
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 5

ISSN 1899-3230

Rok III

Warszawa–Opole 2010

Szkła zawierające tal Część 1

W artykule przedstawiono przegląd dostępnych danych literaturowych (artykułów, patentów i wyników prac doświadczalnych) dotyczących szkieł zawierających tal (szkieł talowych), prowadzonych pod kątem uzyskania korzystnych właściwości fizykochemicznych, w tym zwłaszcza współczynników odbicia i załamania światła oraz współczynnika rozszerzalności termicznej. W niniejszym opracowaniu wykorzystano również wcześniej dokonane przeglądy literatury przedmiotowej, w tym opublikowane przez A.K. Yakhkinda [1].

1. Wprowadzenie

Szkła o niskiej temperaturze topienia i wysokim współczynniku załamania światła są przedmiotem wielu badań ze względu na możliwość zastosowań w urządzeniach, w których współczynnik załamania światła kształtuje się w sposób gradientowy. Pod tym kątem badano szkła i układy szklotwórcze o różnym składzie chemicznym. Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika, że najlepsze właściwości optyczne w zakresie tego rodzaju wymagań wykazują szkła z udziałem talu.

Szkła zawierające jednotlenek talu zostały opracowane do produkcji flintów o zredukowanej dyspersji (rozproszeniu) w widmowym zakresie widzialnym (tak zwanych krótkich flintów). Prawie 30 lat temu wykazano, że szkła tlenkowe zawierające tal (dalej zwane szklami talowymi) dają możliwość wytwarzania elementów o gradientowo zmieniającym się współczynniku załamania. Jednakże toksyczność związków talu, ich lotność zachodząca podczas topienia szkieł talowych, jak również ich korozyjny wpływ na materiały ogniotrwałe pojemników służących do topienia, utrudniały szybki postęp w systematycznych badaniach i wprowadzanie wyników badań do praktyki. Zebrano jednak znaczną ilość danych eksperymentalnych dotyczących właściwości fizykochemicznych i struktury szkieł talowych, jak również wytwarzania na ich bazie włókien i soczewek o gradientowo kształtującym się współczynniku załamania światła.

* Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

Przy wytwarzaniu elementów o gradiencie współczynnika załamania światła, przewaga szkieł talowych nad innymi rodzajami szkieł zawierających tlenki innych metali jednowartościowych polega na możliwości uzyskania największych gradientów tego współczynnika. Ta właśnie właściwość czyni elementy ze szkła talowego o gradiencie współczynnika załamania atrakcyjnymi dla miniaturyzacji układów optycznych, w szczególności soczewek szklanych [1].

Celem niniejszej pracy był przegląd dostępnych danych literaturowych, informacji patentowych i wyników prac doświadczalnych dotyczących szkieł talowych oraz uogólnienie tych informacji pod kątem analizy właściwości fizykochemicznych.

2. Przegląd literatury

2.1. Szkła talowe ze zredukowaną względną częściową dyspersją w krótkofalowym zakresie widmowym

Pierwsze prace w tym zakresie zostały wykonane przez Jenaer Glaswerk Schott & Genossen już w latach czterdziestych XX w., później w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych szkła talowe były przedmiotem intensywnych badań w ZSRR w Państwowym Instytucie Optycznym (GOI) [2–12].

Badania te ujawniły wysoką zdolność szkieł talowych do eliminacji wtórnego widma w urządzeniach optycznych, tworzących barwne odwzorowanie. Opracowane składy optycznych szkieł talowych wykazywały stosunkowo wysokie współczynniki załamania (1,7–1,8). Z drugiej strony, współczynniki dyspersji (liczba Abbego) dla tych szkieł były nie mniejsze niż dla odpowiadających im flintów ołowiowych i odchyłone od „normalnej linii prostej” w części g-F o ± 10 – ± 20 jednostek. Szkła te jednak nie znalazły zastosowania przemysłowego z powodu wysokiej lotności przy topieniu, korozyjnych reakcji z materiałami pojemników do topienia i braku odpowiednich metod pozwalających zabezpieczyć pracowników przed toksycznym oddziaływaniem związków talu w warunkach przemysłowych [13, 1].

Uprzednio wzmiankowane prace dotyczyły głównie wieloskładnikowych szkieł zawierających tal. Dotychczas tylko nieliczne prace poświęcono badaniom szkieł w układach prostych.

2.2. Szkła talowe w układach prostych

2.2.1. Szkła talowo-krzemianowe

Zubareva i Florinskaya [14] badały widmowe odbicie i przepuszczalność w podczerwieni (IR) szkieł i produktów ich krystalizacji, przeprowadziły je metodą termicznej analizy różnicowej i dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej (fazy prosz-

kowej); uzyskały zdjęcia z badań na mikroskopie elektronowym. Szczególnie interesujące okazały się dane dotyczące współczynnika załamania światła, mierzone przy użyciu goniometru oraz gęstości niektórych szkieł talowo-krzemianowych (tab. 1). Współczynniki załamania i liczby Abbego dwuskładnikowych szkieł talowo-krzemianowych są znacznie wyższe niż szkieł ołowiowo-krzemianowych przy identycznych zawartościach tlenu metalu [14]. Widmowe odbicie w zakresie ultrafioletu (UV) mierzono na spektrofotometrze SF-4 (z przystawką odbiciową 8M-40, przy kącie padania 10°) dla szkieł talowych zawierających 33,3 i 47 % mol Tl_2O , w tym praktycznie nakładające się słabo widoczne maxima przy 285 nm. To przesunięcie maximum w widmie szkieł talowych względem zakresu długich fal, według [14] występuje w związku z tym, że przy tej samej budowie zewnętrznych powłok elektronowych powłoki elektronów walencyjnych ($5d^{10}6s^2$) w jonach Tl^+ i Pb^{2+} , mniejszy ładunek jonu Tl^+ jest odpowiedzialny za jego luźniejszą powłokę elektronową i stąd wyższą polaryzowalność jonów tlenu w najbliższym otoczeniu, tj. większe przesunięcie częstotliwości dyspersji w kierunku zakresu widzialnego widma.

T a b e l a 1

Współczynniki załamania i gęstość szkieł układu Tl_2O-SiO_2 [14]

Tl_2O [% mol]	n_c	n_d	n_D	n_c	Gęstość [g/cm ³]
41,32	2,06962	(2,0495)	2,04813	2,02509	6,488
47,0	2,14736	2,12300	(2,1196)	2,09363	6,830
50,0	2,15133	2,12774	(2,1206)	2,10125	6,834

W [15–18] przedstawiono przewodność elektryczną i rozproszenie promieniowania rentgenowskiego w szklach talowo-krzemianowych. W strukturze szkieł o składach zbliżonych do zawartości ok. 29,4 % mol Tl_2O , średnia liczba koordynacyjna jonów Tl^+ w stosunku do tlenu wynosi 3, podczas gdy średnia liczba koordynacyjna w stosunku do talu wynosi 8,4 oraz średnie odległości $Tl-Tl$ i $Tl-O$ stanowią odpowiednio 3,87 Å i 2,60 Å. Parametry te odpowiadają występującym ugrupowaniom strukturalnym o wielkości rzędu 20 Å.

Porównanie szkieł krzemianowych talowych i cezowych [15–16, 19] wykazało, że otoczenie koordynacyjne jonów cezu zmienia się w zakresie zawartości Cs_2O 20–25 % mol. Energia aktywacji przewodności elektrycznej szkieł talowo-krzemianowych zmniejsza się przy niskiej zawartości Tl_2O i pozostaje praktycznie niezmienną przy wzroście zawartości Tl_2O od 20–25 do 40 % mol. Dane te sugerują analogię strukturalno-chemiczną szkieł talowych i cezowych. Badania widm NMR i przesunięć chemicznych dla ^{133}Cs i ^{205}Tl wykazały, że za eksperymentalnie zaobserwowane prawidłowości w zachowaniu przewodności elektrycznej mogą być odpowiedzialne zmiany w otoczeniach jonowych. Zostało także stwierdzone, że jakkolwiek zależności energii aktywacji przewodnictwa

elektrycznego od składu chemicznego są podobne dla talowych i alkalicznych szkieł krzemianowych, to podobieństwa tego nie należy rozciągać na strukturę szkła, ponieważ różna jest zależność pomiędzy przewodnictwem jonowym i strukturą w przypadku tych grup szkieł [1].

2.2.2. Szkła talowo-boranowe

Szkła układu $Tl_2O-B_2O_3$ nie zostały jeszcze wystarczająco przebadane. Tourboul i Bouazis [20] w wyniku badania wykresu równowag fazowych wykazali tworzenie się zdysocjowanego związku $Tl_2O \cdot B_2O_3$ ($T_m \sim 490^\circ C$) i pięciu innych związków chemicznych, w tym: topiącego się inkongruentnie $Tl_2O \cdot 2B_2O_3$ ($T_{rozkl.} \sim 540^\circ C$) i bardziej trwałego $Tl_2O \cdot 3B_2O_3$ ($T_m \sim 625^\circ C$), topiącego się inkongruentnie $Tl_2O \cdot 4B_2O_3$ ($T_{rozkl.} \sim 635^\circ C$) oraz $Tl_2O \cdot 5B_2O_3$ ($T_m \sim 655^\circ C$). W stopach o wysokiej zawartości Tl_2O zaobserwowano obszary rozdziału faz trwałych i metastabilnych oraz wiele przemian polimorficznych dwuboranu talu. Obszar tworzenia szkła został określony przez Imaoka w [21]. W następujących pracach podane są fragmentaryczne dane odnośnie do gęstości [22–24], współczynnika rozszerzalności cieplnej [25], przewodnictwa elektrycznego [22], lepkości i właściwości elastoakustycznych [23]. Niestety, informacje dotyczące stałych optycznych nie zostały podane, przypuszczalnie z braku możliwości przygotowania próbek do takich pomiarów z powodu niskiej trwałości chemicznej dwuskładnikowych szkieł talowo-boranowych [1].

Krogh-Moe i Jurine [24] badali rozproszenie promieni rentgenowskich (XRD) dla dwóch szkieł talowo-boranowych z zawartością 4,7 i 9,6 % mol Tl_2O , określoną w wyniku analizy, których gęstości wynosiły odpowiednio: 2,37 i 2,85 g/cm³. Z porównania danych dotyczących rozproszenia promieniowania rentgenowskiego dla szkieł boranowych, talowych i cezowych, autorzy ci wywnioskowali, że struktura tych szkieł zawiera obszary wystarczająco uporządkowane miejscowo, oraz iż w tych szklach brak jest podobieństwa struktur komórkowych tlenu i boru [1].

2.3. Szkła talowe trójskładnikowe

W tabeli 2 przedstawiono właściwości fizykochemiczne szkieł talowo-borokrzemianowych według Karpechenko [25]. Składy szkła leżą wzdłuż linii $xTl_2O \cdot 0,46B_2O_3 \cdot 0,54SiO_2$. Szkła te syntezowano w tyglach platynowych. Współczynniki załamania zmierzono metodą immersyjną. Gęstość określono techniką piknometryczną z zastosowaniem nafty. Współczynnik rozszerzalności cieplnej w zakresie 20–250°C wyznaczono metodą dylatometryczną. Odporność chemiczna została określona z ubytku masy proszków szklanych o średnicy cząstki 74 μm po wystawieniu na działanie wrzącej wody przez 1 h [1].

T a b e l a 2

Właściwości fizykochemiczne szkieł talowo-borokrzemianowych wg badań Karpechenko [25]
(cyt. za Mazurin i in. [26])

Nr szkła	Skład [% mol]			Gęstość [g/cm ³]	Współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha \cdot 10^7$ [K ⁻¹]	n_D	Ubytek [% mas.]
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Tl ₂ O				
Początkowe	54,0	46,0	–	2,007	45	1,4612	–
1	52,8	45,8	1,4	2,142	46	1,485	54,1
2	51,9	44,2	3,9	2,358	54	1,49–1,50	55,1
3	50,4	43,5	6,1	2,702	58	1,54–1,55	55,7
4	49,0	42,2	8,8	3,168	62	1,539	56,0
5	46,5	40,0	13,5	3,578	72	1,620	54,0
6	43,4	38,2	18,4	4,097	78	1,66–1,67	58,4
7	40,3	33,9	25,8	4,886	96	1,750	63,5
8	34,0	28,0	38,0	5,906	122	1,90–1,95	88,1
9	22,2	19,5	58,3	6,825	–	2,11	85,8

Obszary tworzenia szkła dla układów trójskładnikowych Me₂O–Tl₂O–B₂O₃ (Me = Li, Na i K) zawierających Tl₂O zostały określone w [27]. Zawarte w tej pracy dane odnośnie do gęstości dotyczą też szkieł układu Tl₂O–Ag₂O–B₂O₃ syntetyzowanych w tyglach platynowych. Dostępne dane różnych autorów dotyczące właściwości szkieł talowych, wykorzystane w [1], w tym dane zebrane przez Mazurina, przedstawione w [27], podano w tabeli 3. Przekształcenie składów wyrażonych w % mas. według zawartości udziałów w zestawie na udziały wyrażone w % mol wskazuje, że przy uwzględnieniu możliwych różnic składów obliczonych według zestawów i składów określonych na podstawie analizy chemicznej, szkła badane przez Markin leżą wzdłuż linii składów



T a b e l a 3

Właściwości fizykochemiczne trójskładnikowych szkieł borowych zawierających Tl₂O- i Ag₂O-
zbadane przez Markin (cyt. za: [27])

Nr szkła	Skład [% mol]			log(ρ , Ω cm) przy temperaturze		Gęstość [g/cm ³]
	B ₂ O ₃	Ag ₂ O	Tl ₂ O	200 °C	300 °C	
1	83,46	16,57	–	7,9	7,1	2,97
2	82,57	13,18	4,25	9,3	7,3	3,13
3	82,78	8,62	8,60	9,6	7,7	3,30
4	82,46	4,37	13,17	9,9	7,9	3,46
5	82,24	1,78	15,98	9,9	7,9	3,57
6	81,87	–	18,13	9,0	7,1	3,75

W dwóch ostatnich dekadach pojawiły się dane [28] dotyczące obszarów tworzenia szkła w układach trójskładnikowych talowo-krzemianowych z tlenkami

metali alkalicznych i ziem alkalicznych (ZnO , CdO , PbO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Bi_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 i WO_3), a także informacje otrzymane z Instytutu Politechnicznego w Sofii i z uniwersytetu w Jenie dotyczące tworzenia szkła w układzie $\text{Ti}_2\text{O}-\text{Te}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ [27–28]. Niestety badania te, dla potrzeb których szkła topiono w małych ilościach (2–5 g) w tyglach kwarcowych lub platynowych zakończyły się ograniczonym sukcesem pod względem poznawczym i możliwych zastosowań praktycznych.

Ogółem, w większości powyższy przegląd przedstawia informacje zawarte w literaturze naukowej, dotyczące szkieł układów prostych dwu- i trójskładnikowych, zawierających jednytlenek talu od wczesnych lat czterdziestych XX w. do teraz. Należy zauważyć, że dostępne wyniki są fragmentaryczne, niesystematyczne pod względem doboru składów szkła i często sprzeczne z powodu trudności związanych z badaniami doświadczalnymi dotyczącymi szkieł toksycznych [1].

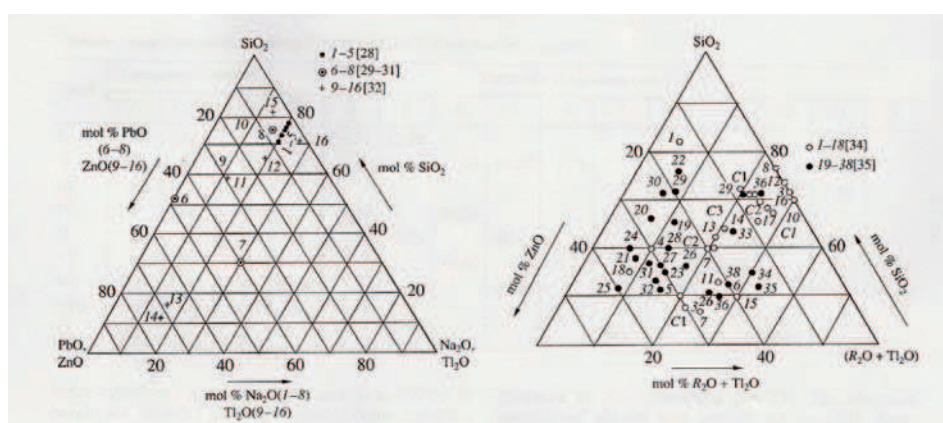
3. Szkła talowe dla optyki o gradiencie współczynnika załamania

Informacje patentowe dotyczące optycznych szkieł talowych zaprojektowanych przez GOI dla wyeliminowania widma wtórnego obiektywów soczewek opisano w [2–13]. Jednakże produkcji szkieł talowych na skalę przemysłową nie podjęła żadna z firm wytwarzających szkło optyczne. W latach 1960–1970 postęp w optyce charakteryzującej się gradientem współczynnika załamania światła wzbudził znaczne zainteresowanie szklami talowymi, które umożliwiłyby w sposób najbardziej efektywny produkcję elementów obiektywów o wysokim gradiencie współczynnika załamania. Elementy te mogą być wytwarzane przez oddziaływanie o charakterze wymiany jonowej pomiędzy szklami w stanie mięknięcia i stopionymi solami, jak i przez wymianę jonową na zasadzie dyfuzji pomiędzy stopami szkieł zawierających tal, topionych w wewnętrznym tyglu i szklami zawierającymi tlenek metalu alkalicznego, topionych na zewnątrz wewnętrznego tygla.

Dyfuzja zachodzi podczas odrzutowego wypływu strumieniowego obu stopów przez współosiowe rozgałęzione rurki zaprojektowane tak, że ujście gałęzi rurki z wewnętrznego tygla zostało ułożone powyżej ujścia gałęzi rurki zewnętrznego tygla (tzw. metoda podwójnego tygla [29–31]). Metoda ta okazała się skuteczna, ponieważ proces postępuje z dużą szybkością i może być zautomatyzowany. Jest on jednakże ograniczony ze względu na to, że wypływ odrzutowy prowadzi do strumieni kropli przy próbach wytwarzania elementów o gradiencie współczynnika załamania i średnicy kilku milimetrów. Ponadto, obszar pomiędzy ujściami gałęzi rurki, który zawiera dwie współosiowe warstwy wypływających stopów z wewnętrznego i zewnętrznego tygla, są nasycone jonami talu ze stopu z tygla wewnętrznego. Skutkuje to tworzeniem gradientu współczynnika

znacznie niższego niż możliwy do uzyskania. W związku z tym metoda podwójnego tygla nadaje się do produkcji optycznych włókien o gradientie współczynnika dla linii telekomunikacyjnych, lecz jest nieodpowiednia do wytwarzania soczewek o gradientie współczynnika i dużych średnicach w odniesieniu do ich objętości wymaganych dla wyrobów optycznych o gradientie współczynnika.

W literaturze przedmiotu i patentach znajduje się wiele publikacji dotyczących składów szkieł talowych dla optyki o gradientie współczynnika załamania i metod wytwarzania elementów o gradientowo kształtującym się współczynnikiem i z obrotowo ogniskowanym rozkładem współczynnika załamania światła. Wyniki otrzymane w ramach [29–33] są skrótowo podsumowane w tabeli 4 [1].



Uwaga: W opisach wykresów, dla orientacji odnośnie do pochodzenia danych źródłowych, zachowano oryginalną numerację referencji podaną w [1].

Ryc. 1. Zawartość głównych składników szkieł talowych układu trójskładnikowego $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ zgodnie z danymi z (1–5) [29] i (6–8) [30–32] oraz układu trójskładnikowego $\text{Ti}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ zgodnie z danymi z (9–16) [33], wg [1]

Uwaga: Jak w ryc. 1.

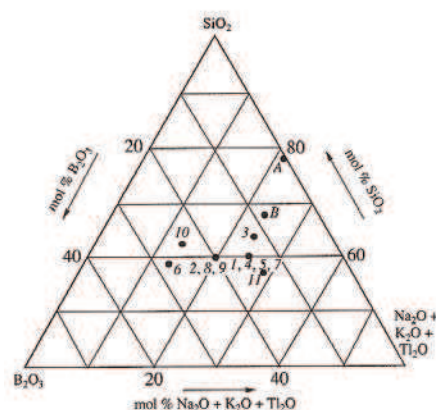
Ryc. 2. Składy wskazujące zawartość głównych składników szkieł talowych pseudopotrójnego układu $(\text{R}_2\text{O} + \text{Ti}_2\text{O})-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, gdzie $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ i Cs zgodnie z danymi z (1–18) [35] i (19–38) [36], wg [1]

Rycina 1 przedstawia trójskładnikowy diagram sporządzony na podstawie składów szkieł z [30–34]. Składy tych szkieł zostały obliczone z wyłączeniem składników wprowadzanych w małych ilościach (poniżej 5% mol) i z następnym sprowadzeniem pozostałych składników do 100 % mol. Na rycinie 1 można zaobserwować, że większość składów szkieł znajduje się w obszarze wysoko-krzemianowym wykresu i tylko niektóre szkła zawierają zwiększone zawartości PbO i ZnO . Szkła, których skład podano w [29–32] zawierają głównie składniki z układu $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$. Układ ten został dokładnie zbadany przez grupę

uczonych [34] i stanowi bazę dla flintowych szkieł optycznych. Pierwsze próby uzyskania szkieł talowych dla optyki o gradiencie współczynnika załamania światła były dokonywane z zastosowaniem flintów optycznych jako składów wyjściowych, z dodatkiem 6–10 lub rzadziej, 20–25% mol Tl_2O . Jednakże prace poświęcone badaniom zależności właściwości od zmian składu i prawidłowości rządzących tymi zmianami, praktycznie nie istnieją. Wyjątki stanowią szkła (1–5), w których zawartość Na_2O jest prawie stała i równa ok. 17,5% mol, a SiO_2 jest częściowo (od 3 do 10% mol) zastąpione przez PbO .

Szkła zaproponowane przez Noguchi i Yamagishi [33] (składy 9–16) bazują na układzie $Tl_2O-ZnO-SiO_2$. W przybliżeniu systematyczne zmiany w składzie podstawowym znajdują odzwierciedlenie w szkiełach 10–15, które umownie mogą być rozważane jako bliskie linii $15Tl_2O \cdot xZnO \cdot (85-x)SiO_2$ (przy $0 < x < 30$). Składy szkieł opisane w patentach [35–36] (ryc. 2) należą do pseudopotrójnego układu $(R_2O + Tl_2O)-ZnO-SiO_2$ (gdzie $R = Li, Na, K$ i Cs) i leżą w obszarach wysokokrzemianowych. Temperatury topienia tych szkieł wynoszą 1200–1450°C. W patentach tych podane są wartości n_D z dokładnością do 10^{-3} , temperatury mięknięcia oraz przyosiowe kąty apertury dla cylindrycznych soczewek o gradiencie współczynnika, wytworzonych przez wymianę jonową w stopionym KNO_3 w temperaturze zbliżonej do punktu mięknięcia [1].

Szczególne zainteresowanie mogą budzić dane podane w patencie [37], który opisuje stalowe szkła alkaliczno-borokrzemianowe (ryc. 3), o składach także leżących w obszarze wysokokrzemianowym. Zbieżność składów szkieł 2, 8 i 9, a także 1, 4, 5 i 7 na wykresie układu pseudotrójskładnikowego jest związana z tym, że dokonane przeliczenia składów po wyłączeniu małych dodatków prowadzi do tego samego składu początkowego [1].



Ryc. 3. Skład wskazujący zawartości głównych składników szkieł talowych pseudopotrójnego układu $(Na_2O + K_2O + Tl_2O)-B_2O_3-SiO_2$ [37, 1]

Temperatury topienia wynoszą 1200–1350°C, a wymiana jonowa odbywa się w temperaturze odpowiadającej $\log(\eta, P) = 10$ (od 490 do 560°C). W patencie zostały podane przybliżone współczynniki załamania szkieł wyjściowych, z dokładnością 0,001 i przybliżone współczynniki załamania (z dokładnością 0,01) w części środkowej i na powierzchni soczewek o gradientowych współczynnikach. Zamierzonym zastosowaniem wytworzonych cylindrów (walców) o gradientowym współczynniku i średnicy 1 mm oraz wysokości do 100 cm były linie telekomunikacji optycznej (składy 1–7) lub wytwarzanie soczewek o gradientowym współczynniku załamania światła (składy 8–11).

4. Podsumowanie

Z dokonanego przeglądu literatury wynika, że dostępne składy szkieł talowych przeznaczonych dla optyki o gradientowym współczynniku załamania światła można podzielić na dwie grupy:

- talowe szkła alkaliczno-krzemianowe zawierające tlenki cynku i ołowiu,
- talowe szkła alkaliczno-borokrzemianowe.

Wszystkie te szkła należą do wysokokrzemianowych i w związku z tym są trudno topliwe oraz mają odpowiednio wysokie temperatury mięknięcia. Pozwala to prowadzić wymianę jonową w stopionym KNO_3 we względnie wysokich temperaturach i zmniejszać czas wymiany jonowej w związku ze wzrostem współczynników wzajemnej dyfuzji [1].

Literatura*

- [1] Y a k h k i n d A.K., „Glass Physics and Chemistry” 2002, Vol. 28, No. 2, s. 341–351.
- [2] P o l u k h i n V.N., *USSR Inventor's Certificate no. 158 405*, „Bull. Izobret.” 1963, Vol. 21.
- [3] D e m k i n a L.I., P o l u k h i n V.N., *Optical Glass, USSR Inventor's Certificate no. 180 316*, „Bull. Izobret.” 1966, Vol. 7.
- [4] P o l u k h i n V.N., „Opt.-Mech. Promysl.” 1960, nr 11, s. 18–22.
- [5] P o l u k h i n V.N., „Opt.-Mech. Promysl.” 1961, nr 3, s. 40–44.
- [6] P o l u k h i n V.N., „Opt.-Mech. Promysl.” 1965, nr 9, s. 29–35.
- [7] P e t r o v s k i G.T., P o l u k h i n V.N., *Thallium and Its Application in Modern Engineering*, Tsvetmetinformatsiya, Moscow 1968, s. 48–53.
- [8] P o l u k h i n V.N., *New Cadmium, Germanate, and Thallium Glasses*, [w:] *Stekloobraznye sistemy i novye stekla na ich osnove* (Vitreous Systems and Glasses on Their Base), TsNII Informatsii, Moscow 1971, s. 172–177.

* Wykaz literatury zachowano w formie sporządzonej przez Autorkę – przyp. red.

- [9] Polukhin V.N., Urusovskaya L.N., Smirnova R.P., Artyukh E.P., „Opt.-Mech. Promysl.” 1975, nr 11, s. 71–72.
- [10] Polukhin V.N., „Opt.-Mech. Promysl.” 1978, nr 2, s. 26–29.
- [11] Polukhin V.N., Nefedov B.L., „Opt.-Mech. Promysl.” 1978, nr 7, s. 21–23.
- [12] Polukhin V.N., Smirnova R.P., Makarova L.A., Mal'tseva Z.S., Krymova S.V., „Fiz. Chim. Stekla” 1983, nr 4, s. 40–55.
- [13] Demkina L.I., Polukhin V.N., Urusovskaya L.N., Shcheglova Z.N., „Tr. Gos. Opt. Inst.” 1972, Vol. 170, s. 10–45.
- [14] Zubareva E.P., Florinskaya V.A., [w:] *Struktura i fizikochimičeskie svoistva neorganičeskich stekol*, ed. A.G. Vlasov, V.A. Florinskaya, Chimia, Leningrad 1974.
- [15] Otto K., Milberg M.E., „Am. Ceram. Soc.” 1967, Vol. 50, No. 10, s. 513–516.
- [16] Otto K., Milberg M.E., „Am. Ceram. Soc.” 1968, Vol. 51, No. 6, s. 326–329.
- [17] Blair H.D., Milberg M.E., „Am. Ceram. Soc.” 1970, Vol. 57, No. 6, s. 257–260.
- [18] Milberg M.E., Peterson N.L., „Phys. Chem. Glasses” 1969, Vol. 10, No. 2, s. 46–49.
- [19] Milberg M.E., Otto K., Kushida K., „Phys. Chem. Glasses” 1969, Vol. 7, No. 1, s. 14–18.
- [20] Tourboul M., Bouazis R., „Compt. Rend. seances Acad. Sci.” 1964, Vol. 258, No. 26, s. 6429–6432.
- [21] Imaoka M., [w:] *Adv. Glass Technol., Techn. Papers VI Int. Congress on Glass*, P. 1, New York 1969, s. 149–164.
- [22] Markin B.I., „Zh. Tech. Fiz.” 1952, Vol. 22, No. 6, s. 914–915.
- [23] Nemilov S.V., „Zh. Fiz. Khim.” 1973, Vol. 47, No. 6, s. 1479–1485.
- [24] Krogh-Moe J., Jurine H., „Phys. Chem. Glasses” 1965, Vol. 6, No. 11, s. 30–31.
- [25] Karpechenko V.G., [w:] *Issledovanija v oblasti chimii silikatov i okislov*, Izd. Nauka, Moskva 1965, s. 84–90.
- [26] Mazurin O.V., Strel'tsina M.V., Shvaiko-Shvaikovskaya T.P., *Svoistva stekol i stekloobrazujuščich rasplavov*, t. 1, Izd. Nauka, Leningrad 1973.
- [27] Mazurin O.V., Strel'tsina M.V., Shvaiko-Shvaikovskaya T.P., *Svoistva stekol i stekloobrazujuščich rasplavov*, t. 3, cz. 2, Izd. Nauka, Leningrad 1979.
- [28] Mazurin O.V., Strel'tsina M.V., Shvaiko-Shvaikovskaya T.P., *Svoistva stekol i stekloobrazujuščich rasplavov*, „Spravočnik” 1996, t. 6, č. 1.
- [29] Kita H., Kitano J., Uchida T., Furukawa M., „Am. Ceram. Soc.” 1971, Vol. 54, No. 7, s. 321–326.
- [30] Yoshigawa M., Method of Making of Light-Conducting Glass Fibers, FRG, Patent nr 1 949 275, 1970.
- [31] Kitano J., Koizumi K., Ikeda Y., Matsumura H., Production of Light-Conducting Glass Structures with Refractive Index Gradient, USA, Patent no 3 830 640, 1974.
- [32] Nippon Selfoc Co., Light-Conducting Glass Fibre or Fibre Structures Thereof, UK, Patent no 1 266 521, 1972.

[33] N o g u c h i Y., Y a m a g i s h i T., Thallium-Containing Optical Glass, UK, Patent no 2 100 247, 1981.

[34] K r a k a u K.A., M u k h i n E.Y., G e n r i k h M.S., [w:] *Fiziko-chimičeskie svoistva troinoi sistemy okis' natriya-okis' svintsa-kremnezem*, Akad. Nauk SSSR, Moskwa 1949, s. 15–30.

[35] Y a m a g i s h i T., N o g u c h i Y., Thallium-Containing Optical Glass, USA, Patent no 4 495 298, 1985.

[36] N o g u s h i Y., Y a m a g i s h i T., Thallium-Containing Optical Glass Composition, USA, Patent no 4 495 299, 1985.

[37] Y o s h i a g a w a M., I k e d a Y., N i s h i z a w a K., Optical Glass Body Having a Refractive Index Gradient, USA, Patent no 3 859 103, 1975.

AGNIESZKA MARCZEWSKA

THALLIUM GLASSE
PART 1

The paper presents a brief overview of the available science literature data, patent information and experimental results on a chemical composition and physical properties, especially on the refraction of light, thermal expansion of the thallium glasses. This paper has been among others prepared on a base of the data given in the article „Physicochemical Analysis as Applied to Investigations into the Refraction of Light and the Thermal Expansion of Optical and Gradient – Index Thallium Glasses” by A.K. Yakhkind [1].