

F 890 B

UNIVERSITÉ DE LIÈGE

INSTITUT D'ASTRONOMIE ET DE GÉODÉSIE

N° 54

SUR

LA PERMEABILITE DES VERRES

AUX

RADIATIONS ULTRA-VIOLETTES

PAR F. CILARD

Ingenieur civil des Mines
Adjoint à la Direction technique des cristalleries
du Val-Saint-Laurent

ou

A. HAUTOY

Docteur spécial
en Sciences physiques
Assistant à l'Université de Liège

Docteur en Sciences
Assistant à l'Université de Liège



BRUXELLES

MARQUE D'AYEZ, IMPRIMEUR DE L'ACADEMIE ROYALE DE BELGIQUE
12, Rue de Louvain, 118

1934



ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE.

Extrait des *Bulletins de la Classe des Sciences*. 5^e série, t. XVII, n^o 2.
Séance du 7 février 1931, pp. 235-248.

PHYSICO-CHEMIE.

Sur la perméabilité des verres aux radiations ultra-violettes (*).

par P. GILARD,

Ingénieur civil des Mines,
Adjoint à la Direction technique des Cristalleries
du Val-Saint-Lambert.

P. SWINGS, et A. HAUTOI,

Docteur en Sciences, Docteur en Sciences,
Assistant à l'Université de Liège. Assistant à l'Université de Liège.
Associé du Fonds National
de la Recherche Scientifique.

(Première communication.)

Dans une note publiée par deux d'entre nous, en 1929, dans les *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (Classe des Sciences) et ayant trait à l'exposé d'une « Méthode simple de détermination de l'absorption des verres dans la région ultra-violette du spectre » (1), nous avons souligné l'intérêt tout spécial qui, en ces dernières années, s'est attaché à la question de la transparence du verre, du verre à vitres surtout, aux rayons ultra-violetts. Les facteurs qui influencent cette transparence sont nombreux.

Ils n'ont été qu'occasionnellement et plus ou moins sommairement étudiés jusqu'ici.

Parmi eux, la composition du verre joue un rôle primordial.

Ayant été amenés, au cours de l'expérimentation de notre méthode, à constater certaines différences avec les

(*) Présentée par MM. Dony-Henault et Dehain.

(1) P. Gilard et P. Swings, *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* (Cl. des Sc.), 15, 749, 1929.

résultats actuellement connus, nous avons cru utile de préciser quelques points, d'en vérifier d'autres, et nous avons entrepris d'étudier l'influence des différents constituants des verres sur leur perméabilité à l'ultra-violet.

Nous avons choisi dans la longue série des corps ceux qui sont le plus couramment employés dans la fabrication des verres industriels, soit comme éléments de base, soit comme affinant, comme colorants ou comme décolorants⁽¹⁾.

Nous avons négligé provisoirement les verres au plomb, qu'une étude préliminaire nous avait montrés comme n'étant pas favorables à la transmission de l'ultra-violet.

Les résultats de notre recherche ont été les suivants :

I. — INFLUENCE DE LA SILICE.

Il est bien connu que la silice fondue ou verre de silice présente au rayonnement ultra-violet une remarquable perméabilité. Comme le montre le spectre⁽²⁾ de la figure 1, la limite de transparence à l'ultra-violet d'une lame en silice fondue de 2 mm. d'épaisseur est voisine de 2000 Å.

Il importait d'abord de rechercher quelle est l'influence de l'addition d'oxydes métalliques à la silice, puis, pour

(1) Au moment de la présentation de ce travail, nous avons eu connaissance d'un mémoire de MM. FRITZ-SCHMIDT, GEHLHOFF et THOMAS (*Zeitschr. für technische Physik*, 1930, n° 8, pp. 289-326) sur le même sujet. La publication de nos résultats est néanmoins utile; les auteurs allemands ont toujours employé la méthode des raies limites, alors que nous traçons les courbes d'absorption, ce qui est important au point de vue pratique; certaines influences étaient ainsi rendus plus nettes. Leur étude est plutôt qualitative. D'ailleurs, leurs séries de verres ne sont pas les mêmes que les nôtres; pour observer l'influence des divers éléments, ils ont fait varier les compositions chimiques des verres d'une manière tout à fait distincte de la nôtre.

(2) Spectre d'une étincelle fer-cuivre, de haute fréquence, avec interpolation de la lame absorbante.

une proportion donnée de ces derniers, de noter l'effet de la variation de la teneur en silice sur la perméabilité à l'ultra-violet.

Le premier point s'est immédiatement dégagé de l'ensemble des essais : la transparence à l'ultra-violet est sensiblement réduite par addition d'oxydes métalliques à la silice.

Il est dès lors logique de supposer que la transparence des verres à l'ultra-violet augmentera avec leur teneur en silice.

Pour vérifier le fait, nous avons examiné les séries suivantes :

3	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	}	épaisseur 0.85 mm.
4	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$		
6	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$		
3	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	}	épaisseur 0.85 mm.
5	$\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$		

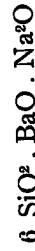
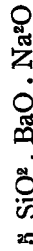
L'examen des spectrogrammes⁽¹⁾ (fig. 2 et 3) est concluant. Il montre nettement l'avantage de l'accroissement de la teneur en silice. Il semble cependant qu'il n'y ait pas intérêt à augmenter au delà d'une certaine mesure la teneur en silice. Le spectrogramme (fig. 2) accuse en effet comme limite de transparence du verre $6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ la même longueur d'onde que pour le

(1) Les raies extrêmes dépendent évidemment de la durée d'exposition et de la sensibilité des plaques photographiques employées pour l'obtention des spectres. Avec une pose plus longue, on arrive à déceler des raies plus éloignées. Il importe donc surtout d'envisager les raies limites, dans tout le travail, en vue des comparaisons entre les différents verres. La source lumineuse (étincelle de haute fréquence fer-cuivre), la durée d'exposition (60 secondes), l'émulsion (Lactate Guillemot) et le développement sont restés les mêmes. Seuls les trois spectres de la figure 2 ont été pris différemment (arc au fer).

Les limites que nous avons obtenues diffèrent toujours de celles obtenues par MM. Fritz-Schmidt, Gehlhoff et Thomas, qui surexposaient très fortement leurs clichés.

verre $4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$, sous une épaisseur comparable.

Le fait se constate également avec les verres



qui ont une limite commune de transparence, les deux premiers à 2700 Å, les deux autres vers 2450, bien que sous une épaisseur quelque peu différente.

En conclusion de ces essais nous pouvons dire que la perméabilité des verres aux radiations ultra-violettes augmente avec leur teneur en silice, la transparence étant toutefois limitée à une certaine teneur optimum et étant influencée aussi par la nature des éléments associés.

II. — INFLUENCE DE LA CHAUX.

Pour déceler l'influence de ce constituant nous avons examiné les séries suivantes :

1	$\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \\ 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} e = 0.75 \text{ mm.} \\ e = 0.91 \text{ mm.} \end{array}$
2	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \\ 6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} e = 0.78 \text{ mm.} \\ e = 0.84 \text{ mm.} \end{array}$
3	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \\ 6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \\ 6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \\ 6 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} e = 0.76 \text{ mm.} \\ e = 0.74 \text{ mm.} \\ e = 0.75 \text{ mm.} \\ e = 0.74 \text{ mm.} \end{array}$

L'examen des spectrogrammes des deux verres du pre-

mier groupe (fig. 4) montre l'influence de la chaux, qui a reporté à 2820 Å la limite de transparence qui dans le verre sans chaux se trouvait à 2480 Å.

Les verres du deuxième groupe (fig. 5-VI) ont respectivement comme limite 2500, 2700 et 2600 Å, ceux du troisième groupe (fig. 5-VII) 2500, 2450 et 2500 Å.

On peut noter que dans les verres sodico-calciques, à teneur égale en silice et en soude, l'accroissement de la teneur en chaux entraîne une modification de la transparence des verres à l'ultra-violet; dans les verres examinés la proportion $6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ s'est montrée la plus favorable.

Dans les verres potassico-calciques, à même teneur en silice et en oxyde de potassium, la transparence à l'ultra-violet ne paraît que peu influencée par la variation de la teneur en chaux.

En conclusion des essais précédents, on peut dire que dans les verres du type $6 \text{ SiO}_2 \cdot x \text{ CaO} \cdot \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$ ou K ; x ayant les valeurs 0.8 à 1.2) la variation de la teneur en chaux n'entraîne que de faibles variations de transparence à l'ultra-violet, et il semble qu'il faille attribuer à une erreur expérimentale les résultats acquis antérieurement par d'autres chercheurs, selon lesquels une faible variation dans la teneur d'un élément suffit à modifier profondément la transparence du verre. En effet, la présence d'une impureté ou d'une bulle dans le verre à l'endroit où l'on mesure la transparence peut fausser complètement les résultats et seule la considération d'un grand nombre de verres peut conduire à des résultats certains.

III. — INFLUENCE DE L'OXYDE DE BARYUM.

Nous avons étudié les séries de verres ci-après :

1	{	6 SiO ² . 0,8 BaO . Na ² O	e = 0,90 mm.
		6 SiO ² . BaO . Na ² O	e = 0,74 mm.
		6 SiO ² . 1,2 BaO . Na ² O	e = 0,74 mm.
2	{	6 SiO ² . 0,8 BaO . K ² O	e = 0,88 mm.
		6 SiO ² . BaO . K ² O	e = 0,80 mm.
		6 SiO ² . 1,2 BaO . K ² O	e = 0,77 mm.
3	{	5 SiO ² . Na ² O	e = 0,75 mm.
		8 SiO ² . BaO . Na ² O	e = 0,91 mm.

Les verres de la première série ont comme limites respectives de transparence 2580, 2520 et 2550 A (fig. 6-I); ceux de la deuxième série, 2730, 2530 et 2590 A (fig. 9-II); ceux de la troisième série, 2480 et 2520 A (fig. 3). De ces résultats on peut conclure que la combinaison d'oxyde de Baryum à la soude et à la silice a comme résultat de réduire la transparence du verre ne contenant que ces deux éléments, mais dans une mesure bien moindre que la chaux. Cette remarque s'applique à tous les verres contenant de l'oxyde de Baryum, qui tous donnent des limites de transparence plus reculées vers les courtes longueurs d'onde que les verres à la chaux.

L'examen de la série 1 montre que dans les verres à la soude, la limite de transparence n'est que peu affectée par la variation de la teneur en oxyde de Baryum. Parmi les trois verres à la potasse, le meilleur résultat obtenu correspond à 6 SiO² . BaO . K²O, la différence étant très nette avec 6 SiO² . 0,8 BaO . K²O et très faible avec 6 SiO² . 1,2 BaO . K²O.

Le Baryum se présente en toute occurrence comme un élément favorable à la perméabilité des verres à l'ultra-violet.

IV. — INFLUENCE COMBINÉE DES OXYDES DE BARYUM ET DE CALCIUM.

Elle résulte de la comparaison des trois verres suivants :

1	6 SiO ² . BaO . Na ² O	e = 0,74 mm.
2	6 SiO ² . CaO . Na ² O	e = 0,75 mm.
3	6 SiO ² . 1/2 BaO 1/2 CaO . NaO	e = 0,77 mm.

Pour les verres 1 et 2 les limites de transparence sont respectivement 2580 et 2700 A (fig. 7).

Nous avons tracé pour ces verres les courbes d'absorption (fig. 8). Elles nous montrent la supériorité de l'oxyde de Baryum sur la chaux. La courbe du verre contenant à la fois les deux oxydes est comprise entre celles relatives à chacun d'eux. Quant aux raies extrêmes (fig. 7), elles sont les mêmes pour les verres 2 et 3.

V. — INFLUENCE DE LA MAGNÉSIE.

Pour rechercher l'influence de ce constituant, nous avons examiné les séries ci-après :

3	{	6 SiO ² . 0,8 MgO . Na ² O	e = 0,83 mm.
		6 SiO ² . MgO . Na ² O	e = 0,90 mm.
		6 SiO ² . 1,2 MgO . Na ² O	e = 0,89 mm.
4	{	6 SiO ² . 0,8 MgO . K ² O	e = 0,73 mm.
		6 SiO ² . MgO . K ² O	e = 0,90 mm.
		6 SiO ² . 1,2 MgO . K ² O	e = 0,88 mm.

Les verres du premier groupe ont respectivement comme limites de transparence 2900, 2800 et 2920 A.

Ceux du second groupe : 2900, 2730 et 2830 A (fig. 6, III, IV).

De ces résultats nous pouvons conclure que dans les

verres à la soude, la variation de la teneur en oxyde de magnésium n'a pas d'influence bien marquée.

Dans les verres à la potasse, au contraire, son action est plus caractérisée et le verre le plus efficace est le verre normal $6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O}$.

Quant à l'influence de la magnésie elle-même sur la transparence à l'ultra-violet des verres, elle résulte directement de la comparaison des verres suivants :

$6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.8$ mm.	raie extrême	2700 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.9$ mm.	id.	2800 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.78$ mm.	id.	2500 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.83$ mm.	id.	2900 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.76$ mm.	id.	2600 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.89$ mm.	id.	2920 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	$e = 0.8$ mm.	id.	2450 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	$e = 0.9$ mm.	id.	2750 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ CaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	$e = 0.74$ mm.	id.	2500 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ MgO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	$e = 0.73$ mm.	id.	2900 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ CaO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	$e = 0.74$ mm.	id.	2500 A
$6 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ MgO} \cdot \text{K}_2\text{O}$	$e = 0.88$ mm.	id.	2830 A
$5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.75$ mm.	id.	2480 A
$5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO}$	$e = 0.82$ mm.	id.	2520 A

Pour certains de ces verres comparés, on note, il est vrai, des différences d'épaisseur allant jusqu'à 0.1 mm. Elles n'expliquent pas toutefois les différences de transparence constatées, lesquelles indiquent nettement l'influence de la magnésie, moins favorable que celle de la chaux, dans les verres à six molécules de silice. Il n'en n'est pas de même dans les verres à cinq molécules de silice, où la

magnésie donne un accroissement sensible de transparence par rapport à la chaux — et ce dans les verres à la soude comme dans les verres à la potasse. Comme on peut s'en rendre compte par l'examen des spectrogrammes 12 et 14 de la figure 9, la limite de transparence des verres $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ est, sous 0.82 mm, 2520 A; elle est supérieure à celle des verres correspondants au baryum et à la chaux.

Étant donné l'intérêt que présentent ces verres, nous avons jugé intéressant de tracer leurs courbes d'absorption. Elles sont représentées dans les diagrammes de la figure 10.

Comme les verres à cinq molécules de silice contenant les oxydes de Baryum et de Magnésium présentent une transparence intéressante, il était judicieux d'étudier des verres contenant simultanément ces deux éléments. Dans les verres à la soude comme dans les verres à la potasse, nous avons dans ce cas constaté une diminution de transparence; l'introduction de deux éléments favorables n'entraîne donc pas nécessairement une superposition des effets inhérents à chacun d'eux.

VI. — INFLUENCE DE L'ALUMINE.

Elle résulte de la comparaison des verres

$5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.75$ mm.
$5 \text{ SiO}_2 \cdot 1/2 \text{ CaO} \cdot 1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$	$e = 0.77$ mm.

Dans le premier de ces verres la transparence est, comme nous l'avons vu, limitée à 2700 A. Dans le second, la raie ultime est située à 2460 A. L'alumine, remplaçant partiellement la chaux, a donc une influence heureuse sur la transparence des verres à l'ultra-violet. Ce fait est important car l'alumine étant l'élément de base de toutes les

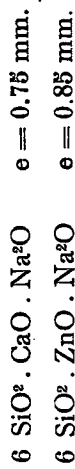
tant, car l'alumine étant l'élément de base de toutes les verres, se dissout toujours quelque peu dans le verre en fusion.

La figure 11 donne la courbe d'absorption des deux verres considérés. La limite de transparence du verre à l'alumine se voit dans le spectrogramme n° 7 de la figure 9.

VII. — INFLUENCE DE L'OXYDE DE ZINC.

L'oxyde de Zinc, comme l'oxyde de Baryum du reste, est employé dans la fabrication de certains verres d'optique. Il était intéressant de rechercher son influence.

Celle-ci ressort de la comparaison des verres suivants :



Dans le premier, la limite de transparence est 2700 A. Dans le second, elle est aux environs de 2650 A (spectrogramme 9, fig. 9). Toutefois, la comparaison des courbes d'absorption de ces deux verres montre que l'emploi de l'oxyde de zinc est moins avantageux que celui de la chaux. Le verre considéré laisse encore passer 40 % de la lumière transmise à 3100 A et 20 % à 2850 A (fig. 12).

VIII. — INFLUENCE DE L'ALCALI.

Toutes les compositions employées à la fabrication des verres industriels contiennent de l'oxyde de Potassium ou de l'oxyde de Sodium, parfois les deux oxydes simultanément. Ils sont incorporés à l'état de composés divers, le plus couramment sous forme de carbonate ou de sulfate. Il était utile de rechercher l'influence que l'un et l'autre exercent sur la transparence à l'ultra-violet.

Dans ce but nous avons composé les verres suivants :

		limite de transparence	
1	6 SiO ₂ . CaO . 0,8 Na ₂ O	e = 0,82 mm.	2700 A
	6 SiO ₂ . CaO . Na ₂ O	e = 0,85 mm.	2700 A
	6 SiO ₂ . CaO . 1,2 Na ₂ O	e = 0,93 mm.	2750 A
2	6 SiO ₂ . BaO . 0,8 Na ₂ O	e = 0,92 mm.	2675 A
	6 SiO ₂ . BaO . Na ₂ O	e = 0,75 mm.	2580 A
	6 SiO ₂ . BaO . 1,2 Na ₂ O	e = 0,71 mm.	2930 A
3	6 SiO ₂ . MgO . 0,8 Na ₂ O	e = 0,96 mm.	2950 A
	6 SiO ₂ . MgO . Na ₂ O	e = 0,88 mm.	2800 A
	6 SiO ₂ . MgO . 1,2 Na ₂ O	e = 0,97 mm.	2960 A
4	6 SiO ₂ . CaO . 0,8 K ₂ O	e = 0,75 mm.	2580 A
	6 SiO ₂ . CaO . K ₂ O	e = 0,80 mm.	2450 A
	6 SiO ₂ . CaO . 1,2 K ₂ O	e = 0,96 mm.	2580 A
5	6 SiO ₂ . BaO . 0,8 K ₂ O	e = 0,71 mm.	2450 A
	6 SiO ₂ . BaO . K ₂ O	c = 0,80 mm.	2520 A
	6 SiO ₂ . BaO . 1,2 K ₂ O	e = 0,80 mm.	2750 A
7	6 SiO ₂ . CaO . Na ₂ O	e = 0,85 mm.	2700 A
	6 SiO ₂ . CaO . K ₂ O	e = 0,80 mm.	2450 A
6	6 SiO ₂ . BaO . Na ₂ O	e = 0,75 mm.	2580 A
	6 SiO ₂ . BaO . K ₂ O	e = 0,80 mm.	2520 A

La comparaison des verres de ces différentes séries montre :

1° Que dans les verres sodico-calciques, la variation de la teneur en oxyde de Sodium n'affecte pas sensiblement la transparence à l'ultra-violet (fig. 5, verres 1, 2, 3).

2° Que dans les verres sodico-barytiques, l'augmentation de la teneur en oxyde sodique est défavorable. Le verre à 0,8 Na₂O sous 0,9 mm. d'épaisseur est nettement

plus transparent que le verre à 1.2 Na²O sous 0.71 mm. (fig. 5, verres 4, 5, 6).

3° Que dans les verres magnésico-sodiques, la variation de la teneur en soude n'affecte pas sensiblement la transparence. Les verres à 0.8 Na²O et 1.2 Na²O, sous la même épaisseur, ont des transparences comparables (fig. 5, verres 7, 8, 9).

4° Dans les verres potassico-calciques, la variation de la teneur en potasse n'a pas d'action bien marquée. Le verre normal 6 SiO². CaO. K²O est le plus favorable (fig. 5, verres 10, 11, 12).

5° Dans les verres potassico-barytiques, l'augmentation de la teneur en K²O paraît préjudiciable (fig. 5, verres 13, 14, 15).

Les séries 6 et 7 montrent que dans les verres à la chaux comme dans ceux à la baryte, la potasse est plus favorable que la soude à la transparence à l'ultra-violet, son action étant cependant plus marquée dans les verres à la chaux. La figure 10, qui donne les courbes d'absorption des verres 5 SiO². MgO. Na²O et 5 SiO². MgO. K²O, est une autre confirmation des résultats énoncés (1).

IX. — INFLUENCE DU BORE.

Des borosilicates ont souvent été préconisés comme verres ultra-violet. C'est vers leur étude que Zschimmer a dirigé ses principales recherches. Nous avons cru bon de nous arrêter quelque peu à l'influence du bore.

(1) Ce résultat est en désaccord avec celui obtenu par MM. Marg. Fritz-Schmidt, Gehlhoff et Thomas.

Nous avons étudié les verres suivants :

	mm.	Limite de	
1	5 SiO ² . CaO . Na ² O + 0,2 B ² O ³ e = 1.77	transparence 2730 A	
	+ 0,4 B ² O ³ e = 1.68	id. 2730 A	
	+ 0,6 B ² O ³ e = 1.81	id. 2930 A	
	+ 0,8 B ² O ³ e = 2.04	id. 2970 A	
	+ 1 B ² O ³ e = 2.72	id. 3120 A	
	+ 1,2 B ² O ³ e = 2.31	id. 3050 A	
	+ 1,4 B ² O ³ e = 2.38	id. 3140 A	
	+ 1,5 B ² O ³ e = 2.6	id. 3040 A	
	2	5 SiO ² . CaO . K ² O + 0,2 B ² O ³ e = 2.31	id. 2910 A
		+ 0,4 B ² O ³ e = 2.19	id. 2830 A
+ 0,6 B ² O ³ e = 2.42		id. 2910 A	
+ 0,8 B ² O ³ e = 2.28		id. 2910 A	
+ 1 B ² O ³ e = 2.25		id. 2940 A	
+ 1,2 B ² O ³ e = 2.36		id. 2940 A	
+ 1,4 B ² O ³ e = 2.17		id. 2910 A	
+ 1,6 B ² O ³ e = 2.18		id. 2930 A	
3		5 SiO ² . BaO . Na ² O + 0,2 B ² O ³ e = 1,2	id. 3050 A
		+ 0,4 B ² O ³ e = 1	id. 2970 A
	+ 0,6 B ² O ³ e = 1.07	id. 2950 A	
	+ 0,8 B ² O ³ e = 0.99	id. 2910 A	
	+ 1 B ² O ³ e = 0.82	id. 2910 A	
	+ 1,2 B ² O ³ e = 0.82	id. 2970 A	
	+ 1,4 B ² O ³ e = 0.80	id. 2950 A	

Les spectrogrammes relatifs à ces verres (fig. 13) ainsi que les nombres donnés ci-dessus montrent que :

1° Dans les verres sodico-calciques étudiés, donc du type 5 SiO². CaO. Na²O, la proportion de silice étant maintenue constante, l'introduction du bore, d'abord, l'accroissement de la teneur en bore, ensuite, provoquent une diminution de la transparence à l'ultra-violet. Compte

tenu des différences d'épaisseur des échantillons, on voit que la transparence ne varie pas proportionnellement à la teneur en bore.

2° Dans les verres potassico-calciques, la variation de la teneur en bore n'entraîne que peu de variation de la transparence des verres aux rayons ultra-violet.

3° Dans les verres barytico-sodiques, la variation de la teneur en bore n'a pas non plus grande influence sur la transparence.

L'ensemble de ces résultats montre, en toute occurrence, de façon assez nette, que l'introduction du bore a comme résultat d'éloigner des courtes longueurs d'onde la limite de transparence des verres.

Nous avons complété notre étude des verres au bore par l'examen de la série ci-après, pour laquelle nous avons tracé les courbes d'absorption :



Ces courbes d'absorption sont données dans la figure 14. L'anhydride borique introduit dans le verre, étant un élément acide, est souvent employé en remplacement partiel de la silice. Pour nous rendre compte de l'effet de ce remplacement de la silice pour l'anhydride borique, nous avons fondu industriellement un certain nombre de mélanges. Nous donnerons ultérieurement dans un chapitre spécial, consacré aux verres industriels, les résultats obtenus.



FIG. 1.

1. Verre de Wood — $e = 4,5 \text{ mm.}$ 2. Verre de Silice $e = 2 \text{ mm.}$

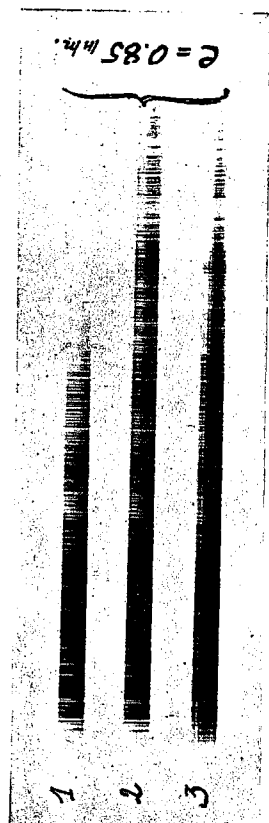


FIG. 2.

1. Verre $3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}.$ 2. Verre $4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}.$
3. Verre $6 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{K}_2\text{O}.$

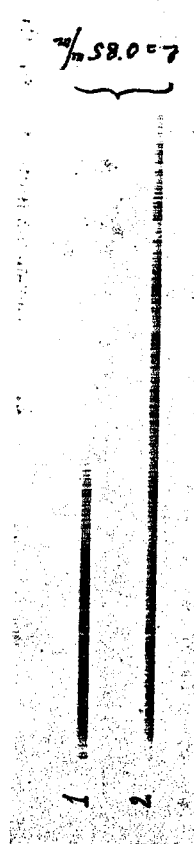


FIG. 3.

1. Verre $3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}.$ 2. Verre $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}.$



FIG. 4.

1. Verre $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $e = 0,75 \text{ mm.}$
2. Verre $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $e = 0,91 \text{ mm.}$

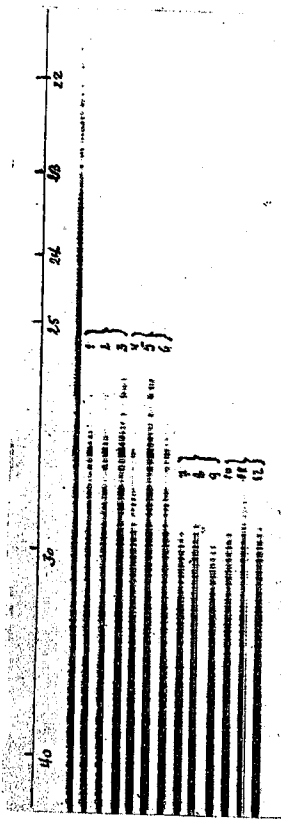


FIG. 6.

- | | | |
|--|--|--|
| I. { | 1. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ | 7. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$ |
| 2. — $6\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ | 8. — $6\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$ | |
| 3. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ | 9. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$ | |
| II. { | 4. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$ | 10. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$ |
| 5. — $6\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$ | 11. — $6\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$ | |
| 6. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{BaO} - \text{K}_2\text{O}$ | 12. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$ | |

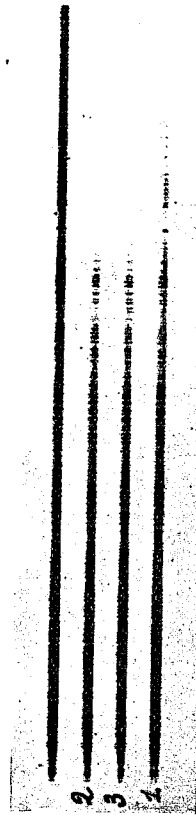


FIG. 7.

1. — Verre $6\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$
2. — Id. $6\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$
3. — Id. $6\text{SiO}_2 - \frac{1}{2}\text{CaO} - \frac{1}{2}\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$

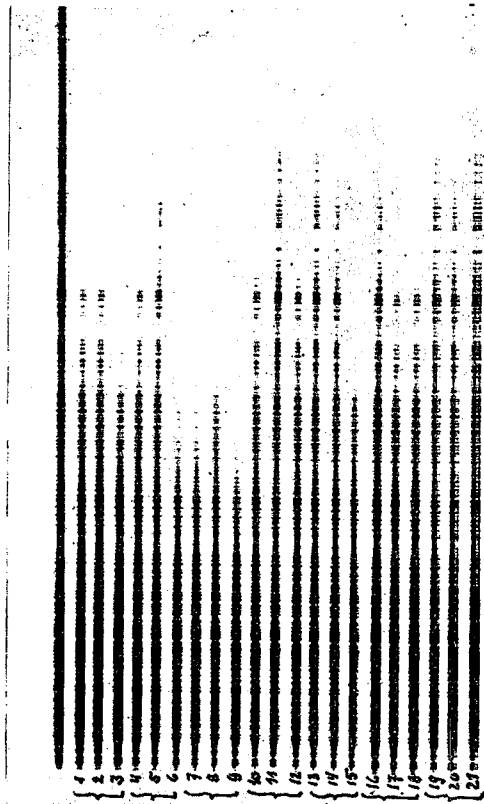


FIG. 5.

- | | | |
|--|---|---|
| I. { | 1. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ | 10. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ |
| 2. — $6\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ | 11. — $6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ | |
| 3. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ | 12. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ | |
| II. { | 4. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO}$ | 13. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{K}_2\text{O} - \text{BaO}$ |
| 5. — $6\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{BaO}$ | 14. — $6\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{BaO}$ | |
| 6. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO}$ | 15. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{K}_2\text{O} - \text{BaO}$ | |
| III. { | 7. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}$ | 16. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ |
| 8. — $6\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}$ | 17. — $6\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ | |
| 9. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}$ | 18. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ | |
| | VII. { | 19. — $6\text{SiO}_2 - 0,8\text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ |
| | 20. — $6\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ | |
| | 21. — $6\text{SiO}_2 - 1,2\text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ | |

I. Verre $6\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,74\text{ mm}$
 II. Verre $6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,75\text{ mm}$
 III. Verres $6\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \frac{1}{2}\text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,77\text{ mm}$

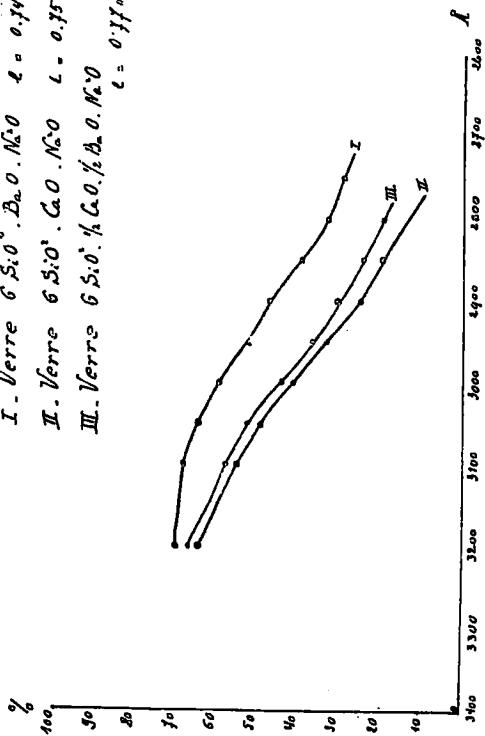


FIG. 8.

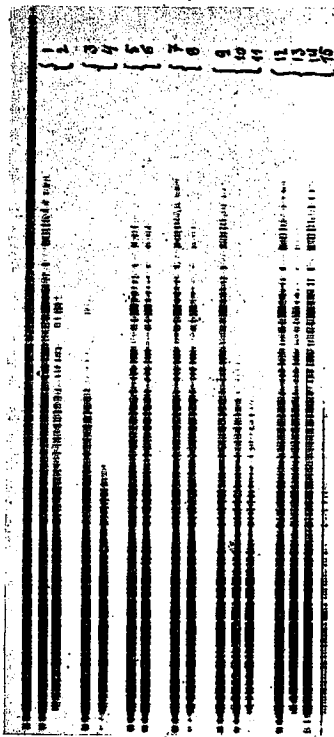


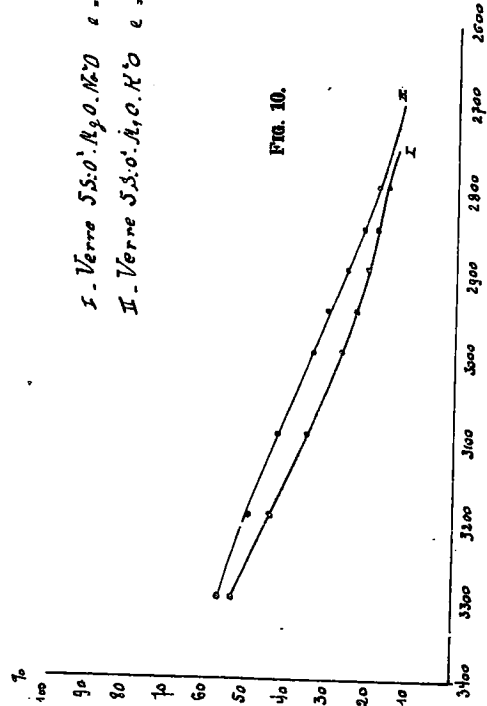
FIG. 9 (1).

- | | |
|--|--|
| 1. — $6\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ | 3. — $5\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ |
| 2. — $6\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ | 4. — $5\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} + \text{NiO}$ |
| 5. — $6\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ | 7. — $5\text{SiO}_2 - \frac{1}{2}\text{CaO} - \frac{1}{2}\text{BaO} - \text{Na}_2\text{O}$ |
| 6. — $6\text{SiO}_2 - \text{BaO} - \text{Na}_2\text{O} + \text{CoO}$ | 8. — Id. $l = 0,77\text{ mm}$ |
| 9. — $6\text{SiO}_2 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ | 12. — $5\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$ |
| 10. — Id. $l = 0,75\text{ mm}$ | 13. — Id. $l = 0,75\text{ mm}$ |
| 11. — Id. $l = 0,77\text{ mm}$ | 14. — $5\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{K}_2\text{O}$ |
| | 15. — $6\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$ |

(1) La figure 9 comporte un certain nombre de spectrogrammes se rapportant à des verres qui seront étudiées dans une seconde communication.

I. Verre $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,74\text{ mm}$
 II. Verre $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O}$ $l = 0,79\text{ mm}$

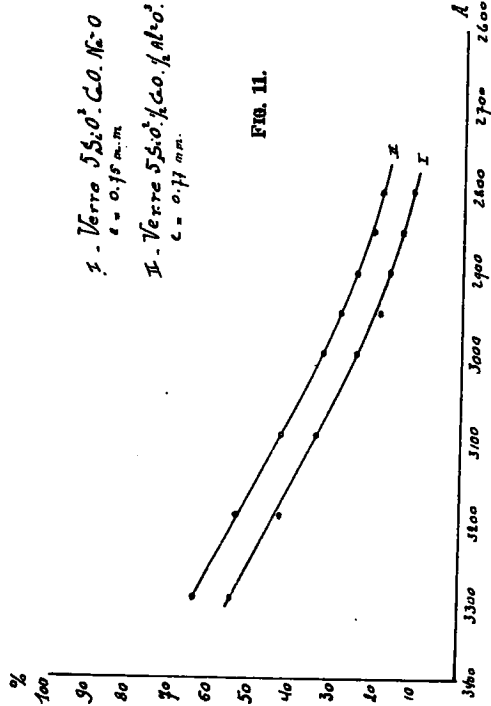
FIG. 10.



I. Verre $5\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,75\text{ mm}$

II. Verre $5\text{SiO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaO} \cdot \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,77\text{ mm}$

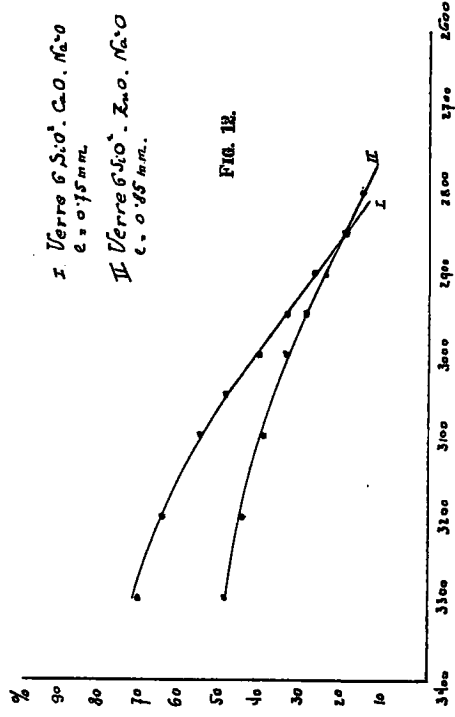
FIG. 11.



I. Verre $6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,75\text{ mm}$

II. Verre $6\text{SiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ $l = 0,75\text{ mm}$

FIG. 12.



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

FIG. 13.

1. —	5 SiO ₂ — CaO — Na ² O + 0,2 B ₂ O ₃	9. —	5 SiO ₂ — CaO — K ² O + 0,2 B ₂ O ₃
2. —	Id. + 0,4 B ₂ O ₃	10. —	Id. + 0,4 B ₂ O ₃
3. —	Id. + 0,6 B ₂ O ₃	11. —	Id. + 0,6 B ₂ O ₃
4. —	Id. + 0,8 B ₂ O ₃	12. —	Id. + 0,8 B ₂ O ₃
5. —	Id. + B ₂ O ₃	13. —	Id. + B ₂ O ₃
6. —	Id. + 1,2 B ₂ O ₃	14. —	Id. + 1,2 B ₂ O ₃
7. —	Id. + 1,4 B ₂ O ₃	15. —	Id. + 1,4 B ₂ O ₃
8. —	Id. + 1,6 B ₂ O ₃	16. —	Id. + 1,6 B ₂ O ₃
17. —	5 SiO ₂ — BaO — Na ² O + 0,2 B ₂ O ₃		
18. —	Id. + 0,4 B ₂ O ₃		
19. —	Id. + 0,6 B ₂ O ₃		
20. —	Id. + 0,8 B ₂ O ₃		
21. —	Id. + B ₂ O ₃		
22. —	Id. + 1,2 B ₂ O ₃		
23. —	Id. + 1,4 B ₂ O ₃		

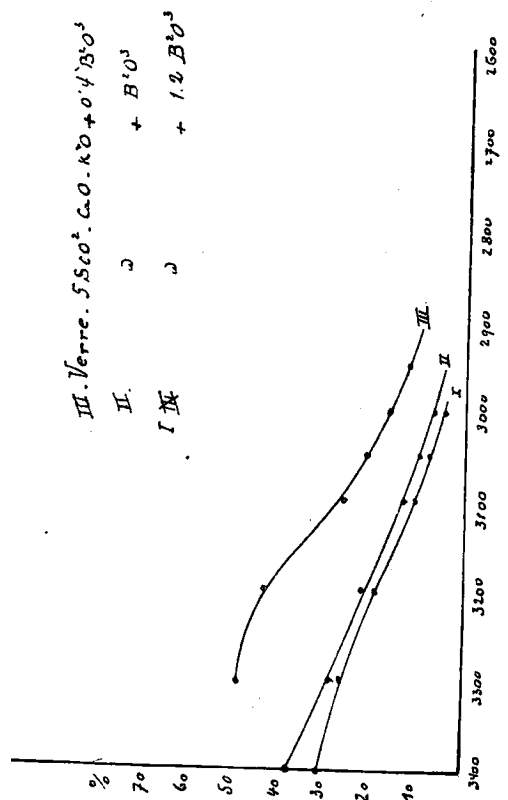


FIG. 14.

Sur la perméabilité des verres aux radiations ultra-violettes (*),

par P. GILARD,

Ingénieur civil des Mines,
Adjoint à la Direction technique des Cristalleries
du Val-Saint-Lambert,

P. SWINGS

et

A. HAUTOT,

Docteur en Sciences, Docteur en Sciences,
Assistant à l'Université de Liège. Assistant à l'Université de Liège.

(Deuxième communication.)

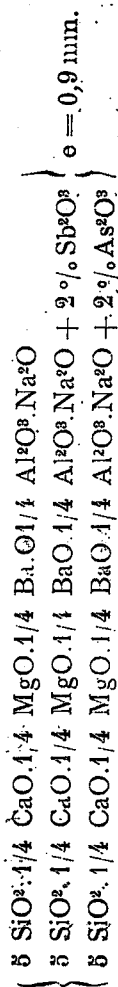
Dans une première communication sur ce sujet, nous avons exposé les résultats de notre recherche sur l'influence d'un certain nombre de composants principaux des verres.

Dans cette seconde communication, nous étudions celle d'éléments accessoires existant comme impuretés ou utilisés soit à l'affinage, soit à la décoloration.

INFLUENCE DE L'ARSENIC ET DE L'ANTIMOINE.

Nous nous sommes arrêtés quelques instants à l'influence qu'exercent As^2O^3 et Sb^2O^3 , car ces deux corps sont couramment employés comme éléments secondaires dans la fabrication des verres industriels.

Nous avons considéré les verres :

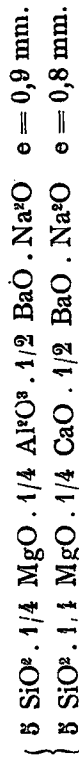


(*) Présenté par MM. Dony-Henault et Dehalu.

Les spectrogrammes de la figure 15 montrent les résultats obtenus. L'As²O³ et l'Sb²O³ incorporés à un verre de composition déterminée diminuent sa transparence à l'ultra-violet, l'effet de As²O³ étant plus marqué (1) que celui de Sb²O³.

VERRES COMPLEXES.

Pour connaître l'influence que peut avoir sur la transparence la réunion de plusieurs oxydes plus ou moins favorables, chacun pris en particulier, nous avons examiné les deux verres complexes suivants :



Les spectrogrammes 4 et 5 de la figure 16 montrent que le résultat au point de vue transparence n'est pas avantageux. Les limites de transparence sont comparables, la quantité d'ultra-violet au delà de 2930 Å environ étant négligeable dans le deuxième de ces verres.

INFLUENCE DE L'OXYDE DE NICKEL.

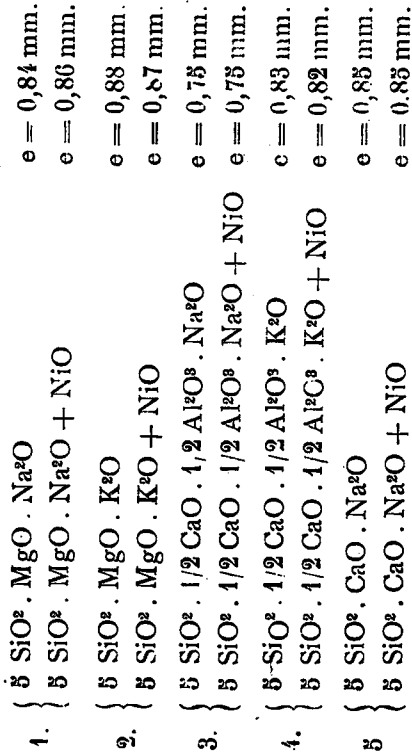
Nous avons recherché l'influence de l'oxyde de Nickel en comparant les verres des séries ci-après (nos 4, 8, 13, fig. 9 [première communication]) :

Épaisseur	Limite de transparence.	
	Épaisseur	Limite de transparence.
$\left. \begin{array}{l} \text{\textcircled{5}} \text{ SiO}_2 . \text{CaO} . \text{Na}_2\text{O} \\ \text{\textcircled{5}} \text{ SiO}_2 . \text{CaO} . \text{Na}_2\text{O} + \text{NiO} \end{array} \right\}$	$e = 0,85 \text{ mm.}$ $e = 0,84 \text{ mm.}$	2700 Å 2970 Å
$\left. \begin{array}{l} \text{\textcircled{5}} \text{ SiO}_2 . 1/2 \text{ CaO} . 1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 . \text{Na}_2\text{O} \\ \text{\textcircled{5}} \text{ SiO}_2 . 1/2 \text{ CaO} . 1/2 \text{ Al}_2\text{O}_3 . \text{Na}_2\text{O} + \text{NiO} \end{array} \right\}$	$e = 0,63 \text{ mm.}$ $e = 0,68 \text{ mm.}$	2140 Å (extrême). 2550 Å (id.)
$\left. \begin{array}{l} \text{\textcircled{5}} \text{ SiO}_2 . \text{MgO} . \text{Na}_2\text{O} \\ \text{\textcircled{5}} \text{ SiO}_2 . \text{MgO} . \text{Na}_2\text{O} + \text{NiO} \end{array} \right\}$	$e = 0,86 \text{ mm.}$ $e = 0,84 \text{ mm.}$	2460 Å (id.) 2475 Å (id.)

(1) Ce résultat est contraire à celui trouvé par MM. Marg. Fritz-Schmidt, Gehlhoft et Thomas; mais les verres de base sont différents.

L'oxyde de Nickel a été employé dans tous les verres à raison de 2 %. La comparaison des verres précédents montre que dans tous les cas l'oxyde de Nickel (NiO) diminue la transparence à l'ultra-violet, des verres auxquels il est incorporé.

Nous avons, en outre, examiné les verres suivants pour lesquels nous avons tracé les courbes d'absorption :



Les résultats sont donnés dans les figures 17, 18, 19, 20. On voit que dans le verre sodico-calcique (5) l'addition du Nickel diminue nettement, de façon appréciable et à peu près uniformément, la transparence du verre à l'ultra-violet (1). Il ne modifie que très peu sensiblement celle du verre alumine-chaux-soude (3); il augmente quelque peu sa transparence vers les courtes longueurs d'onde; dans le verre correspondant à la potasse il diminue d'abord la transparence, puis l'augmente quelque peu à partir de 3100 Å.

Dans les verres à la magnésie, son action aussi est différente selon qu'il s'agit du verre à la soude ou du verre

(1) Les résultats indiqués ici doivent remplacer ceux de la note publiée par deux de nous, en 1929; les nombres y indiqués servaient uniquement à illustrer la méthode et se rapportaient à des échantillons préparés dans des conditions différentes.

à la potasse. Dans le premier cas il accroît uniformément la transparence à l'ultra-violet; dans le second il la diminue.

L'effet de l'oxyde de Nickel est donc essentiellement fonction de la composition du verre à laquelle il est incorporé et il ne nous est pas possible d'énoncer de règle absolue sur son action. Il est en tous cas plutôt défavorable à la transmission de l'ultra-violet.

INFLUENCE DE L'OXYDE DE CHROME.

Nous avons photographié les spectres d'une étincelle fer-cuivre après absorption par les verres (n^{os} 2, 11, fig. 9 [première communication]) :

	Limite de transparence.
6 SiO ² . CaO . K ² O	2450 A
6 SiO ² . CaO . K ² O + Cr ² O ³	e = 0,84 mm. 2580 A
6 SiO ² . ZnO . Na ² O	e = 0,81 mm. 2480 A
6 SiO ² . ZnO . Na ² O + Cr ² O ³	e = 0,89 mm. 2730 A

L'oxyde de Chrome diminue donc la transparence des verres aux rayons ultra-violet.

La figure 24 donne les courbes d'absorption des deux verres au zinc. Un phénomène remarquable s'observe pour le verre 6 SiO². BaO . K²O + Cr²O³ (fig. 22). Tandis que la transparence du verre 6 SiO². BaO . K²O s'étend loin dans l'ultra-violet, le verre au Cr présente de 3820 à 3320 A, une région d'absorption totale à laquelle succède une région s'étendant jusqu'à 2950 A, pour laquelle la transparence n'est que de quelques pour-cent.

Parmi les nombreux verres que nous avons examinés le verre 6 SiO². BaO . K²O + Cr²O³ est le seul qui nous ait montré une zone de complète absorption encadrée par deux zones de transparence.

Cette particularité se rencontre plus fréquemment dans les solutions et les vapeurs. Nous l'avons notamment

observée dans les solutions aqueuses de différents nitrates (vers 2500 A).

Cette singularité n'a lieu pour aucun des verres suivants :

- 6 SiO². CaO . Na²O + Cr²O³
- 6 SiO². CaO . K²O + Cr²O³
- 6 SiO². BaO . Na²O + Cr²O³
- 6 SiO². ZnO . Na²O + Cr²O³
- 6 SiO². ZnO . K²O + Cr²O³

Elle semble donc bien due à la présence simultanée du Cr, du Ba et du K.

INFLUENCE DE L'OXYDE DE COBALT.

L'oxyde de Cobalt est couramment employé en verrerie à la fois comme colorant et comme décolorant. Il était utile de vérifier son influence sur la faculté du verre à transmettre l'ultra-violet.

Nous avons photographié les spectres d'une étincelle fer-cuivre après absorption par les verres (n^{os} 6, 10, fig. 9) :

	Limite de transparence.
6 SiO ² . BaO . Na ² O	e = 0,89 mm. 2310 A
6 SiO ² . BaO . Na ² O + CoO	e = 0,82 mm. 2530 A
6 SiO ² . ZnO . Na ² O	e = 0,80 mm. 2180 A
6 SiO ² . ZnO . Na ² O + CoO	e = 0,77 mm. 2730 A

L'oxyde de Cobalt diminue la transparence des verres à l'ultra-violet. Pour vérifier le fait et juger de l'allure de la réduction dans les verres à la soude et à la potasse, nous avons tracé la courbe d'absorption des verres au Zinc ci-dessus ainsi que celle des verres

}	6 SiO ² . BaO . K ² O	e = 0,83 mm.
	6 SiO ² . BaO . K ² O + CoO	e = 0,84 mm.

Elles sont représentées dans les figures 21 et 23. La courbe du verre au Zinc accuse une diminution nette de

transparence. Celle du verre au Baryum correspond pour ainsi dire point par point à celle du verre sans colorant : elle n'accuse qu'une très faible diminution de la transparence.

INFLUENCE DU MANGANÈSE.

Pour reconnaître l'influence du Manganèse ajouté au verre nous avons examiné les verres suivants :

6 SiO ² . CaO . Na ² O	e = 0,85 mm.
6 SiO ² . CaO . Na ² O + MnO ²	e = 0,83 mm.
6 SiO ² . BaO . K ² O	e = 0,8 mm.
6 SiO ² . BaO . K ² O + MnO ²	e = 0,8 mm.
6 SiO ² . BaO . Na ² O	e = 0,74 mm.
6 SiO ² . BaO . Na ² O + MnO ²	e = 0,78 mm.
6 SiO ² . 0,8 CaO . Na ² O	e = 0,84 mm.
6 SiO ² . 0,8 CaO . Na ² O + MnO ²	e = 0,82 mm.
6 SiO ² . 1,2 CaO . Na ² O	e = 0,71 mm.
6 SiO ² . 1,2 CaO . Na ² O + MnO ²	e = 0,75 mm.
6 SiO ² . ZnO . Na ² O	e = 0,84 mm.
6 SiO ² . ZnO . Na ² O + MnO ²	e = 0,80 mm.

Un simple coup d'œil sur la figure 24, qui reproduit les spectrogrammes de ces verres, montre que l'oxyde de Manganèse diminue très fortement la transparence du verre à l'ultra-violet.

Nous avons tracé à titre d'exemple la courbe d'absorption du verre 6 SiO². CaO . Na²O + MnO² (e=0.80 mm.) pour la comparer à celle du verre normal 6 SiO². CaO . Na²O (e=0.75 mm.), figure 25.

INFLUENCE DE L'OXYDE DE FER.

Nous avons au début de ce travail insisté tout particulièrement sur l'influence de ce constituant, qui agit au reste différemment selon son degré d'oxydation. Son

importance est très grande, car, très répandu dans la nature, il se rencontre comme impurété dans nombre de matières utilisées dans la fabrication du verre.

Étant donnés les résultats concluants et très complets obtenus jusqu'ici et que confirment les expériences récemment réalisées par Rose à l'aide des solutions, nous n'avons pas cru utile de nous étendre longuement sur l'influence de ce constituant. Nous avons vérifié seulement sur quelques verres le rôle défavorable qu'il joue dans la transmission des radiations ultra-violettes.

Nous avons examiné les verres, cités ci-après, et trouvés les limites renseignées de transparence, figure 26 :

	Limite de transparence.
6 SiO ² . CaO . K ² O + Fe ² O ³ mm.	3350
6 SiO ² . CaO . Na ² O + Fe ² O ³ mm.	3300
6 SiO ² . ZnO . K ² O + Fe ² O ³ mm.	3250

Comme on le voit, l'oxyde de Fer supprime l'ultra-violet à partir de la longueur d'onde 3250 A. Il est donc tout à fait nuisible au point de vue de la perméabilité à l'ultra-violet.

INFLUENCE DE L'OXYDE CUIVRIQUE.

Nous avons vérifié son influence à l'aide des verres suivants :

6 SiO ² . CaO . K ² O + CuO
6 SiO ² . CaO . Na ² O + CuO
6 SiO ² . BaO . Na ² O + CuO
6 SiO ² . BaO . K ² O + CuO

Les spectrogrammes de la figure 26 montrent que son rôle est anaogue à celui de l'oxyde de Fer.

La transparence des verres à l'oxyde ferrique et à l'oxyde cuivrique est du reste déjà très faible à l'égard des rayons violets.

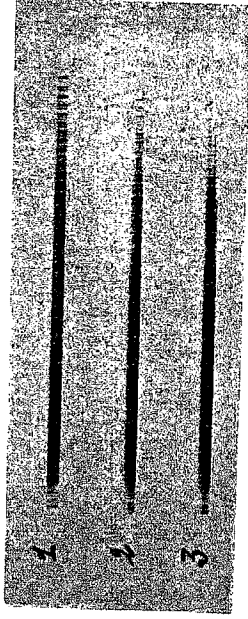


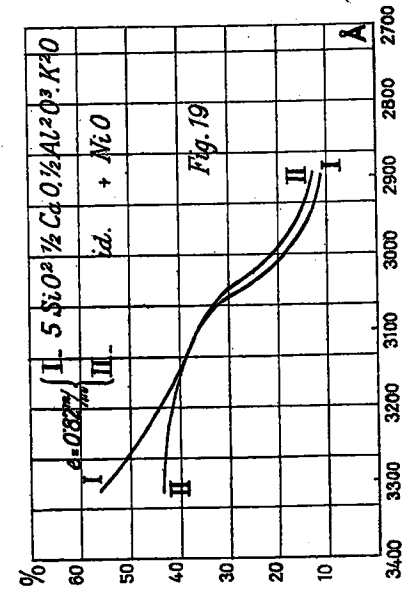
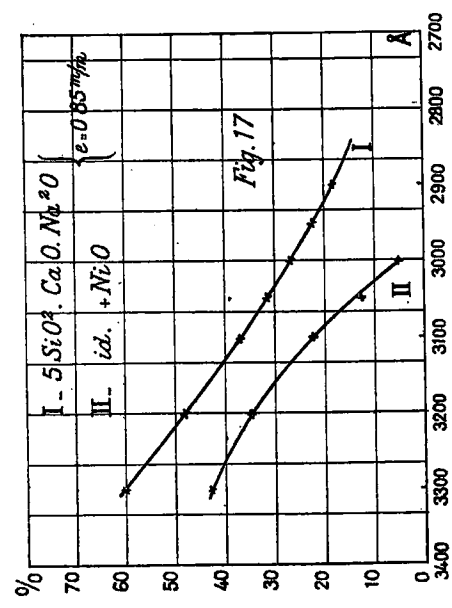
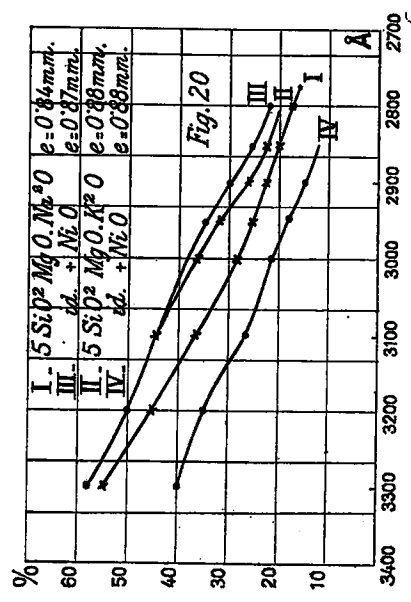
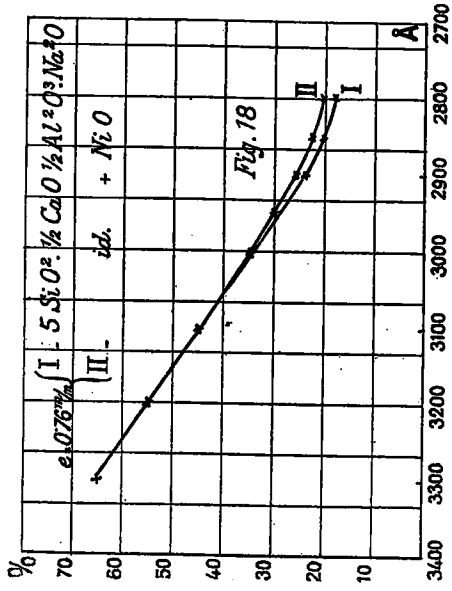
FIG. 15.

1. — $5 \text{ SiO}_2 - \frac{1}{4} \text{ CaO} - \frac{1}{4} \text{ MgO} - \frac{1}{2} \text{ BaO} - \frac{1}{4} \text{ Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$
 + 2% Sb_2O_3
 2. Id.
 3. Id.
 + 2% As_2O_3



FIG. 16.

4. — $5 \text{ SiO}_2 - \frac{1}{4} \text{ MgO} - \frac{1}{4} \text{ Al}_2\text{O}_3 - \frac{1}{2} \text{ BaO} - \text{Na}_2\text{O}$
 5. — $5 \text{ SiO}_2 - \frac{1}{4} \text{ MgO} - \frac{1}{4} \text{ CaO} - \frac{1}{2} \text{ BaO} - \text{Na}_2\text{O}$



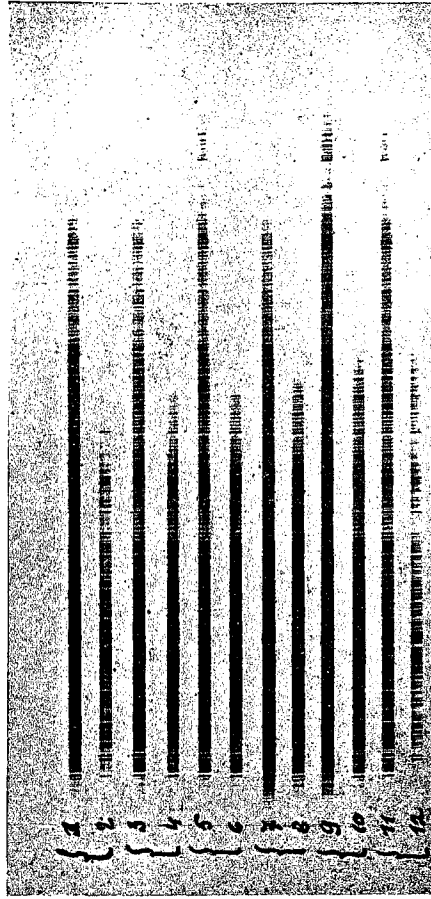
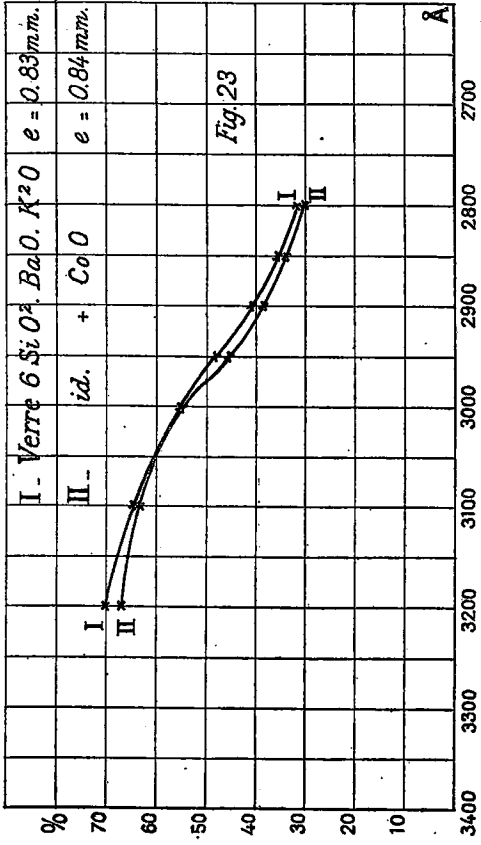
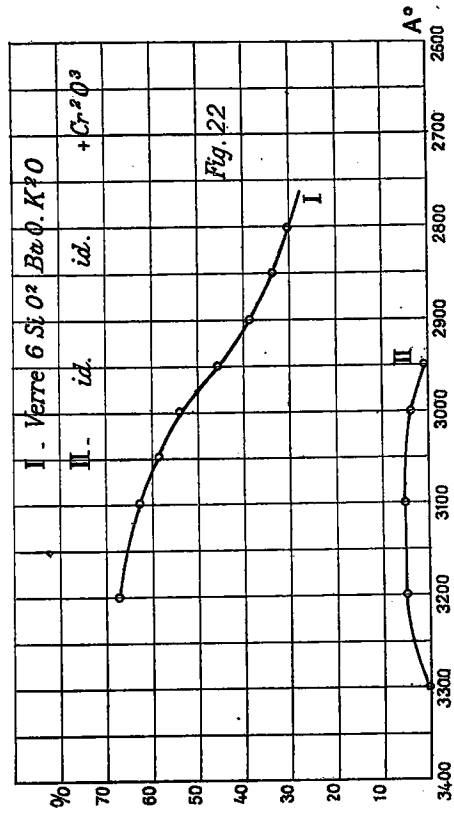
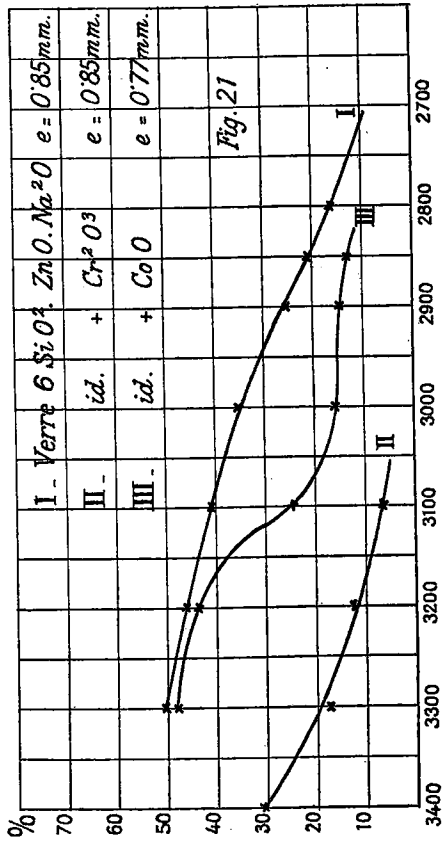


FIG. 24.

1. — 6 Si O₂ — Ca O — Na₂ O
2. — 6 Si O₂ — Ca O — Na₂ O + Mn O₂
3. — 6 Si O₂ — Ba O — K₂ O
4. — 6 Si O₂ — Ba O — K₂ O + Mn O₂
5. — 6 Si O₂ — Ba O — Na₂ O
6. — 6 Si O₂ — Ba O — Na₂ O + Mn O₂
7. — 6 Si O₂ — 1,2 Ca O — Na₂ O
8. — 6 Si O₂ — 1,2 Ca O — Na₂ O + Mn O₂
9. — 6 Si O₂ — 0,8 Ca O — Na₂ O
10. — 6 Si O₂ — 0,8 Ca O — Na₂ O + Mn O₂
11. — 6 Si O₂ — Zn O — Na₂ O
12. — 6 Si O₂ — Zn O — Na₂ O + Mn O₂



Sur la perméabilité des verres aux radiations ultra-violettes (*),

par P. GILARD,
Ingénieur civil des Mines,
Adjoint à la Direction technique des Cristalleries
du Val-Saint-Lambert,

P. SWINGS et A. HAUTOT,
Docteur en Sciences, Assistant à l'Université de Liège.
Docteur en Sciences, Assistant à l'Université de Liège.

(Troisième communication) (*).

Dans cette troisième communication, nous présentons les résultats obtenus sur une série de

VERRES INDUSTRIELS.

Tous les verres ayant fait l'objet des deux précédentes communications ont été fabriqués à l'aide de matières absolument pures, de façon à ce que soit écarté tout élément étranger à la composition renseignée.

Indépendamment de ces essais, nous avons cru utile d'étudier un certain nombre de verres, fondus en grand creuset (100 à 150 kilos), dont certains répondent à des formules simples et dont d'autres contiennent les affluants ou décolorants couramment employés.

Pour chacun d'eux nous avons pris un spectre de raies qui nous a permis de préciser sa limite de transparence à l'ultra-violet.

La première série étudiée comprend les verres au baryte auxquels il a été précédemment fait allusion.

(*) Présentée par MM. Dony-Henault et Dehalu.

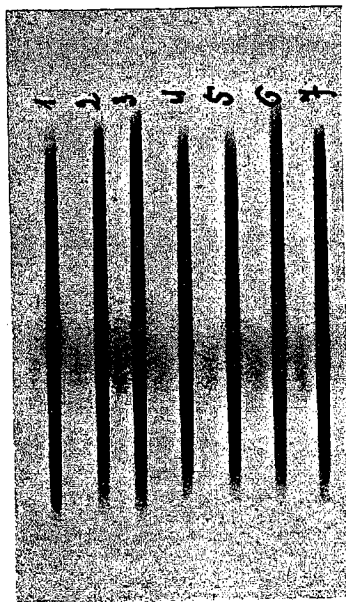
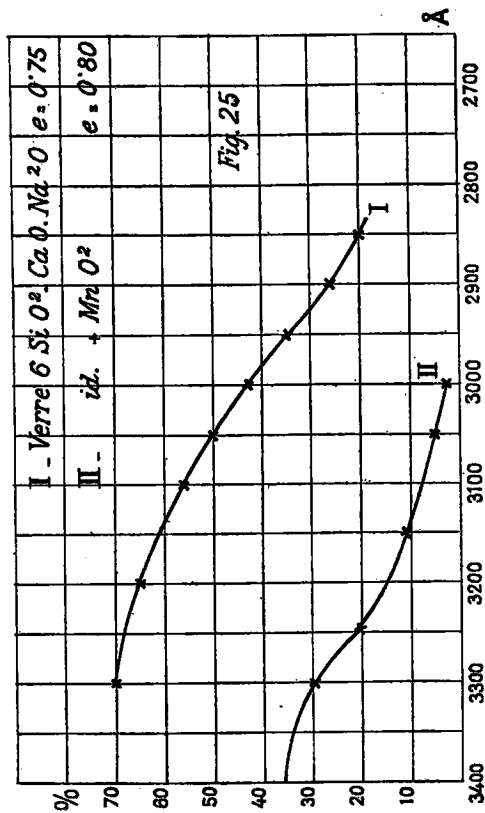


FIG. 26.

1. — 6 Si O₂ — Ca O — K₂ O + Fe³ O₃
2. — 6 Si O₂ — Ca O — Na₂ O + Fe² O₃
3. — 6 Si O₂ — Zn O — K₂ O + Fe² O₃
4. — 6 Si O₂ — Ca O — K₂ O + Cu O
5. — 6 Si O₂ — Ca O — Na₂ O + Cu O
6. — 6 Si O₂ — Ba O — Na₂ O + Cu O
7. — 6 Si O₂ — Ba O — K₂ O + Cu O

La composition de base correspond à un verre sodico-calcique. Cette composition a été successivement modifiée par remplacement d'une partie croissante de silice par de l'acide borique. La quantité d'acide borique employée a varié de 8 à 35 %. Nous désignons ces verres par A B C D E F et nous donnons dans le tableau ci-après leur composition ainsi que les résultats de l'examen spectrographique.

Sable.	Soude.	Calcaire.	Acide borique.	Épaisseur.	Limite de transparence.
A 100	36	34	—	0,98 mm.	2730 A
B 91,5	36	34	15	0,93 mm.	2880 A
C 83	36	34	30	0,96 mm.	2850 A
D 75,5	36	34	45	0,84 mm.	2480 A
E 67	36	34	60	0,97 mm.	2820 A
F 58,5	36	34	75	1,30 mm.	2600 A

Le verre A est le verre de base dépourvu d'acide borique. Comme on peut s'en rendre compte, le remplacement partiel de la silice par l'acide borique a un effet favorable sur la perméabilité à l'ultra-violet, résultat contraire à celui obtenu par l'addition pure et simple d'acide borique en quantité croissante à un verre à teneur déterminée en silice.

Les spectrogrammes de la figure 27 concrétisent les résultats signalés.

La seconde série comprend trois verres sodico-calciques et trois verres sodico-barytiques répondant, les premiers aux formules générales $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (G), $5 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ CaO} \cdot 0,8 \text{ Na}_2\text{O}$ (H), $5 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ CaO} \cdot 1,2 \text{ Na}_2\text{O}$ (I); les seconds aux formules $5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (K), $5 \text{ SiO}_2 \cdot 0,8 \text{ BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (L) $5 \text{ SiO}_2 \cdot 1,2 \text{ BaO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (M).

Les résultats de l'examen sont les suivants (fig. 28) :

Verre	Épaisseur.	Limite de transparence.
G	0,78 mm.	2680 A
H	0,77 mm.	2700 A
I	0,82 mm.	2600 A
K	0,86 mm.	2620 A
L	0,76 mm.	2480 A
M	0,81 mm.	2730 A

Certains de ces verres présentent une intéressante perméabilité.

Une troisième série comportait des verres sodico-calciques de formule générale SiO_2 100, soude 40, calcaire 20, contenant tous, outre les éléments fondamentaux, de petites quantités d'anhydride arsénieux employé comme affinant et du peroxyde de manganèse, comme décolorant. Nous les avons désignés I à 14. Le premier, qui contient en outre de l'oxyde de cérium, présente une opacité remarquable à l'ultra-violet. Nous reviendrons plus loin sur ce point. Les autres, qui ne se distinguent que par les quantités d'éléments secondaires incorporés, présentent sous l'épaisseur considérée une perméabilité intéressante, en général peu différente d'un verre à l'autre, les limites de transparence variant de 2,900 à 3,000 A.

Une quatrième série comporte des verres plus complexes, numérotés 15 à 21. Ils contiennent de l'oxyde de plomb et comme alcalis de la soude (19 et 21) ou de la potasse (15, 16, 17, 18, 20). Leur limite de transparence est comparable à celle des verres précédents. Ce sont les plus intéressants parmi ceux que nous avons étudiés.

Comme on peut s'en rendre compte, ces différents verres ont été étudiés sous une épaisseur assez forte. Sous faible épaisseur leurs limites de transparence aux radiations ultra-violettes méritent de retenir l'attention

(fig. 29) (les n^{os} 22 à 27 sont les six premiers verres sous faible épaisseur).

Le tableau ci-après donne, en même temps que l'épaisseur sous laquelle ils ont été étudiés, les limites de transparence de ces différents verres.

	Épaisseur.	Limite de transparence.	Épaisseur.	Limite de transparence.
1.	2,22	3175 A	15	2,85
2.	2,40	2920	16.	2,50
3.	2,44	2980	17.	2,59
4.	1,96	2825	18.	2,59
5.	2,88	2900	19.	1,71
6.	3,24	2920	20.	2,44
7.	3,01	2920	21.	2,40
8.	2,83	2980	22.	0,60
9.	2,64	3020	23.	0,63
10.	2,85	2980	24.	0,65
11.	2,75	2920	25.	0,87
12.	2,50	2800	26.	0,66
13.	2,58	2920	27.	0,67
14.	2,44	3000		

INFLUENCE DES OXYDES RARES.

Dans la propagande entreprise en faveur des verres soit-disant ultra-violet, certains fabricants ont attribué les propriétés spéciales de leurs produits à la présence, dans la composition, d'oxydes rares, dont ils ne mentionnaient du reste pas la nature.

Curieux de connaître le bien-fondé de ces assertions, nous en avons expérimenté quelques-uns : les oxydes de cérium, de didyme, de néodyme, de lanthane.

L'oxyde de lanthane donne un verre opaque dont la transparence ne peut être prise en considération.

Pernéabilité des verres aux radiations ultra-violettes.

L'oxyde de cérium — contenu notamment dans le verre n^o 1 précédemment cité — est pour ainsi dire opaque à l'ultra-violet à partir de la longueur d'onde 3.400 A.

Nous avons vérifié le fait en étudiant cinq verres de compositions différentes contenant cet oxyde en proportions variables.

Ils sont désignés C₁ (verre sodico-calcique à 5 % CeO₂, C₂ (verre sodico-calcique à 5 % CeO₂), C₃ (verre sodico-calcique à 2 % CeO₂), C₄ (verre potassico-calcique à 3 % CeO₂), C₅ (verre potassico-calcique à 5 % CeO₂). Ils donnent sous faible épaisseur les limites de transparence suivantes (fig. 30) :

	Épaisseur.	Limite de transparence.
C ₁	e = 0,71	3300 A
C ₂	e = 0,71	3420
C ₃	e = 0,74	3400
C ₄	e = 0,74	3400
C ₅	e = 0,74	3400

Ces résultats sont concluants.

Nous avons en outre étudié six verres sodico-potassiques de même composition désignés TR₁ à TR₆.

Les quatre premiers contiennent de l'oxyde de cérium : TR₁ (3,5 %), TR₂ (3,5 — 1 % TiO₂), TR₃ (5 %), TR₄ (7 %), le cinquième du nitrate de didyme (3,5 %), le sixième de l'oxalate de néodyme (3,5 %).

Les résultats obtenus à l'aide de ces verres sont les suivants :

	Épaisseur.	Limite de transparence.
TR ₁	e = 0,72	3410 A
TR ₂	e = 0,76	3420
TR ₃	e = 0,85	3480
TR ₄	e = 0,78	3410
TR ₅	e = 0,72	2825
TR ₆	e = 0,62	2825

Les quatre premiers verres confirment les résultats précédemment obtenus.

Les deux derniers montrent que les composés du didyme ou du néodyme n'exercent pas sur la transparence à l'ultra-violet une influence particulièrement favorable (fig. 31).

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR.

Comme il se conçoit *a priori*, l'épaisseur de l'écran, en l'occurrence la lame de verre examinée, a une influence sur la quantité de lumière transmise.

Pour apprécier son influence nous avons examiné quelques échantillons d'épaisseurs nettement différentes.

La figure 32 donne les résultats obtenus. Les verres comparés sont numérotés de I à VIII.

	Épaisseur.	Limite de transparence.
Verre I.	e = 0,75	2680 A
	e = 3,41	2970
Verre II.	e = 0,77	2700
	e = 4,05	3000
Verre III.	e = 0,76	2590
	e = 3,01	2920
Verre IV.	e = 0,89	2690
	e = 2,51	2850
Verre V.	e = 0,83	2480
	e = 3,20	2825
Verre VI.	e = 0,83	2725
	e = 3,90	3080
Verre VII.	e = 0,74	2830
	e = 3,69	3025
Verre VIII.	e = 1,10	2870
	e = 3,12	2970

Nous rappellerons ici les résultats comparatifs obtenus avec les verres 1 à 6 (fig. 29).

	Épaisseur.	Limite de transparence.
Verre 1.	e = 0,60	3400 A
	e = 2,22	3475
Verre 2.	e = 0,63	2580
	e = 2,46	2920
Verre 3.	e = 0,65	2720
	e = 2,44	2980
Verre 4.	e = 0,87	2710
	e = 1,96	2825
Verre 5.	e = 0,66	2580
	e = 2,88	2900
Verre 6.	e = 0,67	2580
	e = 3,24	2920

INFLUENCE DE L'IRRADIATION.

L'action de la lumière sur la transparence des verres à l'ultra-violet n'est pas douteuse. Nous avons, au début de cette note, rappelé les essais entrepris pour la préciser. Afin de vérifier le fait nous avons irradié à l'aide d'une puissante lampe en quartz à vapeur de mercure, durant une dizaine d'heures, un certain nombre d'échantillons.

Les résultats montrent une décroissance de transparence, plus ou moins accusée suivant la nature du verre.

Les échantillons irradiés sont de composition identi-

nombre des verres du commerce. Elle donne en général des verres stables, condition primordiale pour que la matière conserve intégrales toutes ses propriétés.

Il ressort nettement des résultats expérimentaux que l'influence propre d'un constituant peut être fortement modifiée par les éléments qui lui sont associés et nous croyons pouvoir affirmer que la perméabilité d'un verre aux radiations ultra-violettes est défavorablement influencée par sa complexité moléculaire.

Parmi les composants des verres exerçant une action particulièrement favorable sur la transparence aux rayons ultra-violettes, dans les conditions de nos essais, nous citons spécialement la silice, l'oxyde de baryum et l'oxyde de potassium, ainsi que l'acide borique quand il est employé, dans une proportion judicieuse, en remplacement de la silice.

Certains éléments, par contre, se sont montrés très défavorables à la transparence à l'ultra-violet. Nous citerons en particulier l'oxyde de fer et l'oxyde de manganèse.

Le premier est l'impureté la plus courante souillant les matières premières entrant dans la composition du verre. Le second est le décolorant le plus souvent employé pour faire disparaître la teinte verdâtre en général communiquée au verre par l'oxyde ferreux. L'un et l'autre sont de nature à amoindrir dans une large mesure l'action de composants favorables et la conclusion qui s'impose est, sinon d'éviter leur emploi, du moins de le réduire au minimum en utilisant des matières premières de très grande pureté. C'est là une condition primordiale dans la fabrication des verres ultra-violettes.

Les résultats des essais nous ont également montré que de faibles variations dans la teneur de l'un ou l'autre constituant sont sans influence notable sur la transparence à l'ultra-violet, mais qu'il existe néanmoins, pour une formule donnée de verre, une proportion optimale en constituant MO ou M²O.

P. Gilard, P. Swings et A. Hautot.

que à ceux de la série I à VIII. Les verres frais et les verres irradiés sont désignés par les indices *n* et *i* (fig. 33).

	Épaisseur.	Limite de transparence.	Épaisseur.	Limite de transparence.	
I _n	e = 0,75	2680 A	V _n	e = 0,81	2500 A
I _i	e = 0,90	2700	V _i	e = 0,82	2550
II _n	e = 0,82	2700	VI _n	e = 1	2750
II _i	e = 1,00	2830	VI _i	e = 1,1	2840
III _n	e = 0,82	2590	VII _n	e = 0,74	2830
III _i	e = 0,93	2700	VII _i	e = 1,00	2920
IV _n	e = 0,85	2690	VIII _n	e = 1,13	2900
IV _i	e = 0,87	2700	VIII _i	e = 1,00	2900

Les épaisseurs des verres étant comparables et toutes les autres conditions étant restées les mêmes, la variation de la limite de transparence ne peut être imputée qu'au vieillissement par le rayonnement de l'arc au mercure. Ces résultats confirment ceux précédemment trouvés.

CONCLUSIONS.

Comme on peut s'en rendre compte par l'exposé des résultats des essais, la perméabilité aux radiations ultra-violettes des verres varie essentiellement avec la nature des éléments constituants.

Grâce aux spectrogrammes que nous avons pris et aux courbes d'absorption que nous avons tracées, nous avons pu déterminer de façon assez précise le rôle joué par les principaux composants des verres courants.

Nous avons du reste adopté et nous nous sommes contentés d'une formule générale de verres 5 SiO² ou 6 SiO². MO.M²O qui est celle à laquelle répondent le plus grand

Indépendamment des verres théoriques sur l'examen desquels est basée notre étude et qui ont été préparés à l'aide de matières chimiquement pures au prix de soins tout spéciaux, nous avons étudié un certain nombre de verres fabriqués dans les conditions ordinaires de la pratique.

Comme on a pu s'en rendre compte, plusieurs d'entre eux donnent d'intéressants résultats. Ils laissent en effet, même sous une épaisseur comprise entre 2 et 3 mm., passer une bonne portion de l'ultra-violet solaire, certains ayant une transparence beaucoup plus prononcée, s'étendant jusqu'à la longueur d'onde = 2.825 Å.

L'étude systématique des verres conduit donc à des résultats du plus haut intérêt. Certes, nous n'avons pas la prétention d'avoir fait œuvre complète. Le terrain à parcourir dans ce domaine est bien vaste encore, car le verre est une matière complexe qui ne se livre à nous que peu à peu. Mais nous serons heureux si les modestes résultats que nous avons obtenus contribuent à faire progresser la question si passionnément utile de la perméabilité du verre aux radiations ultra-violettes.

**

En terminant, nous tenons à remercier vivement M. le Prof^r M. Dehalu, Directeur de l'Institut d'Astronomie et de Géodésie de l'Université de Liège, dont les encouragements et les conseils éclairés nous ont été très précieux, et qui a bien voulu mettre à notre disposition les ressources du laboratoire d'Astrophysique de l'Université.

Nous exprimons aussi notre vive gratitude à la Direction des Cristalleries du Val-Saint-Lambert, qui nous a permis de préparer tous les échantillons dont nous avons besoin pour notre travail.

Liège, décembre 1930.

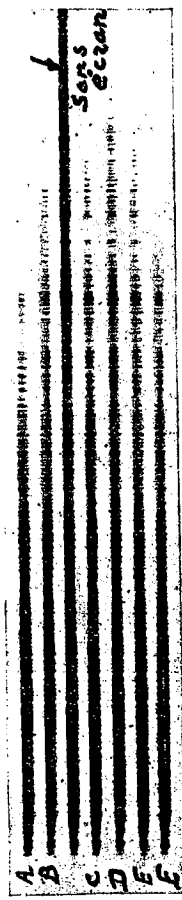


FIG. 27.

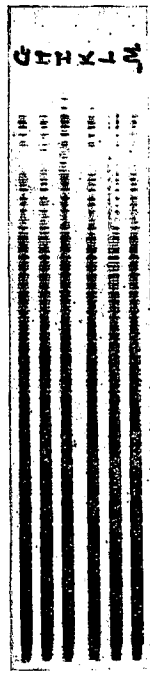


FIG. 28.

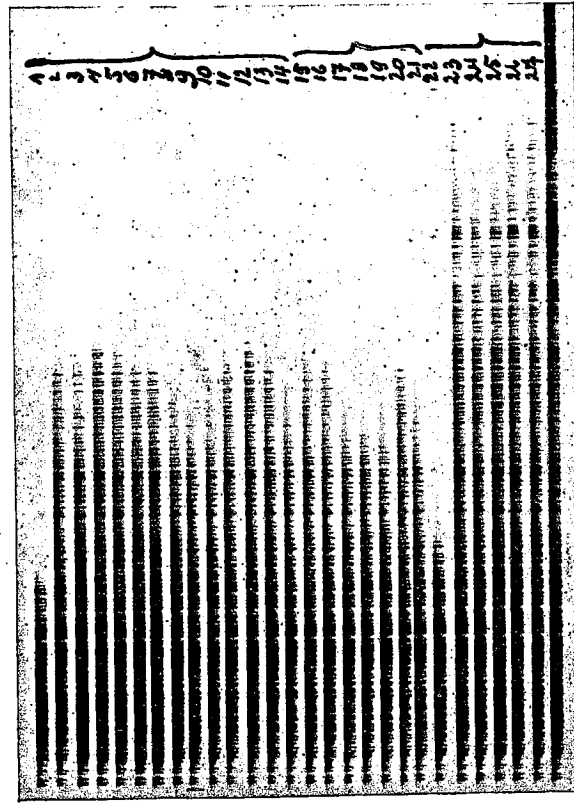


FIG. 29.



FIG. 30.

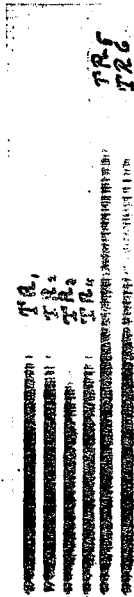


FIG. 31.

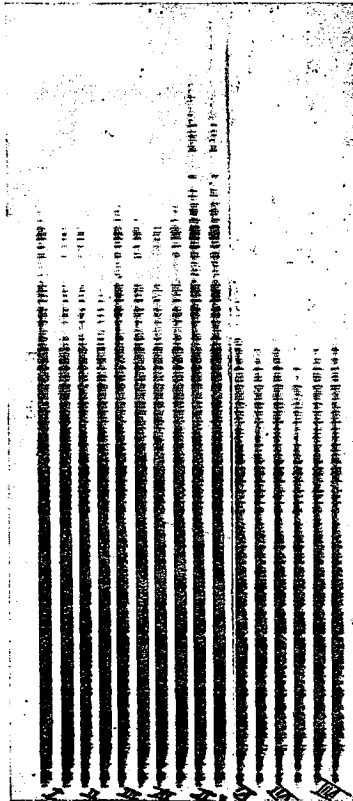


FIG. 32.

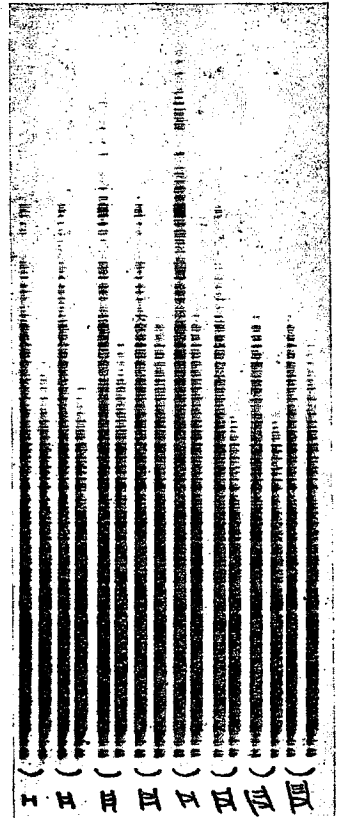


FIG. 33.