunkler gelb und der Absorptionsstreifen wird von Blau weiter gegen Grün verschoben, indem die Bleigläser eine stärkere Absorption für die brechbareren Strahlen aufweisen.

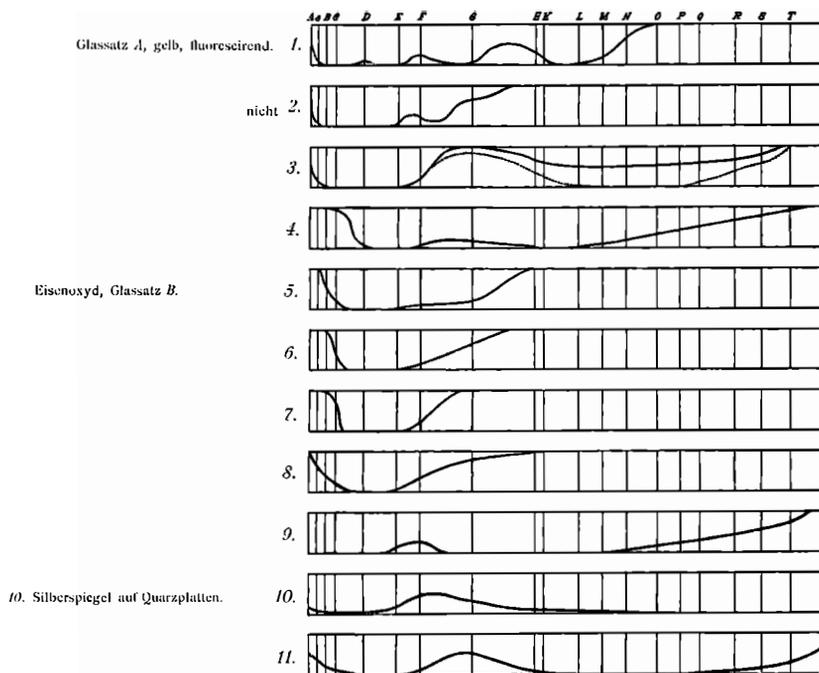
14. Gelbes „Holzglas« oder Kohleglas, s. Taf. II, Fig. 8, durch Eintauchen von Holzstäben in bleifreie Glasflüsse erhalten, ist weniger feurig gelb als Silberglas, sondern zeigt stets einen bräunlichen Ton. Sie besitzen ein hohes Absorptionsvermögen für Ultraviolett und Violett und übertreffen in dieser Beziehung weit das Silberglas. Dagegen absorbiert „Holzglas« merklich weniger Blau und steht



hierin hinter dem Silberglas zurück (vergl. die Absorptionscurven Taf. II, Fig. 3 und 8). Die gebräuchlichsten Gelbscheiben für photographische Dunkelkammern sind derartige Holzgläser. Wir bemerken, dass Combinationen von je einer orangegelben Silberüberfangglasscheibe mit einer Holzglasscheibe bei photographischen Processen einen besseren Schutz gewähren, als gleichartige Doppelscheiben einer Glasart, denn Silber- und Holzglas ergänzen sich bezüglich der Absorption im Hellblau und Ultraviolett.

15. Röthliches Selenglas, s. Taf. II, Fig. 9, zeigt eine schwach rosenrothe Färbung. Es wurde von Herrn Reich in seiner Glasfabrik durch Eintragen von elementarem Selen in bleifreie Glasflüsse her-

gestellt. Das Absorptionsspectrum kann nur in Schichten von 2—8 cm beobachtet werden. Es zeigt ein schwaches Absorptionsband im Grün (E bis F) und ein schwaches Band im Ultraviolett.



Metallische Silberspiegel, s. Taf. II, Fig. 10. Dass dünne Silberschichten auf Glas-, resp. Bergkristallplatten viel Ultraviolett durchlassen, ist eine bereits seit langer Zeit bekannte Thatsache. Der Verlauf der Absorptioncurven musste von uns jedoch erst neu sichergestellt werden, um einen Vergleich mit den vorhin beschriebenen Absorptionsspectren möglich zu machen. Wir versilberten deshalb Quarzplatten (senkrecht zur optischen Axe geschnitten und polirt) mit Hilfe der bekannten Glasversilberungsflüssigkeit aus Silbernitrat, Weinsäure, Invertzucker, Alkali und Wasser bestehend und photographirten das Absorptionsspectrum der so erhaltenen sehr dünnen Silberschicht. Es ergab sich die in Taf. II, Fig. 10 dargestellte Absorption. Dieselbe ist schwach im Roth und Gelb und steigt über Grün zu einem mässigen Maximum im Hellblau an; dann sinkt die Absorption allmählig gegen Ultraviolett, in dem sich eine nur äusserst geringe Absorption geltend macht, so dass selbst scheinbar undurchsichtige Silberspiegel fast das ganze Ultraviolett durchsetzen. Es lässt sich eine gewisse Analogie des Absorptionsspectrums von orangegelbem Silberüberfangglas und dünnen metallischen Silberschichten nicht verkennen, indem beide ein breites Absorptionsband vom Blaugrün bis zum Anhang des Ultraviolett zeigen und ferner beiden eine grosse Durchlässigkeit gegen ultraviolettes Licht zukommt. Das orangegelbe Silberüberfangglas aber zeigt eine grosse Durchlässigkeit gegen Orange und Gelbgrün, sowie eine äusserst intensive Absorption gegen Blaugrün bis Blau,

während bei dünnen metallischen Silberschichten die Absorption im sichtbaren Spectrum sich zu keinem hervorragenden Maximum erhebt.

Dünnes Blattgold, s. Taf. II, Fig. 11, erscheint im durchfallenden Lichte bekanntlich grün gefärbt. Wir haben das Absorptionsspectrum desselben photographirt, indem wir es zwischen Bergkrystallplatten pressten und das Licht einer elektrischen Bogenlampe durchfallen liessen. Es zeigte sich eine Absorption im Roth und ein breites Absorptionsband im Blau, dessen Maximum bei *G* liegt. Gelbes, grünes, sowie blaugrünes Licht werden reichlich durchgelassen, ebenso Ultraviolett von *K* bis *O*, stärker brechbare Strahlen werden von Blattgold absorhirt, so dass Blattsilber auffallend durchlässiger hiefür als jenes ist. Auch hier fällt eine gewisse Ähnlichkeit des Absorptionsspectrums mit jenem von Goldrubin (s. oben) auf, welche noch grösser ist als beim Silber. Das Maximum der Absorption des Goldrubinglases (zwischen *D* und *E*) liegt jedoch weiter gegen das brechbare Ende, als jenes des metallischen Blattgoldes.

Überblickt man die beschriebenen Untersuchungsergebnisse bezüglich der Absorptionsspectren von farbigen Gläsern verschiedener Zusammensetzung, so fallen gewisse Unterschiede der mit Metalloxyden gefärbten bleifreien und der bleihältigen Gläser auf. Die Absorptionsspectren der letzteren sind bei den von uns untersuchten Gläsern weiter gegen das weniger brechbare Ende vorgerückt, als bei den analog mit Metallverbindungen gefärbten bleifreien Glasflüssen. Dies gilt für Kupferoxyd-, Chromoxyd-, Mangan- und Eisenoxydgläser und dementsprechend ändert sich die Farbennuance dieser Gläser mit steigendem Bleigehalte. Der Grund dieser Erscheinung dürfte in jenen Absorptionsphänomenen zu suchen sein, welche durch die Kundt'sche Regel<sup>1</sup> ausgedrückt werden, nach der »die Absorptionsstreifen umso mehr nach Roth hin rücken, je stärker die brechende Kraft des Lösungsmittels ist«.

Wenn auch diese Regel bei weitem keine allgemeine Giltigkeit hat, und sehr viele Körper von ihr abweichend sich verhalten, so trifft sie doch bei den wichtigsten farbigen Glasmassen zu, indem die bleihältigen Gläser durchschnittlich ein stärkeres Brechungsvermögen aufweisen, als die bleifreien Gläser, und in der That bei ersteren die Absorptionsstreifen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums (d. i. gegen Roth) gerückt werden.

Die Regel scheint auch für viele gefärbte und durchsichtige Mineralien zu gelten.

Auch die Absorptionsspectren der Kobaltgläser und Boraxkobaltschmelzen folgen ihr. Das Boraxglas besitzt einen kleineren Brechungsindex als gewöhnliches Crownnglas<sup>2</sup> und bei letzterem tritt die Verschiebung der Absorptionsstreifen im Sinne der genannten Regel ein. Die Absorptionsspectren von metallischem Silber und Silberüberfangglas zeigen, wie erwähnt, eine unverkennbare Analogie, wenn auch in diesem Falle die Kundt'sche Regel nicht zuzutreffen scheint. Dagegen fügt sich merkwürdiger Weise das Blattgold, resp. dessen Absorptionsspectrum im Vergleiche mit dem in Glasflüssen gelösten Gold (Goldrubin) der Kundt'schen Regel, indem das in einer Substanz von hohem Brechungsindex (in Glas gelöste) Gold die Absorptionsbanden weiter gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben zeigt, als dies beim Blattgolde für sich allein der Fall ist.

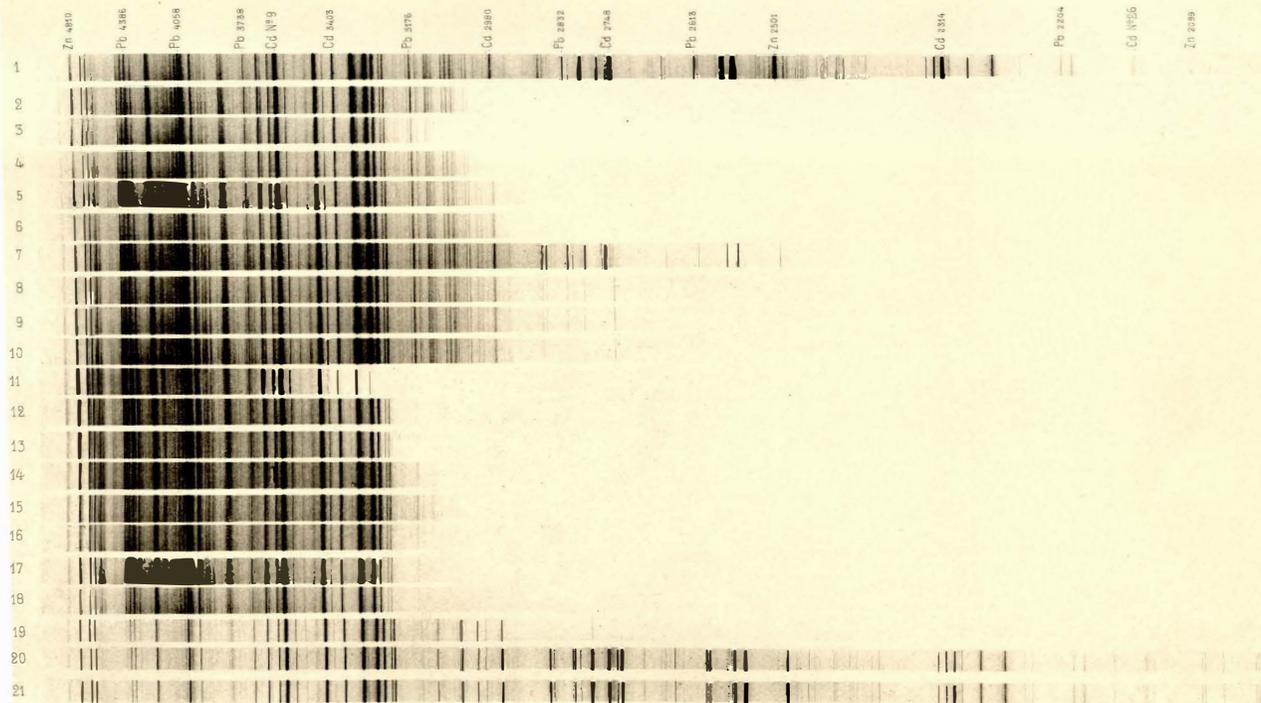
Die Analogie der Absorptionsspectren von Gold- und Silbergläsern mit den Absorptionsspectren dünner Schichten dieser Metalle selbst ist vielleicht kein Zufall, sondern kann als eine Auflösung der fein vertheilten Metalle in Glasflüssen gedeutet werden.

<sup>1</sup> H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, I. Theil. Berlin 1889, S. 124.

<sup>2</sup> Gewöhnliches Crownnglas hat durchschnittlich einen Brechungsindex von 1.52–1.53 für *D*, während Borax einem solchen von 1.51 entspricht. Siehe Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., 1894, S. 385.



J. M. Eder und E. Valenta. Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern.



- Nr. 1. Funkenspectrum von Cd Zn Pb-Legierung, Quarzspectrograph  
 .. 2-10. Absorption durch eine 1 cm dicke Glasplatte, Belichtung 12 Min.  
 .. 2. Gew. Silicat-Leichtflint  
 .. 3. Gew. Silicatflint  
 .. 4. Baryt-Leichtflint  
 .. 5. Gew. Silicat-Crown  
 .. 6. Crown mit hoher Dispersion  
 .. 7. Leichtphosphat-Crown  
 .. 8. Gew. Zink-Silicat-Crown  
 .. 9. Bor-Silicat-Crown  
 .. 10. Englisch Hard-Crown  
 .. 11-18. Absorption durch eine 1 mm dicke Glasplatte

- Nr. 11. Gew. Silicatflint  
 .. 12. Baryt-Leichtflint  
 .. 13. Gew. Silicat-Crown  
 .. 14. Crown mit hoher Dispersion  
 .. 15. Leichtphosphat-Crown  
 .. 16. Gew. Zinksilicat-Crown  
 .. 17. Bor-Silicat-Crown  
 .. 18. Englisch Hard-Crown  
 .. 19. Absorption durch eine zwischen Quarzplatten befindliche 0.1 mm dicke Schichte von Canada-Balsam  
 .. 20. Desgleichen Glycerin  
 .. 21. Funkenspectrum von Zinn-Zink-Cadmiumlegierung ohne absorbierende Schichte.

Denkschriften d. kais. Akad. d. Wiss. math. naturw. Classe. Bd. LXL.