

EINBLICK IN DIE CHEMIE UND PHYSIK DER FARBIGKEIT UND OPAZITÄT VON GLÄSERN

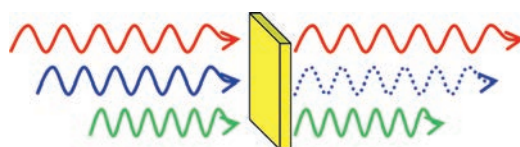
Ferdinand Drünert, Doris Möncke und Nikolaos Zacharias

EINLEITUNG

Die Vielfalt der Farbtöne, in denen Glas hergestellt werden kann, gibt diesem Material neben seiner Transparenz einen besonderen Reiz. Physikalisch betrachtet kann aus dem Licht, welches durch ein farbiges Glas fällt, auf die Art der Zusätze und Verunreinigungen geschlossen werden. Weiterhin können aus den vorliegenden Oxidationsstufen polyvalenter Ionen wie Fe^{2+} oder Fe^{3+} auch Informationen zu den Schmelzbedingungen während der Herstellung gewonnen werden.

Die Farbe (oder physikalisch: die Wellenlänge des Lichts) kann mit der optischen Spektroskopie gemessen werden. Diese erfasst das die Proben durchfahrende (transmittierte) Licht und bildet die Intensität der Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichts (also der Farbe) ab. Der Schwerpunkt der optischen Spektroskopie umfasst den für uns sichtbaren Bereich von 380 bis 780 nm¹. Kommerzielle Spektrometer schließen dabei oft den ultravioletten Bereich (von 200 bis 380 nm) sowie den nahen infraroten Bereich (780 bis 3200 nm) mit ein (Abb. 1).

Die optischen Spektren opaker Glasproben können im Gegensatz zu transparenten Glasproben nicht durchleuchtet werden. Stattdessen kann das reflektierte Licht quantifiziert und für die Bestimmung der Glasproben verwendet werden. Stationäre Laborgeräte verwenden hierfür üblicherweise eine Integrationskugel, mit welcher das in alle Richtungen gestreute Licht vermessen werden kann. Tragbare Geräte verwenden dem gegenüber eine Glasfaseroptik, welche in situ Messungen an verschiedenen Objekten ermöglichen (Fiber Optics Reflectance Spectroscopy, FORS). Auch wenn quantitative Bestimmungen wie das Lambert-Beer'sche Gesetz für Reflexionsmessungen nicht angewandt werden können, lassen sich doch auch in diesen Proben zerstörungsfrei und relativ einfach Farbkomplexe identifizieren.



PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ERKLÄRUNGSMODELLE FÜR FARBIGKEIT BEI GLÄSERN

Färbung durch d-d-Übergänge

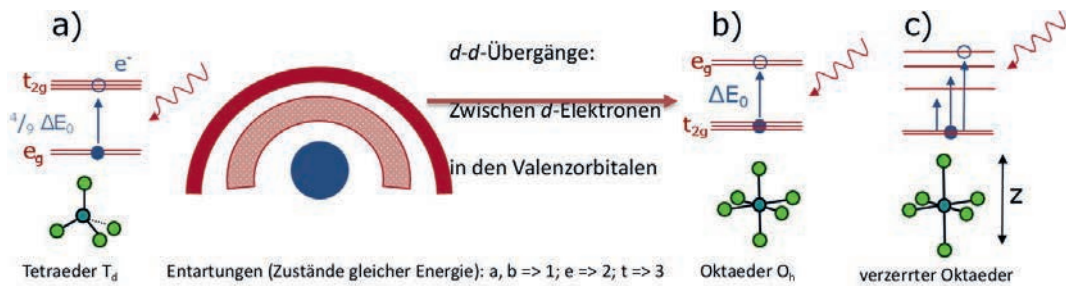
In Übergangsmetallen sind die sogenannten d-Orbitale, d.h. die verschiedenen energetisch fast gleichwertigen möglichen Aufenthaltsbereiche der Außenelektronen, nicht vollständig besetzt. Diese leeren Plätze können durch andere Außenelektronen des Ions vorübergehend besetzt werden, wenn dem Ion die Energiedifferenz zwischen dem energetisch günstigeren Grundzustand und dem etwas ungünstigeren angeregten Zustand zugeführt werden kann². Bei einer Absorption des Lichts dient ein Photon einer bestimmten Wellenlänge diese Energie in das System ein, sodass dem vormals weißen Lichtspektrum die der Wellenlänge entsprechende Farbe entnommen wird. Infolge dessen erscheint uns das entsprechende Objekt mit den enthaltenen Übergangsmetallionen farbig in der zugehörigen Komplementärfarbe. Da Gläser amorphe Systeme sind, in denen durch eine Vielzahl von verschiedenen Strukturen und Verzerrungen von Bindungsabständen und Bindungswinkel eine Bandbreite von energetischen Zuständen entstehen, bilden sich für jeden Übergang relativ breite Absorptionsbanden aus, die auch Zustände mit leicht erhöhten und verminderten Energien umfassen. In Kristallen mit genau vorgegebenen Kristallgittern werden dagegen viel schmalere Absorptionsbanden als in Gläsern beobachtet.

Übergangsmetallionen haben fünf äußere Orbitale, die, in Abwesenheit eines elektromagnetischen Feldes, insgesamt zehn energetisch

¹ Eine Glasprobe absorbiert das Licht verschiedener Wellenlängen und färbt sich dadurch in der Komplementärfarbe. Die UV/Vis/NIR-Spektroskopie quantifiziert dieses Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

¹ Ligny/Möncke 2019.

² Ligny/Möncke 2019.



- 2 Elektronische Übergänge der Valenzelektronen (e^-) von Übergangsmetallionen. Wenn Energie in Form von sichtbarem Licht auf ein solches Ion fällt, verändert sich weder der Atomkern (blauer Kreis) noch die inneren, mit Elektronen besetzten Schalen (rot schraffiert). Die äußerste Schale (die Valenzelektronen) verändert jedoch ihre Orientierung und Elektronen werden von den Orbitalen des Grundzustands (in diesem Beispiel die beiden Linien zu e_g) in einen angeregten Zustand (t_{2g}) verschoben (a und b). Die dafür nötige Energie (d. h. Licht einer bestimmten Farbe) ist abhängig von der Anordnung umgebender Sauerstoffionen (z. B. im Tetraeder a, im Oktaeder b, oder in verzerrten Mischformen c). Das absorbierte Licht entspricht der Wellenzahl ν (cm^{-1}) oder der Absorptionswellenlänge $\lambda = h/\nu$ in nm.



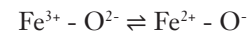
- 3 Schemata zur Färbung durch Ladungsaustausch.
a: Charge-Transfer-Übergang (CT) von Anion zu Kation, b: Intervalence-Charge-Transfer-Übergang (IV-CT) zwischen zwei unterschiedlich geladenen Kationen.

gleichwertige Elektronen aufnehmen können. Im Glas werden jedoch die Übergangsmetallionen von den Sauerstoffionen im Silicatnetzwerk umgeben – sie formen einen Komplex, sodass sich die Orbitale je nach Struktur des Komplexes und der Neigung der beteiligten Sauerstoffionen, Elektronen aufzunehmen und abzugeben, in verschiedene energetische Zustände aufspalten. Dies ist am Beispiel von Cu^{2+} gut zu verstehen (Abb. 2): Das d^9 -Ion Cu^{2+} hat neun Elektronen in den äußersten Orbitalen (Valenzorbitale, in der Abbildung jeweils als Strich dargestellt). Kupfer-Ionen in Gläsern sind in der Regel von sechs Sauerstoffionen umgeben (man spricht von sechsfacher bzw. oktaedrischer Koordination). Ein Komplex kann zusätzlich, wie im Fall von Cu^{2+} -Ionen, verzerrt auftreten, d. h. die beiden Sauerstoffliganden der Längsachse haben einen etwas anderen Abstand als die vier äquatorialen Liganden. Dieses Phänomen wird auch Jahn-Teller-Verzerrung genannt, wodurch die Orbitale eine weitere Aufspaltung erfahren (Abb. 2c). Cu^+ , als d^{10} Ion, hat mit zehn Elektronen eine voll besetzte Außenschale, daher kann kein Elektron in einen energetisch höheren Zustand angehoben werden. Gläser, welche nur Cu^+ -Ionen enthalten, sind daher farblos.

Die Intensität der d-d Übergänge kann durch quantenmechanische Regeln abgeschätzt werden. Ein maßgeblicher Faktor für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die Punktsymmetrie, d. h., ob jedes der umgebenden Sauerstoffionen einen Gegenpart auf der gegenüberliegenden Seite hat. Wenn eine Punktsymmetrie vorliegt, wie z. B. bei einer oktaedrischen Koordination, ist ein d-d Übergang mit einem Faktor von etwa 0,01 deutlich weniger wahrscheinlich als bei nicht punktsymmetrischer Koordination, wie z. B. bei tetraedrischer Anordnung.³

Färbung durch Ladungsaustausch/ Charge-Transfer Prozesse

Ähnlich wie die d-d-Übergänge können Elektronen auch, angeregt von Licht geeigneter Energie, von einem Ion zum nächsten übertragen werden. In diesen Charge-Transfer (CT) Übergängen findet also eine Interaktion zweier benachbarter Ionen statt, was am Beispiel des Fe^{3+} -O-Übergangs erklärt werden kann: Ein Elektron des zweifach negativ geladenen Sauerstoffions wird kurzfristig zum Eisenion verschoben, sodass folgende Reaktionsgleichung abläuft:



Dieselbe Reaktion kann auch rückwärts ablaufen, verläuft aber üblicherweise durch Energieabgabe ohne Emission von Licht. Da diese Absorption quantenmechanisch erlaubt ist, sind die Intensitäten der Übergänge üblicherweise extrem hoch. Im Fall der Übergangsmetallionen findet der Übergang im UV-Bereich statt. Ein sehr bekanntes Beispiel für diese CT-Übergänge ist der Übergang zwischen Fe^{3+} und S^{2-} , der für das deutlich leichter polarisierbare Sulfidion in den sichtbaren Bereich verschoben ist (Abb. 3a). Dieser Effekt wird weiter unten ausführlich beschrieben.

³ Duffy 1990, 15; Bates 1962; Ligny/Möncke 2019.

Ein Sonderfall der CT-Übergänge sind die Intervalence Charge Transfer (IV-CT) Übergänge (Abb. 3b). Der Begriff Intervalence beschreibt hier einen Übergang zwischen zwei verschiedenen Metallionen wie z. B. Mn^{2+} und Fe^{3+} , aber auch Fe^{2+} und Fe^{3+} . Auch diese Übergänge sind sehr intensiv, erfordern allerdings höhere Konzentrationen an entsprechenden Metallionen, um die entsprechende räumliche Nähe zu gewährleisten.⁴

FÄRBUNG DURCH LICHTSTREUUNG

Elektronische Übergänge der Übergangsmetallionen sind die häufigste, aber nicht die einzige Ursache für Färbungen. Auch kleine, oftmals kristalline Partikel können durch die Streuung des Lichts eine Farbe hervorrufen. Das bekannteste Beispiel für diesen Mechanismus ist das Kupferrubinglas, welches durch die Interaktion der Elektronen dieser etwa 20–80 nm großen metallischen Kupferkugeln mit dem eingestrahnten Licht bei etwa 520 nm Wellenlänge die typische Farbe erhält. Dabei hängt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums von der Größe, Zusammensetzung und Form der Partikel ab.⁵ Weitere Beispiele für in Glas vorkommende Nanopartikel sind Silber- und Goldrubine. Die Herstellung solchermaßen gefärbter Rubingläser ist deutlich komplizierter als die der zuvor beschriebenen Lösungsfarben, da oft eine zusätzliche Temperaturbehandlung der Gläser erforderlich ist, um die Nanopartikel in der gewünschten Größe auszufallen. Für rot gefärbte Glasproben stellten sie lange Zeit jedoch die einzige Färbemöglichkeit dar und wurden erst in neuerer Zeit durch die deutlich günstigeren Cadmiumselenid-Anlaufgläser ersetzt.⁶

Eine auf Lichtstreuung basierende Gruppe von Gläsern sind weiß getrübbte bis opake Glasproben. Für weiß gefärbtes Glas eignen sich eine ganze Reihe Materialien, von eingebrachten Luftbläschen zu Calcitpartikeln, von untergemengtem Quarzmehl zu entmischten Gläsern.⁷ Die älteste bekannte Methode der Herstellung weißer Glasauflagen findet man mit Calciumantimonat bereits in ägyptischen Glasproben.⁸ In diesen Glasproben wird das Licht weitestgehend wellenlängenunabhängig mehrfach an der Oberfläche gestreut, sodass durch die diffuse Reflexion des Lichts die Probe weiß erscheint. Teilweise wurde dieser Mechanismus auch durch färbende Partikel (z. B. orange-

Tabelle 1 Dämpfungskoeffizienten verschiedener farbgebender Ionen in Kalk-Natron-Silicatgläsern (vgl. Möncke et al. 2014).

Ion	Übergang	Umgebende Sauerstoffionen	Absorptionsmaximum	ϵ [L / (mol*cm)]
Co^{2+}	d-d	4	595 nm	180–200
Cu^{2+}	d-d	6	~ 800 nm	25
Mn^{3+}	d-d	6	480 nm	135
Mn^{2+}	d-d	6	420 nm	0,3
Fe^{2+}	d-d	4 bis 6	1050 nm	30–50
Fe^{3+}	d-d	4 bis 6	435, 555, 770 nm	3–5
$\text{Fe}^{3+}\text{-O}$	CT	-	UV	2500
$\text{Fe}^{3+}\text{-S}$	CT	-	410 nm	9000

rotes Cuprit,⁹ Neapelgelb bzw. Bleiantimonat)¹⁰ oder durch Mischung von Lichtstreuung und Absorption durch gelöste Farben (z. B. grünes undurchsichtiges Glas durch Kombination von Neapelgelb mit blauer Glasmatrix)¹¹ kombiniert.

DAS LAMBERT-BEER'SCHE GESETZ

Die Farbigkeit einer Glasprobe ist theoretisch genau abschätzbar. Die Absorption A in Abhängigkeit von einer Wellenlänge λ (d. h. der negative dekadische Logarithmus des Verhältnisses aus eingestrahlttem Licht I_0 und gemessenem, transmittiertem Licht I_T) ist demnach von der Dicke d der jeweiligen Probe, der Konzentration c der jeweiligen färbenden Ionen und dem zugehörigen molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_λ abhängig. Dieser Zusammenhang wird im Lambert-Beer'schen Gesetz wie folgt zusammengefasst:

$$A_\lambda = \log(I_0/I_T)_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

Einige molare Extinktionskoeffizienten können der Literatur entnommen werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass sich der molare Extinktionskoeffizient nicht nur in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung ändert, sondern auch, dass in der Literatur oftmals der Anteil der jeweiligen Oxidationsstufe verschiedener polyvalenter Ionen nicht bei der Ermittlung berücksichtigt wurde. Der tatsächliche Wert ϵ der absorbierenden Spezies ist dementsprechend oftmals nicht bekannt.

Der molare Extinktionskoeffizient kann als Maß der Übergangswahrscheinlichkeit gesehen werden und zeigt, ob ein Ion oder ein Komplex eine starke oder schwache Farbwirkung hervorruft. In Tabelle 1 sind die molaren Ex-

4 Duffy 1990, 41–45.

5 Moores/Goettmann 2006; Ligny/Möncke 2019.

6 Bamford 1977, 88–94; Vogel 1992, 241 f.; vgl. auch Weyl 1951.

7 Maltoni/Silvestri 2016.

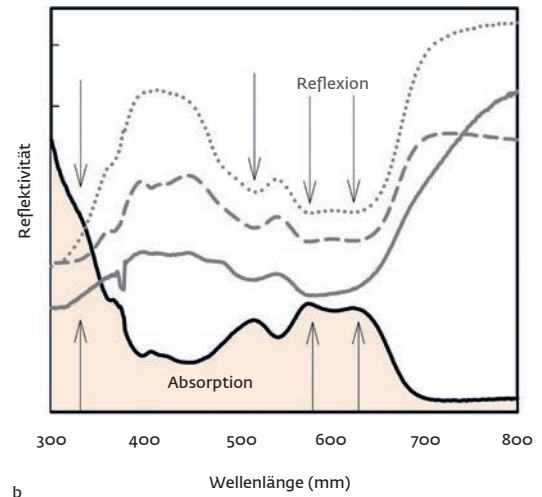
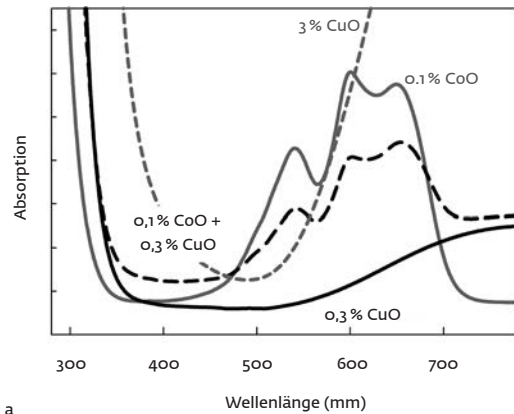
8 Shortland 2002.

9 Shugar 2000.

10 Lahlii et al. 2011.

11 Ebd.

4 Optische Spektren cobalthaltiger Glasproben. a: Absorptionsspektren transparenter Proben, welche zusätzlich Kupfer enthalten. Selbst bei deutlich höheren Anteilen an CuO tritt das Spektrum von Co^{2+} gut sichtbar hervor, b: Reflexionsspektren von opaken Mosaik *tesserae* aus Messene, Griechenland, 1.–4. Jh. n. Chr. im Vergleich mit einem Co^{2+} -Transmissionspektrum.



tinktionskoeffizienten verschiedener Ionen in Kalk-Natron-Silicatgläsern aufgeführt.

GÄNGIGE FARBGEBENDE IONEN IN GLÄSERN

Im Folgenden sollen vor allem die bekannteren Lösungsfarben unterschiedlicher Übergangsmetallionen in nachgeschmolzenen Modellgläsern sowie in Glasfragmenten und Mosaiktesserae aus dem Antiken Messene (Peloponnes, Griechenland)¹² besprochen werden. Die einzelnen Probenzusammensetzung sind den angegebenen Referenzen¹³ zu entnehmen.

COBALT UND KUPFER

Cobaltblau ist ein sehr intensiver Farbkomplex von vierfach koordinierten Co^{2+} -Ionen, der auch in sehr geringen Konzentrationen andere Farben zu überdecken vermag. Kupfer(II)ionen (Cu^{2+}) geben Gläsern in niedrigen Konzentrationen eine himmelblaue Färbung, die in hohen Konzentrationen tief Türkis wirkt. Chemische Analysen blauer Gläser finden häufig ähnliche oder sogar deutlich höhere Gehalte an CuO im Vergleich zu CoO, wodurch oft beide oder sogar nur Kupferionen als farbgebende Spezies der Proben angegeben werden. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie können aus quantitativen Analysen jedoch keinerlei Aussage zu dem Verhältnis von blauem Cu^{2+} zu farblosem Cu^+ getroffen werden. Aus UV/Vis-Spektren können dagegen alle wesentlichen farbgebenden Ionen problemlos bestimmt und teilweise auch quantifiziert werden.¹⁴

Aus chemischer Perspektive sind die drei charakteristischen Absorptionsbanden mit den entsprechenden Absorptionsmaxima bei 540, 590 und 640 nm auf tetraedrisch koordiniertes

Co^{2+} zurückzuführen.¹⁵ Der molare Extinktionskoeffizient von Co^{2+} bei 590 nm ist mit etwa $200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für einen d-d Übergang vergleichsweise hoch. Im Vergleich erscheint der Übergang des oktaedrisch koordinierten Kupfer(II)-Ions (d^9 , d.h. das Kupferion hat eine mit neun Elektronen besetzte d-Schale) mit einem Bandenmaximum bei 800 nm deutlich weniger intensiv.¹⁶ Da der für den Menschen sichtbare Wellenlängenbereich nur bis etwa 780 nm reicht, verringert sich die Intensität der Farbwahrnehmung von CuO als Pigment zusätzlich. Weiterhin ist das Redox-Gleichgewicht von $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ zu beachten, welches dazu führt, dass nicht nur die türkisen Cu^{2+} Ionen, sondern auch ein beträchtlicher Anteil farbloser Cu^+ Ionen im Glas vorliegen können. Cobalt tritt dagegen in konventionellen Gläsern immer zweiwertig als Co^{2+} und nicht in anderen Oxidationszahlen auf. Ein Beispiel für die unterschiedliche Farbwahrnehmung von cobalt- und kupferhaltigen Gläsern soll in Abb. 4a gezeigt werden: Die optischen Absorptionsspektren verschiedener Natron-Kalk-Silicat-Modellgläser, welche 0,1 ma% (Massenanteil) CoO bzw. 0,3 ma% CuO enthalten, unterscheiden sich sowohl in ihrem Absorptionsmaximum als auch in der Absorption im sichtbaren Bereich zwischen 400 und 750 nm generell erheblich. Zusätzlich ist die Intensität der cobaltblauen Glasproben trotz des geringeren Anteils von Cobaltoxid im Glas im Vergleich zur mit Kupfer gefärbten Glasprobe wesentlich höher. Erst bei deutlichen Anteilen an CuO im Glas, hier bei ca. 3 ma%, tritt eine vergleichbare Farbtiefe ein. Zum Vergleich enthält Abb. 4a auch das Spektrum eines Glases, das sowohl 0,1 ma% CoO als auch 0,3 ma% CuO enthält. Wie zu erwarten, dominiert auch hier CuO die

12 Papageorgiou/Zacharias 2012; Papageorgiou et al. 2012.

13 Möncke 2914, 612.

14 Z. B. Bamford 1977.

15 Möncke et al. 2014; Ferguson 1970, 249 f.; Paul 1982, 204 f.; Mirti et al. 1993.

16 Duffy 1990, 45; Popescu 2000. Vgl. auch Wong und Angell 1976.

Farbgebung. Für den Betrachter erscheint die entsprechende Glasprobe als typisches mit Cobalt gefärbtes Glas, während Kupfer(II)-ionen nur in cobaltfreien Gläsern zur typischen türkis-blauen Färbung führen.

Bei intransparenten Glasproben (Abb. 4b) ist die Messung des transmittierten Lichts nicht möglich. Dennoch können derartige Proben mit Hilfe von Reflexionsmessungen qualitativ analysiert werden: Durch die Streuung des Lichts an eingeschlossenen Partikeln, Blasen o. ä. wird das eingestrahlte Licht diffus reflektiert. Da das Licht sowohl vor- als auch nach dem Streuprozess das Probenmaterial durchfährt, wird ein Teil des reflektierten Lichts absorbiert. Die so erhaltenen Spektren haben Ähnlichkeit mit einem Transmissionsspektrum, wodurch im Vergleich zur Absorption die entsprechenden Banden horizontal gespiegelt erscheinen. Die in Abb. 4b gezeigten Proben sind gleichzeitig ein gutes Beispiel für optische Messungen an historischen Proben: Während das Spektrum der Cobalt-Ionen sehr deutlich hervortritt, sind oftmals Sprünge und unerwartete Signale sichtbar. Diese Sprünge sind auf unregelmäßige Probenoberflächen, streuende Partikel und Bläschen, sowie auf Verunreinigungen innerhalb des Glases zurückzuführen.

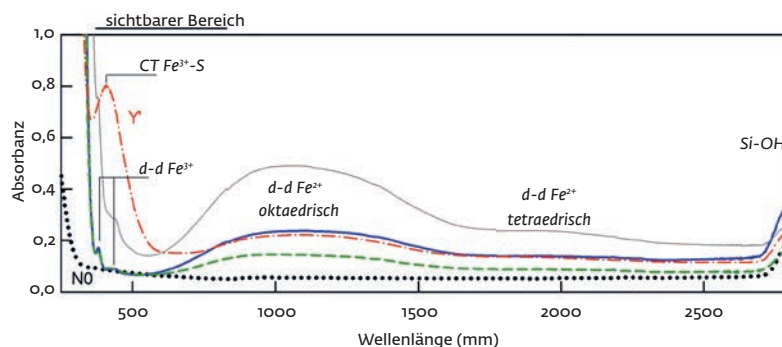
EISEN

Eisen ist in Gläsern entweder in der himmelblauen zweiwertigen; der gelben dreiwertigen Form enthalten, oder, was am häufigsten zu sehen ist, in einer grünen Mischform.¹⁷

d-d Übergänge

Fe^{3+} -Ionen weisen mehrere schwache Absorptionsbanden bei 380, 420 und 435 nm auf. Die drei Banden werden üblicherweise dem tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} zugeordnet, wobei sich die etwas breiteren oktaedrischen Banden mit den Tetraederbanden überlagern.¹⁸

Fe^{2+} -Ionen zeigen in der Regel eine breite Absorptionsbande, deren Maximum, wie schon für Cu^{2+} -Ionen besprochen, außerhalb der menschlichen Wahrnehmung liegt. Die Ausläufer dieser breiten Bande absorbieren aber im gelben Wellenlängenbereich, wodurch diese Gläser himmelblau gefärbt sind. Wie für Cu^{2+} findet sich in silicatischen Gläsern für Fe^{2+} bevorzugt eine vermutlich verzerrte oktaedrische Koordination. Abb. 5 zeigt die Banden verschiedener geschmolzener Modellgläser mit unterschiedlichen $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ Gehalten.



Fe^{2+} -Ionen haben einen zehnmal höheren molaren Extinktionskoeffizienten im Vergleich zu den Spin-verbotenen Übergängen der Fe^{3+} -Ionen, weshalb eisenhaltige Gläser weniger stark gefärbt erscheinen, wenn das Redox-Gleichgewicht der Eisenionen weiter auf die oxidierende Seite geschoben ist. Die sorgfältige Betrachtung von Abb. 5 zeigt, dass eine leichte Verschiebung dieses Gleichgewichts nur geringe Auswirkungen auf die Intensität der Banden der Fe^{3+} -Ionen im UV-Bereich hat. Eine Verschiebung des Gleichgewichts wirkt sich aber enorm auf die Intensität der breiten NIR Bande (1050 nm) des Fe^{2+} aus. Im gezeigten Beispiel wird der Anteil an Fe^{2+} von 10 % auf 15 % des gesamten Eisengehaltes erhöht, was eine Zunahme der breiten Bande bei 1050 nm um 50 % bewirkt. Der Rückgang des Fe^{3+} -Gehaltes von 90 auf 85 % macht sich dagegen kaum in der Intensität der schmalen 380 nm Bande bemerkbar.

In Abb. 6 soll verdeutlicht werden, welche Schwierigkeit für eine akkurate Analyse der Eisenbanden vorliegen: Durch die intensive Überlappung diverser Banden ist eine exakte Analyse oftmals schwierig. Da es sowohl für Fe^{2+} als auch für Fe^{3+} mehrere Übergangsmöglichkeiten durch die Verzerrung der jeweiligen Koordinationszentren gibt, muss eine solche Analyse immer sehr genau mit der existierenden Literatur zu den Bandenübergängen verglichen werden.¹⁹ Für die Betrachtung der Verhältnisse zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} ist allerdings eine genaue Entfaltung aller Banden nicht immer erforderlich. Insbesondere bei Proben ohne störende Banden im Bereich von 380 nm und von 1000 nm kann das Verhältnis aus den unterschiedlichen optischen Dichten (d.h. der Intensität der Absorption je cm) berechnet werden.²⁰ Ein Beispiel für eine entsprechende Anwendung ist in Drünert (2017) in diesem Band beschrieben.

Insgesamt zeigt sich, dass Eisenionen keine so starke Färbewirkung wie Cobalt- oder Kupferionen besitzen. Weiterhin ist wohl in vielen Glasproben Eisen eher als unvermeidliche Ver-

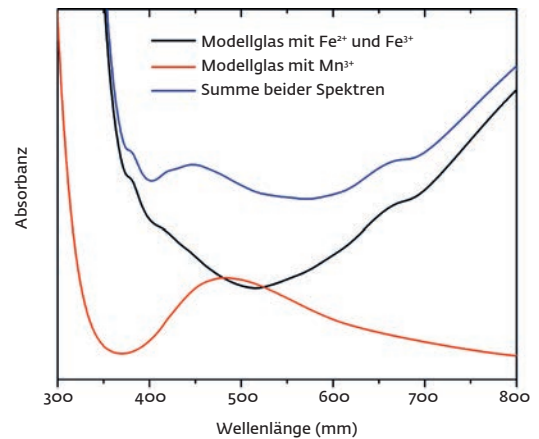
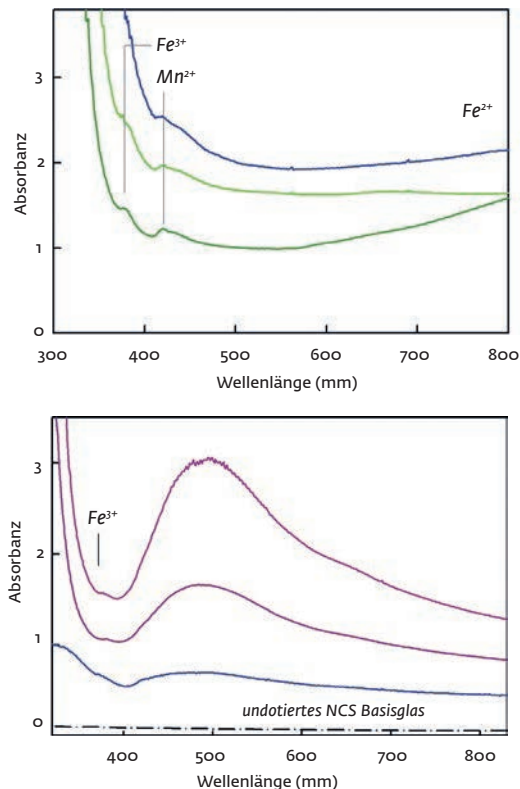
5 Absorptionsspektrum verschiedener eisenhaltiger Glasproben. Sichtbar sind die charakteristischen Banden des Fe^{2+} , Fe^{3+} und des Fe^{3+} -S CT Übergangs.

17 Bamford 1977, 35–37; Bingham/Jackson 2008, Leister/Ehrt 1999, Volotinen et al. 2008. Vgl. auch Kühne 1976, Schreurs/Brill 1984

18 Volotinen et al: 2008.

19 Z. B. Volotinen et al. 2008, Bingham 2007 etc.

20 Bamford 1977, 35.



diert wird. Dies bedeutet, dass die Mehrheit (70–90 %) der Eisenionen als reduzierte Fe^{2+} Spezies vorliegen.²¹

Wie bereits in Abb. 3 schematisch gezeigt, unterscheiden sich Charge-Transfer Übergänge von den in Abb. 2 gezeigten intraatomaren d-d Übergängen nicht nur dadurch, dass der Elektronenübergang zwischen zwei verschiedenen Atomen stattfindet, sondern auch durch ihre viel höhere Farbintensität.²² Der Charge-Transfer Übergang von Sauerstoffionen zu Fe^{2+} oder Fe^{3+} liegt bei höheren Energien im UV Bereich (etwa 210 nm, Fe^{2+} und 250 nm, Fe^{3+}).²³ Der CT-Übergang von S^{2-} zu Fe^{3+} liegt jedoch bei 410 nm und ist damit zu niedrigeren Energien in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben. Der molare Extinktionskoeffizient für diesen Übergang liegt bei $9000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und ist damit fast 50 mal höher als der molare Extinktionskoeffizient der besonders stark färbenden Co^{2+} Ionen ($\epsilon = 200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).²⁴

6 Absorptionsspektren manganhaltiger Glasproben. Links: Mn^{2+} ist als sehr schwache Bande bei ca. 420 nm zu erkennen (6a). Rechts: Die Bande des Mn^{3+} ist im Vergleich zum Mn^{2+} deutlich intensiver bei ca. 500 nm und sorgt für eine intensive violette Färbung (6b).

7 Aus der Überlagerung der Spektren von Mn^{3+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} resultiert ein für das menschliche Auge homogenes Spektrum, sodass uns die Probe grau erscheint.

unreinigung denn bewusst als Färbemittel einzuordnen.

Da die deutlich gelb gefärbten Gläser nur mit Hilfe von oxidierenden Zusätzen zur Glasmasse hergestellt werden können, muss in solchen Proben allerdings von einem bewussten Farbwunsch ausgegangen werden. Bereits in römischer Zeit war hierfür Salpeter und dessen oxidierende Wirkung auf Glasschmelzen bekannt.

Eisensulfid

Einige Glasproben zeigten eine tiefgelbe bis braune Färbung, die jedoch nicht auf oxidierende, sondern auf stark reduzierende Schmelzbedingungen zurückzuführen ist. Dies lässt sich an einer starken Bande bei 410 nm erkennen. Im Gegensatz zu der blassgelben Färbung des Fe^{3+} -Ions (d-d Übergang) in oxidierend geschmolzenen Gläsern ist diese tiefgelbe bis tiefbraune Färbung zwar ebenfalls auf Fe^{3+} -Ionen zurückzuführen, beruht allerdings auf einem Charge-Transfer Übergang zwischen einem Sulfid-Anion (S^{2-}) und Eisen, d.h. der Ausbildung eines $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_3\text{S}]^{5-}$ Komplexes. Um Sulfidionen in der Schmelze zu stabilisieren, müssen extrem reduzierende Bedingungen herrschen, z.B. durch die Zugabe von organischen Materialien, da sonst Schwefel zu Sulfationen oxi-

MANGAN

Viele der eher reduzierend geschmolzenen, leicht grün-gelben eisenhaltigen römischen Glasfragmente zeigen eine schwache, schmale Bande um 420 nm (Abb. 6a). Diese Bande ist auf Mn^{2+} Ionen zurückzuführen, die entweder als Verunreinigungen der Rohmaterialien (Rohstoffe, Scherben) eingetragen wurden oder durch einen im folgenden beschriebenen Entfärbungsprozess entstanden sind. Die Übergänge der Mn^{2+} -Ionen sind durch die halb besetzten d-Orbitale sowohl nach der Laporte-Regel verboten als auch aufgrund der für den Übergang erforderliche, aber quantenmechanisch unwahrscheinliche Umkehrung des Elektronenspins und haben daher einen sehr niedrigen molaren Extinktionskoeffizienten.

21 Ebd.

22 Ligny/Möncke 2019.

23 Bamford 1977, Schreurs/Brill 1984; Volotinen et al. 2008.

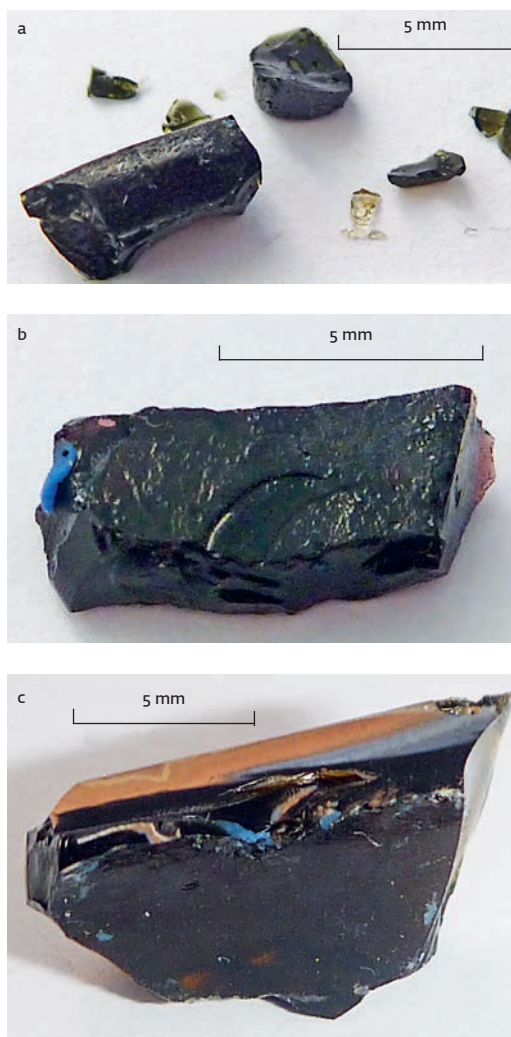
24 Bamford 1977, 37; Duffy 1990, 47; Mirti et al. 1993; Schreurs/Brill 1984. Ein Beispiel für optische Spektren des Fe-S-Übergangs: Beitrag Drünert in diesem Band, Abb. 8.

enten ($\epsilon = 0,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²⁵. Unter oxidierenden Bedingungen bildet sich jedoch das sehr intensiv lila gefärbte Mn^{3+} -Ion, welches zu einer breiten Absorptionsbande mit Maximum um 500 nm führt.²⁶ Optische Spektren manganreicher Gläser sind in Abb. 6b dargestellt. Der Übergang der Mn^{3+} -Ionen erfolgt ohne Umkehr des Elektronenspins und hat daher mit $\epsilon = 135 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ einen fast ebenso hohen molaren Extinktionskoeffizienten wie Co^{2+} ($\epsilon = 200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

In einigen antiken Gläsern wurde Braunstein (MnO_2), welches auch unter dem Namen „Glas-macherseife“ bekannt ist, als Entfärbungsmittel zugegeben.²⁷ Das Mn^{4+} des Braunsteins ist in Natron-Kalk-Silicatgläsern nicht stabil und wird sofort zu Mn^{3+} oder Mn^{2+} reduziert, wobei andere polyvalenten Ionen oxidiert werden (z.B. $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$). Dieser Effekt ist in Abb. 7 dargestellt. Die Absorption der Fe^{2+} -Bande nimmt deutlich ab, die der Fe^{3+} -Bande nur wenig zu und zusätzlich ist das resultierende Spektrum im sichtbaren Bereich durch die schwache Absorption der Mn^{3+} -Bande insgesamt relativ ausgeglichen. Durch diese relativ homogene Absorption erscheint das Glas für den Betrachter nahezu farblos. Im Vergleich zu einem aus hochreinen Rohstoffen geschmolzenen Glas wird durch die Erhöhung der grundlegenden Absorptionsbasislinie so chemisch ein entfärbtes Glas in dicken Schichten etwas dunkler oder grau erscheinen. Das Redoxgleichgewicht und somit auch die Glasfarbe kann auch von anderen polyvalenten Ionen wie Kupfer oder Antimon beeinflusst werden.

Schwarzes Glas

Wenn Eisen- und Manganionen in hohen Konzentrationen, also mit mehreren Prozent Massenanteil, in Gläsern vorliegen, sind diese oft so dunkel gefärbt, dass sie nahezu kein Licht mehr durchlassen und intransparent schwarz erscheinen. Dies ist für Obsidian bekannt, aber z.B. auch in verschiedenen römischen Mosaik-*tesserae* konnten unterschiedliche Schwarztöne identifiziert werden. In Reflexionsspektren von drei solchen Mosaik-*tesserae* oder in sehr dünnen Absplitterungen und Kanten ist zu erkennen, dass die schwarzen Proben eigentlich eine grünliche, orangene oder lila-purpurne Grundfarbe besitzen. Durch den Vergleich mit den quantitativen Analysen können diese Farbzentren unterschiedlichen Komplexen und CT-Übergängen zugeordnet werden. In der grünlich-schwarzen Probe (13 ma% FeO) auf einen Fe^{2+} - Fe^{3+} IV-CT-Übergang²⁸). Für die Färbung



8 Schwarze Mosaik-*tesserae*. Aus der intensiven Färbung durch Fe^{2+} - Fe^{3+} -CT-Übergänge (grün, 8a), Mn^{3+} -dd-Übergänge (violett, 8b) bzw. Mn^{2+} - Fe^{3+} -IV-CT-Übergänge (braun, 8c) resultiert ein schwarzes Erscheinungsbild. An Bruchkanten oder in Reflexion ist die eigentliche Färbung jedoch zu erkennen.

der schwarz-violetten Probe (1.1 ma% FeO, 3.8 ma% MnO) ist der Mn^{2+} - Fe^{3+} IV-CT Übergang (Abb. 8b) verantwortlich, die lila Farbe weist auf d-d Übergänge der Mn^{3+} -Ionen hin. In der orange-schwarzen Probe (3.9 ma% FeO und 0.8 ma% SO_3) ist die Farbe auf eine hohe Anzahl des Fe-S CT Übergangs zurückzuführen (Abb. 8c).

CT und IV-CT Übergängen haben so hohe Übergangswahrscheinlichkeiten,²⁹ dass entsprechende Glasproben schwarz erscheinen. Der Effekt wird zusätzlich noch verstärkt, wenn die Probendicke wie im Fall der untersuchten Mosaik-*tesserae* mehrere Millimeter beträgt.

MIKROKRISTALLINE TRÜBUNGSMITTEL

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts im Glas unterscheidet sich üblicherweise von der in Kristallen. Insbesondere bei kristalli-

25 Ligny/Möncke 2019.

26 Bamford 1977, 55–58; Bates 1962; Duffy 1990, 46; Ferguson 1970, 234; Möncke et al. 2011.

27 Bingham/Jackson 2008.

28 Bamford 1997, 106–110; Schreuers/Brill 1984

29 Bamford 1997, 106–110; Bates 1962; Duffy 1990, 41–45. Vgl. auch Wong/Angell 1976; Ehrh et al. 2001.

nen Partikeln im Glas, welche etwas größer sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, führt das zu einer Streuung des Lichts. Solche Glasproben verlieren durch diesen Effekt ihre Transparenz³⁰ und sie erscheinen, bei sonst farblosen Kristalliten wie Calciumantimonaten³¹ und Zinnoxid³² milchig-weiß.

Zusätzlich können diese Glasproben mit den oben beschriebenen Methoden eingefärbt werden und somit z. B. in Kombination mit Cobaltionen zu einem undurchsichtigen blauen Glas führen. Typische weiße Trübungsmittel sind neben Calciumantimonaten (CaSb_2O_6 und $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) noch TiO_2 , CaCO_3 , Sb_2O_5 , und SnO_2 , aber auch Luftblasen oder feine SiO_2 Sandkörner können vergleichbare Streueffekte hervorrufen.³³ Verschiedene Trübungsmittel können z. B. mit Hilfe von Raman-Spektroskopie, Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie nachgewiesen werden.³⁴

Es gibt allerdings auch mikrokristalline Pigmente, die eine intensive Eigenfärbung besitzen. Zwei Bleiverbindungen sind hierbei von besonderer Bedeutung: Bleistannat (PbSnO_3) ist überwiegend in frühen Glasproben sowie Proben ab dem 4. Jahrhundert zu finden.³⁵ Dem gegenüber ist Bleiantimonat ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), auch bekannt als „Neapelgelb“, oft in ägyptischen und römischen Glasproben vor dem 4. Jahrhundert vorhanden.³⁶

Antimon kann in Gläsern auch gelöst vorkommen und wird zum Beispiel als Läutermittel oder als Reduktionsmittel eingesetzt. Beide typischen Oxidationsstufen, Sb^{3+} und Sb^{5+} , erscheinen in Gläsern farblos. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Oxidationsstufen wird stark von der Schmelztemperatur beeinflusst, daher eignet sich Antimonoxid in modernen Glasschmelzen gut als Läutermittel:



Bei Temperaturen oberhalb 1200 °C wird Sauerstoff abgegeben (Formel 2), welcher als Gas an die Oberfläche der Schmelze drängt und dabei andere gelöste Gase mit austreibt.³⁷ Durch diese Bewegung wird auch die restliche Schmelze umgewälzt und trägt so weiter zur Homogenisierung; also Läuterung des Glases bei. Beim Abkühlen reagiert der in der Schmelze verbliebene gelöste Sauerstoff bei der Rückreaktion, der Oxidation (Formel 1), zu Sb_2O_5 , sodass eine Blasenbildung während des Abkühlens verhindert wird.

Diese Reaktionen beeinflussen jedoch auch das Redox-Gleichgewicht anderer polyvalenter

Ionen, wie der farbgebenden Übergangmetalle. So kann zum Beispiel blaues Cu^{2+} leicht zu farblosem Cu^+ reduziert werden:



Tatsächlich sind in den Reflexionsspektren der Mosaikglassteine (Abb. 8a-c) trotz gemessener signifikanter Cu-Gehalte von 0.08 ma% keine Cu^{2+} -Banden zu erkennen, was vermutlich auf eine Reduktion der Kupferionen durch beigegebenes Antimon zurückzuführen ist.

SCHLUSSBEMERKUNG

Die meisten Untersuchungen archäologischer Proben vermögen nicht zwischen Ionen in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu unterscheiden. Dabei können besonders technologische Fragen zu den Rohstoffen, einschließlich Recycling, den Schmelzbedingungen oder zu funktionalen Zusatzstoffen viel einfacher mit diesen Informationen geklärt werden. Die optische Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie, kostengünstige Methode, die auch in situ in Museen oder bei Ausgrabungen eingesetzt werden kann. Mit ihr lässt sich die Funktion polyvalenter Ionen in Gläsern leicht bestimmen. Färbende Ionen lassen sich von nicht oder nur schwach färbenden Spezies unterscheiden, die dadurch als Verunreinigungen oder in ihrer Funktion als Läutermittel oder Entfärber erklärt werden können. Auch wenn planparallele polierte Proben die quantitative Analyse erleichtern, können doch auch aus kleinformatigen, korrodierten oder sogar in Reflexion gemessenen Proben neben qualitativen Aussagen zumindest auch semiquantitative Aussagen zu den verschiedenen absorbierenden Spezies gewonnen werden.

DANKSAGUNG

Georgia Papageorgiou und Anja Winterstein waren beide bei den grundlegenden Untersuchungen dieser Gläser beteiligt und haben durch quantitative Analysen und Nachschmelzen zu den hier gezeigten Beispielen wichtige Informationen beigetragen. Die Autoren möchten dem Direktor der Gesellschaft für Messenische Archäologische Forschungen, Prof. P. Themelis, sehr dafür danken, dass er die wissenschaftlichen Untersuchungen des antiken Fundmaterials erlaubt und unterstützt hat. Doris Möncke und Ferdinand Drünert danken dem ProChance Programm der Uni Jena für finanzielle Unterstützung.

30 Ligny/Möncke 2019.

31 Shortland 2002.

32 Tite et al. 2008.

33 Basso et al. 2014; Maltoni/Silvestri 2016.

34 Papageorgiou et al. 2012.

35 Tite et al. 2008

36 Shortland 2002

37 Johnston 1965.

LITERATUR

BAMFORD 1977

C. R. Bamford, Colour Generation and Control in Glass. Glass Scien. and Technology 2 (Amsterdam 1977).

BASSO ET AL. 2014

E. Basso/C. Invernizzi/M. Malagodi/F. M. La Russa/D. Bersani/P. P. Lottici, Characterisation of Colorants and Opacifiers in Roman Glass Mosaic *tesserae* through Spectroscopic and Spectrometric Techniques. Journal Raman Spectroscopy 45, 2014, 238–245.

BATES 1962

T. Bates, Ligand Field Theory and Absorption Spectra of Transition-Metal Ions in Glasses. In: J. D. Mackenzie (Hrsg.), Modern aspects of the vitreous state 2 (London 1962) 195–254.

BINGHAM/JACKSON 2008

P. A. Bingham/C. M. Jackson, Roman Blue-Green Bottle Glass. Chemical-Optical Analysis and High Temperature Viscosity Modeling. Journal Arch. Scien. 35, 2008, 302–309.

DUFFY 1990

J. A. Duffy, Bonding, Energy levels, and bands (Essex 1990).

EHRT ET AL. 2001

D. Ehrt/A. Matthai/M. Leister, Polyvalent Elements Iron, Tin and Titanium in Silicate, Phosphate and Fluoride Glasses and Melts. Physics and Chem. Glasses, European Journal Glass Scien. Technol. B 42, 2001, 231–239.

FERGUSON 1970

J. Ferguson, Spectroscopy of 3d Complexes. Progress Inorg. Chem. 12, 1970, 159–293.

JOHNSTON 1965

W. D. Johnston, Oxidation-Reduction Equilibria in Molten $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass. Journ. Amer. Ceram. Soc. 48, 1965, 184–190.

KÜHNE 1976

K. Kühne, Werkstoff Glas (Berlin 1976).

LAHLIL ET AL. 2011

S. Lahliil/M. Cotte/I. Biron/J. Szlachetko/N. Menguy/J. Susini, Synthesizing Lead Antimonate in Ancient and Modern Opaque Glass. Journal Anal. Atomic Spectrometry 26, 2011, 1040–1050.

LEISTER/EHRT 1999

M. Leister/D. Ehrt, Redox Behavior of Iron and Vanadium Ions in Silicate Melts at Temperatures up to 2000 °C. Glass Scien. Technol. 72, 1999, 153–160.

LIGNY/MÖNCKE 2019

D. de Ligny/D. Möncke, Colors in Glasses. In: J. D. Musgraves/J. Hu/L. Calvez (Hrsg.), Springer Handbook of Glass (Berlin 2019) 297–342.

MALTONI/SILVESTRI 2016

S. Maltoni/A. Silvestri, Innovation and Tradition in the Fourth Century Mosaic of the *Casa delle Bestie Ferite* in Aquileia, Italy. Archaeometric Characterisation of the Mo-

saic *Tesserae*. Arch. and Anthr. Scien. 2016, 1–15.

MIRTI ET AL. 1993

P. Mirti/R. P. Ferrari/E. Laurenti/A. Casoli, A Study of Roman Glass by Reflectance and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopies. Spectrochimica Acta A 49, 1993, 1361–1371.

MÖNCKE ET AL. 2011

D. Möncke/E. I. Kamitsos/A. Herrmann/D. Ehrt/M. Friedrich, Bonding and Ion-Ion Interactions of Mn^{2+} Ions in Fluoride-Phosphate and Boro-Silicate Glasses Probed by EPR and Fluorescence Spectroscopy. Journal Non-Cryst. Solids 357, 2011, 2542–2551.

MÖNCKE ET AL. 2014

D. Möncke/M. Papageorgiou/A. Winterstein-Beckmann/N. Zacharias, Roman Glasses Coloured by Dissolved Transition Metal Ions. Redox-Reactions, Optical Spectroscopy and Ligand Field Theory. Journal Arch. Scien. 46, 2014, 23–36.

MOORES/GOETTMANN 2006

A. Moores/F. Goettmann, The Plasmon Band in Noble Metal Nanoparticles. An Introduction to theory and applications. New Journal Chem. 30, 8, 2006, 1121–1132.

PAPAGEORGIOU/ZACHARIAS 2012

M. Papageorgiou/N. Zacharias, Comparative and analytical study of late antiquity vessel glass: Collections from Peloponnese and Magnesia. In: Proceedings of the 2nd ARCH_RNTS Symposium. Archaeological Research and New Technologies, Kalamata, 21.–23. October 2010 (O.O 2012) 163–170.

PAPAGEORGIOU ET AL. 2012

M. Papageorgiou/N. Zacharias/K. Beltsios, Technological and typological investigation of late Roman glass mosaic *tesserae* from Ancient Messene, Greece. In: D. Ignatiadou/A. Antonaras (Bearb.), Annales du 18^e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre 2009, Thessaloniki (Thessaloniki 2012) 241–248.

PAUL 1982

A. Paul, Chemistry of Glasses (Suffolk 1982).

POPESCU ET AL. 2000

M. and Popescu/M. R. Leonovici/A. Ioanid/F. Iova, Thermal Annealing in Pure and Copper Doped $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ Glass. Physics and Chem. Glasses, European Journal Glass Scien. Technol. B 41, 2000, 313–316.

SCHREURS/BRILL 1984

J. W. Schreurs/R. H. Brill, Iron and Sulfur Related Colors in Ancient Glasses. Archaeometry 26, 1984, 199–209.

SHORTLAND 2002

A. J. Shortland, The Use and Origin of Antimonate Colorants in Early Egyptian Glass. Archaeometry 44, 2002, 517–530.

SHUGAR 2000

A. N. Shugar, Byzantine Opaque Red Glass *Tesserae* from Belt Shean, Israel. Archaeometry 42, 2000, 375–384.

TITE 2007

M. Tite/T. Pradell/A. Shortland, Discovery, Production and Use of Tin-Based Opacifiers in Glasses, Enamels and Glazes from the Late Iron Age Onwards: A Reassessment. Archaeometry 50, 2008, 67–84.

VOGEL 1992

W. Vogel, Glaschemie (Berlin 1992).

VOLOTINEN ET AL. 2008

T. T. Volotinen/J. M. Parker/P. Bingham, Concentrations and Site Partitioning of Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions in a Soda-Lime-Silica Glass Obtained by Optical Absorbance Spectroscopy. Physics and Chem. Glasses, European Journal Glass Scien. Technol. B 49, 2008, 258–270.

WEYL 1951

W. Weyl, Coloured Glasses (Sheffield 1951).

WONG/ANGELL 1976

J. Wong/C. Angell, Glass Structure by Spectroscopy (New York 1976).

BILDNACHWEIS

Abb. 1–8: D. Möncke und F. Drünert. – Abb. 2: Möncke et al. 2014, Schematic 1c. – Abb. 3: Möncke et al. 2014, Schematic 1a und 1b. – Abb. 4: Möncke et al. 2014, Fig. 1 and Fig. 4.

ANSCHRIFTEN DER AUTORIN UND AUTOREN

Dr. Ferdinand Drünert
Hüttentechnische Vereinigung der deutschen Glasindustrie e. V. (HVG)
Siemensstr. 45
63071 Offenbach (Main)
ferdinanddrunert@yahoo.de
ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0302-9656>

Dr. Doris Möncke
Inamori School of Engineering at the New York State College of Ceramics
Alfred University
Alfred NY, 14802
USA
ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4197-5520>

Prof. Nikolaos Zacharias
University Of Peloponnese
Laboratory of Archaeometry
Old Camp
Kalamata 24133
Griechenland

ZUSAMMENFASSUNG

Viele Ionen der Übergangsmetalle bilden in Silicatgläsern Komplexe unterschiedlicher Farbigkeit und Farbinintensität aus. In diesem Kapitel werden für die Glasherstellung bedeutende farbgebende Ionen besprochen und wichtige chemische und physikalische Hintergründe der Farbigkeit erklärt. Die unterschiedlichen Blautöne von Cobalt- (Co^{2+}), Kupfer- (Cu^{2+}) und Eisenionen (Fe^{2+}) werden anhand der optischen Spektren römischer Glasproben (Mosaiktesserae aus dem antiken Messene, Peloponnes, Griechenland) und anhand nachgeschmolzener Modellgläser diskutiert. Dabei wird auch auf die Sensitivität des menschlichen Auges sowie auf die Abhängigkeit der Farbinintensität von der Wahrscheinlichkeit der für den Farbeindruck so wichtigen elektronischen Übergänge eingegangen. Zudem werden am Beispiel der Reaktionen des Kupfers, Eisens und des Mangans Redox-Gleichgewichte erläutert und deren Einfluss auf die Farbigkeit diskutiert sowie im Fall von Antimon und Mangan auch derjenige auf die Läuterung und Entfärbung von Glasschmelzen.

ABSTRACT

The dissolution of transition metal ions in silicate glass often results in coloured complexes of different hues and intensities. This chapter discusses important colouring ions, along with the chemical and physical mechanisms that rule colour perception. The different blue hues of cobalt (Co^{2+}), copper (Cu^{2+}), and iron ions (Fe^{2+}) are discussed based on the example of the optical spectra of Roman glass tesserae (Ancient Messene, Peloponnese, GR) and reproduction glasses. The sensitivity of the human eye is taken into consideration, as well as alterations in colouring intensity due to sample thickness, ion concentration, and the probability of electronic transitions – all of which are fundamental for the absorption of colours. Based on the example of copper, iron, and manganese ions, redox equilibria will be discussed in regard to glass colour, as well as fining and decolourisation in the case of manganese and antimony.