

Phosphotelluritgläser

Teil 1. Glasbildung und optische Eigenschaften

Von Herbert Bürger, Klaus-Günther Fink und Werner Vogel, Jena (DDR), Vladimir Kozhukharov und Marin Marinov, Sofia (Bulgarien)

(Mitteilung aus dem Otto-Schott-Institut der Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena (DDR) und der Chemisch-Technologischen Hochschule Sofia (Bulgarien))

(Eingegangen am 8. Oktober 1984)

Hochbrechende optische Gläser besitzen oftmals den Mangel einer unzureichenden Transmission im UV-Spektralbereich. Mitunter reicht die kurzwellige Absorptionskante sogar bis in das sichtbare Spektralgebiet, so daß diese Gläser eine schwach gelbliche Färbung aufweisen. Zur Herstellung von Gläsern mit hoher Brechzahl und gleichzeitig verbesserter Transmission im kurzwelligen sichtbaren und dem angrenzenden UV-Spektralbereich wurden die glasbildenden Systeme $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ und

$\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}'_2\text{O}_3$ mit R = Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Blei bzw. R' = Aluminium, Wismut, Lanthan untersucht. In dieser Arbeit werden Glasbildung und optische Eigenschaften, insbesondere Brechzahl sowie Transmission, behandelt und der Einfluß von Zusammensetzung, Schmelztemperatur und Oxidationspotential in der Glasschmelze auf die Eigenschaften der Gläser untersucht.

Tellurite phosphate glasses

Pt. 1. Glass formation and optical properties

Optical glasses of high refractive index are usually of insufficient transmission in the UV spectral region. Absorption edge reaches the visible spectral region, so that glasses exhibit light yellowish colouration. For preparation of optical glasses of simultaneously high refractive index and an improved transmission in the short wave visible region close to the UV spectral region the following vitreous systems have been investigated:

$\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ and $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}'_2\text{O}_3$, where R = magnesium, calcium, strontium, barium, zinc, lead and R' = aluminium, bismuth, lanthanum, respectively. The present study presents results and discussion on glass formation and optical properties, especially refractive index and glass transmission; the influence of composition, melting temperature and oxidation potential on glass properties has also been recorded.

Verres tellurphosphatés

Pt. 1. Formation du verre et propriétés optiques

Les verres optiques à indice de réfraction élevé possèdent, en principe, le défaut de transparence insuffisante dans la région spectrale ultraviolette. Le liséré absorbant s'étend jusqu'à la région spectrale VIS, de sorte que les verres accusent une faible coloration jaunâtre. Pour la production de verres optiques à index de réfraction élevé, possédant en même temps une transmissibilité améliorée dans la région visible des ondes courtes, ainsi que dans la région spectrale ultraviolette, voisine de la précédente, ont été étudiés les systèmes de formation de verre: $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ et

$\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}'_2\text{O}_3$ où R = magnésium, calcium, strontium, barium, zinc, plomb et respectivement R' = aluminium, bismuth, lanthane. Dans le présent travail sont montrés les résultats et une discussion concernant la formation du verre et les propriétés optiques, plus spécialement le coefficient de réfraction, ainsi que la qualité de transparence des verres, tout en notant l'influence de la composition, de la température de fusion et du potentiel d'oxydation dans la fonte du verre sur ses propriétés.

1. Einleitung

Die Einsatz- und Anwendungsgebiete optischer Gläser sind außerordentlich mannigfaltig. Sehr oft bestimmt das optische Bauelement die Leistungsfähigkeit eines Gerätes. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere die optischen Parameter, der Gläser werden ständig verbessert.

Telluritgläser stellen eine relativ junge Familie unter den optischen Gläsern dar. Mit ihnen können mühelos Brechwerte im Bereich von $n_e \approx 2,0$ und Abbe-Zahlen von $\nu_e \approx 25$ erreicht werden.

Hochbrechende Gläser eignen sich besonders zur Beseitigung von Abbildungsfehlern wie der monochromatischen oder sphärischen Aberration [1]. Infolge des funktionellen Zusammenhanges $n^2 = n^2(e^2, \alpha)$ (n = Brechzahl, e = Elektronenzahl, α = Polarisierbarkeit) besitzen hochbrechende Glä-

ser einschließlich der bisher bekannten Telluritgläser generell unbefriedigende UV-Transmissionen. Demgegenüber zeigen Phosphatgläser eine sehr gute UV-Durchlässigkeit und nur eine geringe Tendenz zur Entmischung.

Stanworth [2] berichtete erstmals über die Glasbildung in Phosphotelluritsystemen. Greco [3] erkannte die kurzwellige Transmissionssteigerung in derartigen Gläsern und gab qualitative Beschreibungen. Auf das für die UV-Durchlässigkeit wichtige Redoxgleichgewicht $\text{Te}^0 \leftrightarrow \text{Te}^{4+} \leftrightarrow \text{Te}^{6+}$ und auf die Einstellung der optimalen Oxidationsstufe Te^{4+} wird in der Literatur nur wenig eingegangen [4]. In der vorliegenden Arbeit wird die Glasbildung in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}'_2\text{O}_3$ mit R = Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Blei bzw. R' = Aluminium, Wismut, Lanthan

untersucht und von ausgewählten Gläsern Angaben über physikalische, insbesondere optische Eigenschaften mitgeteilt.

2. Glassynthese

Zum Erschmelzen der Gläser in den genannten ternären Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ ($\text{R}'_2\text{O}_3$) dienen als Rohstoffe ausschließlich Chemikalien des Reinheitsgrades reinst zur Analyse bzw. reinst für optische Zwecke (TeO_2 , P_2O_5 , Metalloxide bzw. Metaphosphate). Für die eingehend untersuchten Systeme

Tabelle 1. Verwendete Rohstoffe

| Lieferant | Fe-Verunreinigung in ppm |
|---|--------------------------|
| TeO_2 VEB Spurenmetall Freiberg/Sa. | ≈ 10 |
| PbO 99,999 Koch Light | $< 0,1$ |
| P_2O_5 reinst p. a. VEB Laborchemie Apolda | ≈ 30 |
| BaCO_3 FO Optipur Merck | $< 0,1$ |
| $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ reinst für optische Zwecke Ferak | ≈ 40 |
| ZnO p. a. Lachema Brno (ČSSR) | ≈ 5 |

$\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$, $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ wurden Rohstoffe mit möglichst geringen Verunreinigungen an färbenden 3d-Elementen, insbesondere an Eisen, ausgewählt (Tabelle 1).

Die Glasbildungsbereiche wurden mittels 50-g-Schmelzen und Abkühlgeschwindigkeiten von $\approx 10 \text{ K s}^{-1}$ ermittelt. Entlang der Zusammensetzungsgesamten TeO_2 -Metaphosphat und im Bereich der Ultraphosphatglaszusammensetzungen bis zu Stoffmengenanteilen $\leq 50\%$ P_2O_5 konnten in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ ($\text{R} = \text{Blei, Zink, Barium, Magnesium und Calcium}$) Schmelzen im Maßstab $\approx 200 \text{ g}$ hergestellt werden. Als Tiegel- bzw. Rührmaterial diente Gold bzw. eine Au 95/Pd 5-Legierung.

Um eine optimale Transmission zu erreichen, mußte dem Rohstoffgemenge ein Massegehalt von 0,5 bis 5% As_2O_3 zugesetzt bzw. Sauerstoff in die Schmelze eingeleitet werden. Nach einer Schmelzzeit von 2 bis 4 h bei 1073 bis 1273 K wurden die Schmelzen bei $\approx 873 \text{ K}$ in vorgewärmte Graphitformen gegossen und mit einer Geschwindigkeit von $\approx 1 \text{ K min}^{-1}$ abgekühlt.

3. Untersuchungsmethoden

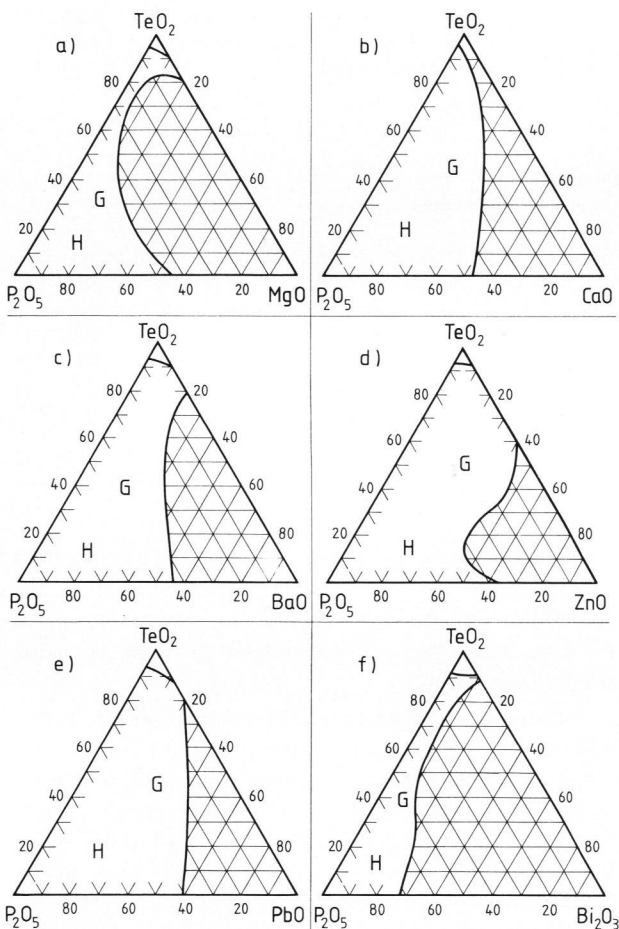
Für die physikalischen und chemischen Untersuchungen wurden im wesentlichen die Gläser aus dem Schmelzgemenge $\approx 200 \text{ g}$ herangezogen. Glasvollanalysen konnten von allen nicht hygroskopischen Gläsern (P_2O_5 -Stoffmengenanteil $< 50\%$) der Systeme $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ ($\text{R} = \text{Blei, Barium, Magnesium, Zink}$) ausgeführt werden. Nach dem alkalischen Abbau der Polyphosphate war es möglich, TeO_2 gravimetrisch [5], den Metalloxidgehalt komplexometrisch [6] und den P_2O_5 -Gehalt spektralfotometrisch nach der Molybdängelbmethode [7 und 8] zu bestimmen. Die Abweichungen zwischen Einwaage und analytisch erfaßter Zusammensetzung lagen bei einem Massegehalt $< 1\%$, so daß in den Tabellen und Bildern ausschließlich die Zusammensetzung der Gemengeeinwaagen angegeben wird.

Die Brechzahlen wurden nach der Methode der Minimalablenkung mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ gemessen. Die Transmission konnte an 11 und 1 mm dicken, planparallelen Platten bestimmt werden. Zur Charakterisierung der Transmission der Gläser wurden die $\lambda_{\text{Ti}0,1}$ - und $\lambda_{\text{Ti}0,5}$ -Werte für die Schichtdicke $s = 10 \text{ mm}$ herangezogen. Zu den außerdem ermittelten Eigenschaften ausgewählter Gläser gehörten die Dichte, der Transformationsbereich, die lineare Wärmeausdehnung $\alpha_{100/300} \text{ }^\circ\text{C}$ und das Kristallisationsverhalten (KWG).

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Glasbildung

In den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ mit $\text{R} = \text{Blei, Barium, Zink, Calcium, Magnesium und}$



Bilder 1a bis f. Glasbildung in den ternären Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}'_2\text{O}_3$ mit $\text{R} = \text{Mg, Ca, Ba, Zn, Pb}$ bzw. $\text{R}' = \text{Bi}$. Angaben der Glaszusammensetzung als Stoffmengenanteil in %. G: Glasbildungsbereich, H: Gebiet hygroskopischer Gläser.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Transmission der Phosphotelluritgläser vom zugesetzten Oxidationsmittel

| Phosphotelluritglas Nr. | Zusammensetzung | | | | | | O ₂ -Einleitung über 0,5 h | $\lambda_{\tau 0,5}$ in nm | $\lambda_{\tau 0,1}$ in nm | n_e | ν_e |
|-------------------------|------------------------|-------------------------------|-----|------|--------------------------------|------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|--------|---------|
| | Stoffmengengehalt in % | | | | Massengehalt in % | | | | | | |
| | TeO ₂ | P ₂ O ₅ | ZnO | BaO | As ₂ O ₃ | CeO ₂ | | | | | |
| 1 | 2 | 49 | 49 | — | — | — | — | 326 | 340 | 1,8041 | 31,4 |
| 2 | 2 | 49 | 49 | — | 2,5 | — | — | 309 | 322 | 1,8101 | 30,1 |
| 3 | 2 | 49 | — | 49 | — | — | — | 450 | 750 | 1,5774 | 56,1 |
| 4 | 2 | 49 | — | 49 | 2,5 | — | — | 298 | 309 | 1,5876 | 54,4 |
| 5 | 2 | 49 | — | 49 | 1 | — | — | 298 | 310 | 1,5814 | 55,2 |
| 6 | 2 | 49 | — | 49 | — | 2,5 | — | 390 | 403 | 1,5670 | 57,0 |
| 7 | 50 | 33,3 | — | 16,7 | — | — | — | 368 | 450 | 1,8140 | 29,5 |
| 8 | 50 | 33,3 | — | 16,7 | 5 | — | — | 342 | 353 | 1,8183 | 29,4 |
| 9 | 50 | 33,3 | — | 16,7 | 2,5 | — | — | 345 | 356 | 1,8183 | 29,2 |
| 10 | 50 | 33,3 | — | 16,7 | 0,5 | — | — | 343 | 353 | 1,8145 | 29,4 |
| 11 | 50 | 33,3 | — | 16,7 | — | — | × | 348 | 360 | 1,8142 | 29,4 |
| 12 | 80 | 10 | 10 | — | — | — | — | 425 | 455 | — | — |
| 13 | 80 | 10 | 10 | — | 2,4 | — | — | 370 | 383 | 2,0480 | 20,4 |
| 14 | 80 | 10 | 10 | — | — | — | × | 370 | 383 | 2,0441 | 20,5 |
| 15 | 70 | 10 | 20 | — | — | — | — | 420 | 445 | — | — |
| 16 | 70 | 10 | 20 | — | 2,4 | — | — | 367 | 379 | 2,0090 | 21,6 |
| 17 | 60 | 20 | 20 | — | — | — | — | 400 | 440 | — | — |
| 18 | 60 | 20 | 20 | — | 2,5 | — | — | 353 | 365 | 1,9006 | 25,0 |

TeO₂-P₂O₅-Bi₂O₃ treten ausgedehnte Glasbildungsbereiche auf. Für die Systeme mit SrO, La₂O₃ und Al₂O₃ waren Schmelztemperaturen über 1273 K erforderlich. Das führte zu starken Fehlfärbungen durch thermische Reduktion von Te(IV). Aus diesem Grund konnten diese Systeme nicht vollständig, d. h. bis zu hohen Metalloxidkonzentrationen von RO bzw. R₂O₃ untersucht werden.

Die Bilder 1a bis f zeigen die Glasbildungsgebiete G der vollständig untersuchten ternären Systeme, während in den Tabellen 2 und 3 die Glassynthesezusammensetzungen ausgewählter Gläser enthalten sind. Die Gläser mit hohem P₂O₅-Gehalten (Bereich H) und die der Systeme TeO₂-P₂O₅-CaO und TeO₂-P₂O₅-ZnO zeigen hygroskopisches Verhalten.

4.2. Physikalische Eigenschaften der Gläser

4.2.1. Dichte

Die Dichte der Gläser wurde nach der Auftriebsmethode an feingeschliffenen Würfeln der Kantenlänge 10 mm in CCl₄ als Auftriebsmedium mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ bestimmt. Die Dichtewerte der Phosphotelluritgläser sind sehr stark von der Zusammensetzung abhängig. Infolge der weiten Variationsbreite der Glaszusammensetzungen (TeO₂-Stoffmengengehalt von 0 bis 96 %) erstrecken sich die Dichtewerte der Gläser von 2,8 g cm⁻³ im System TeO₂-P₂O₅-CaO bis 6,1 g cm⁻³ im System TeO₂-P₂O₅-PbO. Bild 2 zeigt eine grafische Darstellung der Dichtewerte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für ausgewählte Gläser der Systeme TeO₂-R(PO₃)₂ (R = Barium, Zink, Blei). Die Zahlenwerte für eine größere Anzahl von Glaszusammensetzungen enthält Tabelle 3.

4.2.2. Lichtbrechung

Brechzahlen wurden für die Wellenlängen 404,7; 435,8; 480,0; 546,1 und 643,8 nm gemessen und daraus Teildispersionen sowie die Abbe-Zahl ν_e berechnet (Bilder 3a und b, Tabellen 2 und 3). Neben der Darstellung der Abhängigkeit des mittleren Brechwertes n_e von der Zusammensetzung auf der Verbindungsgeraden TeO₂-R(PO₃)₂ (Bild 3 a) sind in Bild 3b im System TeO₂-P₂O₅-PbO auch Brechwerte von Gläsern mit konstantem P₂O₅- und PbO-Gehalt dargestellt. Die mittleren Brechwerte n_e der Gläser auf diesen Zusammensetzungsgeraden zeigen für die Systeme mit PbO, ZnO und BaO vor allem im TeO₂-reichen Bereich annähernd lineares Verhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

4.2.3. Transmission

Mit Referenzmessungen an 11 und 1 mm dicken, planparallelen Platten konnte der spektrale Reintransmissionsgrad τ_{λ} bestimmt werden, der als Verhältnis des ausdringenden zum eindringenden Strahlenfluß definiert ist und die Reflexionsverluste an den Grenzflächen des Glases eliminiert:

$$\tau_{\lambda} = (\Phi_{e\lambda})_{\text{ex}} / (\Phi_{e\lambda})_{\text{in}}$$

$\lambda_{\tau 0,5}$ ist dann die Wellenlänge, bei der der spektrale Reintransmissionsgrad τ_{λ} den Wert 0,5 hat. Die Tabellen 2 und 3 enthalten die aus den UV-Kanten der Transmissionskurven (Bild 4) ermittelten $\lambda_{\tau 0,5}$ - und $\lambda_{\tau 0,1}$ -Werte ausgewählter Gläser.

Die Transmission der Phosphotelluritgläser ist nicht nur von der Zusammensetzung und den Verunreinigungen an färbenden 3d-Elementen, insbesondere vom Eisengehalt, sondern auch stark vom Oxidationspotential in der Schmelze abhängig.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften von Phosphotelluritgläsern

| Zusammensetzung der Einwaage | | | | ρ in g cm^{-3} | n_e | ν_e | $\lambda_{T10,1}$ in nm | $\lambda_{T10,5}$ in nm | T_g in °C | $\alpha_{100/300}$ in 10^{-7} K^{-1} |
|--|-------------------------------|---|-----|------------------------------|--------|---------|-------------------------|-------------------------|-------------|--|
| Stoffmengengehalt in % | | As ₂ O ₃ -Massengehalt in % | | | | | | | | |
| TeO ₂ | P ₂ O ₅ | RO | | | | | | | | |
| System TeO ₂ -P ₂ O ₅ -ZnO (R = Zn) | | | | | | | | | | |
| 80 | 10 | 10 | 2,5 | 5,06 | 2,0423 | 20,7 | 370 | 380 | 343 | 157 |
| 60 | 20 | 20 | 2,5 | 4,51 | 1,9006 | 25,0 | 353 | 365 | 362 | 145 |
| 50 | 25 | 25 | 2,5 | 4,31 | 1,8442 | 27,4 | 349 | 359 | — | — |
| 40 | 30 | 30 | 2,5 | 4,02 | 1,7862 | 31,2 | 342 | 351 | — | — |
| 20 | 40 | 40 | 2,5 | 3,56 | 1,6710 | 40,4 | 324 | 333 | — | — |
| 2 | 49 | 49 | 2,5 | 3,27 | 1,5876 | 54,4 | 298 | 309 | — | — |
| — | 50 | 50 | 2,5 | 3,10 | 1,5618 | 57,4 | 266 | 280 | 390 | 80 |
| System TeO ₂ -P ₂ O ₅ -BaO (R = Ba) | | | | | | | | | | |
| 81,8 | 9,1 | 9,1 | — | 5,24 | 2,0708 | 20,0 | 377 | 391 | 342 | 163 |
| 66,7 | 16,7 | 16,7 | — | 4,92 | 1,9588 | 23,4 | 366 | 379 | 388 | 154 |
| 50,0 | 25,0 | 25,0 | — | — | 1,8535 | 28,0 | 369 | 384 | 410 | — |
| 43,0 | 28,5 | 28,5 | — | 4,45 | 1,8096 | 30,6 | 360 | 388 | 425 | 148 |
| 25,0 | 37,5 | 37,5 | — | 4,11 | 1,7115 | 39,6 | — | — | 440 | 143 |
| 80 | 10 | 10 | 2,5 | — | 2,0466 | 20,7 | 374 | 388 | 350 | 167 |
| 60 | 20 | 20 | 2,5 | 4,78 | 1,9020 | 26,1 | 362 | 374 | 443 | 160 |
| 40 | 30 | 30 | 2,5 | — | 1,7958 | 31,8 | 350 | 364 | 433 | 155 |
| 20 | 40 | 40 | 2,5 | — | 1,6916 | 42,2 | 339 | 353 | — | — |
| — | 50 | 50 | 2,5 | 3,67 | 1,5895 | 63,8 | 324 | 346 | 475 | 169 |
| 80 | 10 | 10 ¹⁾ | 2,5 | — | 2,0504 | 20,6 | 373 | 385 | — | — |
| 60 | 20 | 20 ¹⁾ | 2,5 | — | 1,9232 | 24,9 | 358 | 368 | — | — |
| 40 | 30 | 30 ¹⁾ | 2,5 | — | — | — | 348 | 359 | — | — |
| System TeO ₂ -P ₂ O ₅ -PbO (R = Pb) | | | | | | | | | | |
| 96 | 2 | 2 | — | 5,57 | 2,1808 | 17,5 | 381 | 398 | — | — |
| 90 | 5 | 5 | — | 5,53 | 2,1517 | 18,2 | 377 | 391 | — | — |
| 80 | 10 | 10 | — | 5,48 | 2,1019 | 19,4 | 374 | 387 | 325 | 159 |
| 60 | 20 | 20 | — | 5,29 | 1,9956 | 22,6 | 360 | 372 | 340 | 156 |
| 50 | 25 | 25 | — | — | 1,9549 | 24,0 | 353 | 365 | — | — |
| 40 | 30 | 30 | — | 5,15 | 1,9094 | 25,8 | 346 | 358 | 362 | 145 |
| 2 | 49 | 49 | — | 5,08 | 1,8041 | 31,4 | 326 | 340 | — | — |
| — | 50 | 50 | — | 5,36 | 1,7926 | 32,0 | 352 | 369 | 313 | 158 |
| 60 | 10 | 30 | — | 6,09 | 2,1115 | 19,1 | — | — | — | — |
| 60 | 30 | 10 | — | 4,61 | 1,9021 | 24,3 | 351 | 365 | 380 | 135 |
| 70 | 10 | 20 | — | 5,78 | 2,1049 | 19,4 | 374 | 386 | 310 | 159 |
| 70 | 20 | 10 | — | 4,99 | 1,9910 | 22,4 | 358 | 369 | 363 | 136 |
| 50 | 20 | 30 | — | 5,88 | 1,9934 | 22,8 | — | — | — | — |
| 50 | 30 | 20 | — | — | 1,9140 | 25,4 | 345 | 354 | — | — |
| 40 | 20 | 40 | — | 5,93 | 2,0040 | 22,4 | — | — | — | — |
| 95 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 5,54 | 2,1692 | 17,7 | — | — | — | — |
| 80 | 10 | 10 | 2,5 | 5,47 | 2,0916 | 19,6 | 372 | 383 | — | — |
| 60 | 20 | 20 | 2,5 | 5,24 | 1,9950 | 22,6 | 360 | 370 | — | — |
| 50 | 25 | 25 | 2,5 | — | 1,9484 | 23,5 | 353 | 363 | 355 | 147 |
| 40 | 30 | 30 | 2,5 | 5,15 | 1,9152 | 25,1 | 342 | 355 | — | — |
| 20 | 40 | 40 | 2,5 | 5,04 | 1,8303 | 30,1 | 332 | 343 | 370 | 155 |
| 2 | 49 | 49 | 2,5 | — | 1,8101 | 30,1 | 309 | 322 | — | — |
| — | 50 | 50 | 2,5 | 5,40 | 1,8037 | 31,2 | 296 | 319 | — | — |
| System TeO ₂ -P ₂ O ₅ -MgO (R = Mg) | | | | | | | | | | |
| 90 | 5 | 5 | 2,5 | — | 2,1350 | 19,4 | — | — | — | — |
| 85 | 10 | 5 | 2,5 | — | 2,0142 | 21,3 | — | — | — | — |
| 75 | 20 | 5 | 2,5 | 4,61 | 1,9621 | 23,0 | 360 | 373 | — | — |
| 65 | 30 | 5 | 2,5 | 4,38 | 1,9158 | 24,3 | 355 | 372 | — | — |
| System TeO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO (R = Ca) | | | | | | | | | | |
| 58,3 | 25,0 | 16,7 | 2,5 | — | 1,8705 | 26,2 | — | — | — | — |
| 35,7 | 35,7 | 28,6 | 2,5 | — | 1,7488 | 32,6 | — | — | — | — |
| 25,0 | 37,5 | 37,5 | 2,5 | — | 1,7065 | 36,6 | 351 | 368 | — | — |

1) BaCO₃ Merck

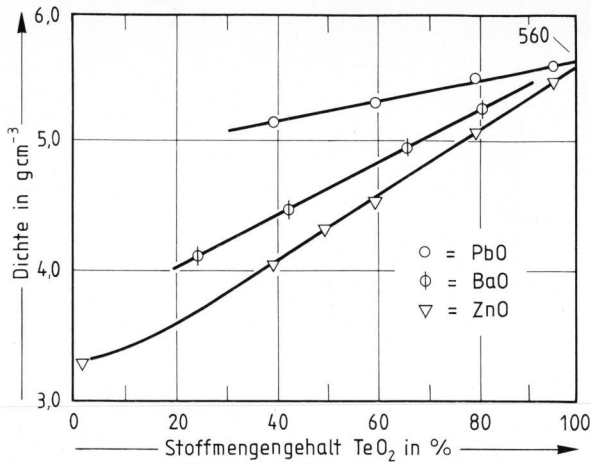
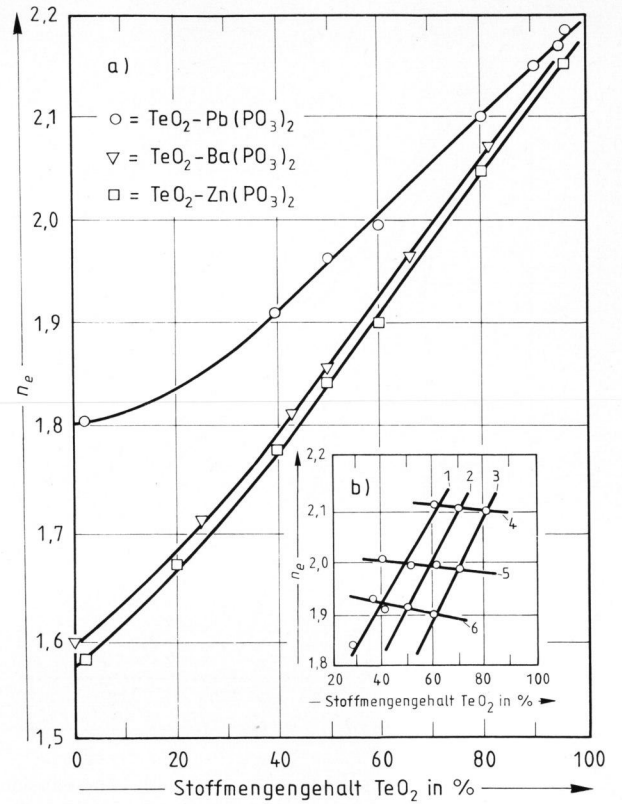


Bild 2. Abhängigkeit der Dichte ρ von der Zusammensetzung der Gläser auf der Zusammensetzungsgeraden (Stoffmengengehalt in %) $\text{TeO}_2\text{-R(PO}_3)_2$ von Gläsern der Systeme $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ (R = Pb, Ba, Zn).



Bilder 3a und b. Abhängigkeit der Brechzahl n_e von der Glaszusammensetzung a) auf der Zusammensetzungsgeraden (Stoffmengengehalt in %) $\text{TeO}_2\text{-R(PO}_3)_2$ der Systeme $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ mit R = Pb, Ba, Zn ; b) im System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ entlang der Geraden mit konstantem P_2O_5 - bzw. PbO -Gehalt. 1: 30 PbO ; 2: 20 PbO ; 3: 10 PbO ; 4: 10 P_2O_5 ; 5: 20 P_2O_5 ; 6: 30 P_2O_5 .

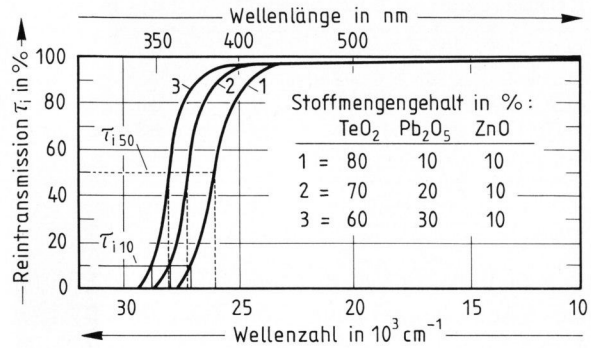


Bild 4. UV-Transmissionskante von Gläsern im System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$.

| Glas Nr. | Stoffmengengehalt in % | | | $\lambda_{\tau_{i0,1}}$ in nm | $\lambda_{\tau_{i0,5}}$ in nm | n_e | ν_e |
|----------|------------------------|------------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|---------|
| | TeO_2 | P_2O_5 | ZnO | | | | |
| 1 | 80 | 10 | 10 | 370 | 383 | 2,0480 | 20,4 |
| 2 | 70 | 20 | 10 | 357 | 366 | 1,9484 | 23,2 |
| 3 | 60 | 30 | 10 | 347 | 356 | 1,8704 | 26,1 |

Tabelle 1 enthält die eingesetzten Rohstoffe einschließlich ihrer bestimmten Verunreinigungen an Eisen.

Bild 5 zeigt eine Darstellung der $\lambda_{\tau_{i0,5}}$ -Werte in Abhängigkeit vom TeO_2 -Gehalt, wobei als Rohstoffe TeO_2 , PbO , ZnO , P_2O_5 und $\text{Ba(PO}_3)_2$ eingesetzt wurden (Tabelle 1). Generell verschiebt sich mit zunehmender Brechzahl, d. h. bei abnehmenden P_2O_5 - und zunehmenden TeO_2 -Gehalten die Durchlässigkeitskante zu längeren Wellenlängen.

Um Gläser in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ bezüglich ihrer Transmission reproduzierbar zu schmelzen, mußte den Gemengesätzen As_2O_3 bis zu Massengehalten von 5 % zuge-

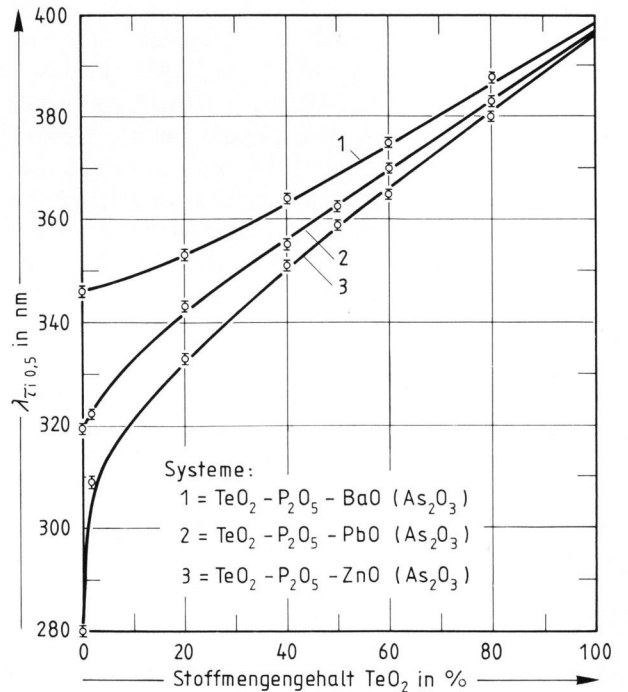


Bild 5. Abhängigkeit der Transmission von der Zusammensetzung der Gläser (Stoffmengengehalt in %) in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-Ba(PO}_3)_2$, $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$ und $\text{TeO}_2\text{-Zn(PO}_3)_2$, jeweils mit As_2O_3 -Massengehalten von 2,5 %.

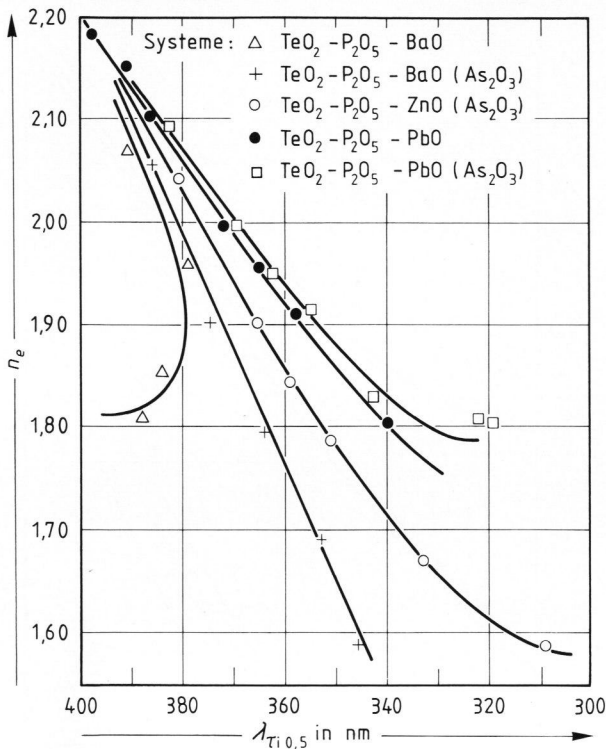


Bild 6. Abhängigkeit der Brechzahl n_e von der Transmission ($\lambda_{Ti0,5}$ -Werte) für Gläser der Systeme $TeO_2-R(PO_3)_2$ mit $R = Pb, Ba, Zn$.

setzt bzw. O_2 in die Schmelze eingeletet werden. Ohne Arsenikzusatz konnten nur in dem System $TeO_2-P_2O_5-PbO$ farblose Gläser erhalten werden, obwohl auch hier ein Zusatz von 2,5 % As_2O_3 (Massengehalt) zu einer geringfügigen Transmissionsverbesserung von etwa 4 nm führte (Bild 6).

Trägt man die $\lambda_{Ti0,5}$ -Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gläser auf der Verbindungsgeraden $R(PbO_3)_2-TeO_2$ auf, so erhält man unerwartet eine Abnahme der Durchlässigkeit bei gleicher TeO_2 -Konzentration in der Reihe der Gläser mit $ZnO-PbO-BaO$ (Bild 5). Beim Einsatz von $BaCO_3$ Optipur und P_2O_5 reinst p. a. an Stelle von $Ba(PO_3)_2$ reinst für optische Zwecke konnten die Transmissionswerte im System $TeO_2-Ba(PO_3)_2$ um etwa 4 nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben werden.

Um den Einfluß der Eisenverunreinigungen der Rohstoffe auf die UV-Transmission der Gläser abzuschätzen, wurden Eisendotierungen mit 20, 50 und 100 ppm Fe am Glas der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 60 TeO_2 , 20 P_2O_5 , 20 BaO und mit einem As_2O_3 -Massengehalt von 2,5 % vorgenommen und die Werte von $\log x_{Fe}$ (x_{Fe} = Gesamtstoffmengengehalt Fe in ppm) gegen die $\lambda_{Ti0,5}$ - und $\lambda_{Ti0,1}$ -Werte dargestellt (Bild 7). Die Gläser der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 60 TeO_2 , 20 P_2O_5 , 20 RO mit einem As_2O_3 -Massengehalt von 2,5 % wiesen mit $R = Ba$ ($Ba(PO_3)_2$ Ferak),

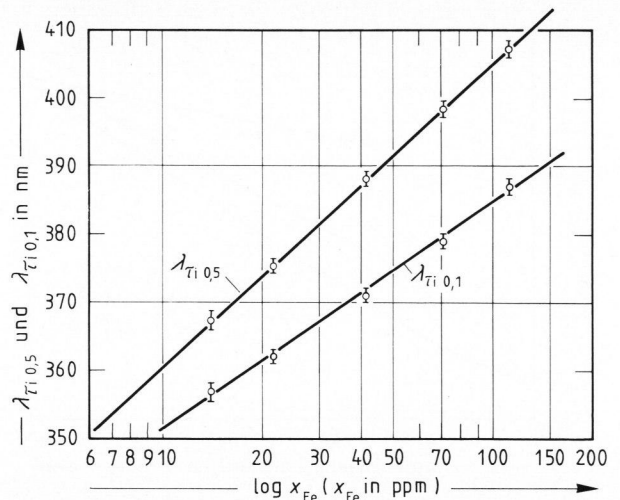


Bild 7. $\lambda_{Ti0,5}$ - und $\lambda_{Ti0,1}$ -Werte eisendotierter Gläser (mit 20, 50, 100 ppm Fe) der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 60 TeO_2 , 20 P_2O_5 , 20 BaO und mit einem As_2O_3 -Massengehalt von 2,5 % in Abhängigkeit von $\log x_{Fe}$ (x_{Fe} = Gesamtstoffmengengehalt Fe in ppm)

| Fe-Gehalt in ppm | $\lambda_{Ti0,1}$ in nm | $\lambda_{Ti0,5}$ in nm |
|------------------|-------------------------|-------------------------|
| 14,0 | 358 | 368 |
| 21,7 | 362 | 375 |
| 41,7 | 371 | 388 |
| 71,7 | 379 | 398 |
| 121,7 | 387 | 407 |

Pb, Zn mit den in Tabelle 1 angegebenen Rohstoffen eine Eisenverunreinigung von etwa 20, 10 bzw. 14 ppm Fe auf. Bei einer Senkung der Eisenverunreinigung von etwa 20 auf 10 ppm des Glases der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 60 TeO_2 , 20 P_2O_5 , 20 BaO mit einem As_2O_3 -Massengehalt von 2,5 % wird der $\lambda_{Ti0,5}$ -Wert von 375 auf 360 nm herabgesetzt. Bei gleichem Eisengehalt sollte dann in der Reihenfolge der Systeme mit $PbO-BaO-ZnO$ eine zunehmende UV-Durchlässigkeit erwartet werden.

Der Einfluß des Oxidationspotentials in der Glasschmelze auf die Transmission der Gläser ist deutlich an den $\lambda_{Ti0,1}$ - und $\lambda_{Ti0,5}$ -Werten der Tabellen 2 und 3 zu sehen. As_2O_3 - und CeO_2 -Zusätze bzw. Einleiten von Sauerstoff beseitigen die unterschiedlichen Te^0 -Metallkolloidfärbungen und führen zu einer deutlichen Transmissionsverbesserung. Bereits die Zugabe eines Massengehaltes von nur 0,5 % As_2O_3 zum Schmelzgemenge reichte in Glas Nr. 10 (Tabelle 2) aus, um ein völlig farbloses Glas herzustellen. Die Gläser im System $TeO_2-P_2O_5-Bi_2O_3(As_2O_3)$ waren stets gefärbt. Die $\lambda_{Ti0,5}$ -Werte lagen oberhalb 400 nm.

In einer Darstellung der $\lambda_{Ti0,5}$ -Werte in Abhängigkeit von der Brechzahl (Bild 7) ist deutlich zu erkennen, daß bei gleicher Reintransmission die höchsten Brechwerte mit Gläsern im System $TeO_2-P_2O_5-PbO(As_2O_3)$ erhalten werden.

5. Diskussion der Ergebnisse

In den ternären Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ mit $\text{R} = \text{Magnesium, Calcium, Barium, Zink}$ und Blei erweitern sich die Glasbildungsbereiche in dem Maße, wie die Feldstärken der Netzwerkwandler abnehmen (Bild 1). Daraus resultieren auch die fallenden Einschmelztemperaturen der Glasgemenge. Die stabilsten Gläser werden im Bereich der Metaphosphattellurdioxid-Geraden gebildet. Sie sind kristallisationsfest und zeigen eine gute chemische Beständigkeit. Sie werden bei den folgenden Betrachtungen in den Vordergrund gestellt. Auf dieser Zusammensetzungsgeraden reicht in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-R(PO}_3)_2$ mit $\text{R} = \text{Blei, Zink, Calcium}$ und Barium der Glasbildungsbereich von 0 bis 96 TeO_2 (Stoffmengengehalt in %). Ein das Metaphosphatverhältnis übersteigender P_2O_5 -Gehalt der Gläser (Bereich der Ultraphosphatzusammensetzungen) führt zu einer Abnahme der chemischen Beständigkeit. Die Gläser werden zunehmend hygroskopisch. Demgegenüber steigt die Kristallisationstendenz der Gläser, wenn der Gehalt des Metalloxids RO über das $\text{RO/P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis von 1 : 1 hinausgeht. Es zeigt sich, daß bei Schmelztemperaturen $\leq 1223 \text{ K}$ Verdampfungsprozesse von Komponenten eine untergeordnete Rolle spielen. Verdampfungsverluste an P_2O_5 - und TeO_2 -Komponenten bei einem Massengehalt $> 1 \%$ traten nur bei hochschmelzenden Gemengesätzen und im Bereich der Ultraphosphatglaszusammensetzungen auf.

Die Dichte der Gläser steigt vor allem mit zunehmendem TeO_2 -Gehalt, aber auch mit ansteigendem PbO -Gehalt an. Der Anstieg der Dichtekurven ist von der Art des Metalloxids RO abhängig. Die Dichtewerte in Bild 2 lassen sich auf einen Wert von 5,58 bis 5,62 g cm^{-3} für ein hypothetisches TeO_2 -Glas extrapolieren. Die Tendenz, daß die Dichte glasiger Stoffe in den meisten Fällen geringer als die ihrer kristallinen Verbindungen ist, trifft auch für TeO_2 zu ($\alpha\text{-TeO}_2$ hat eine Dichte von 5,78 g cm^{-3}), d. h. im Glas ist ein großes freies Volumen vorhanden.

Die Brechwerte der Gläser nehmen in den einzelnen Systemen sehr stark mit ansteigendem TeO_2 -Gehalt zu, im System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ aber auch geringfügig beim Austausch von TeO_2 gegen PbO (Bild 3 b). Die Brechzahl steigt bei gleicher Zusammensetzung in den untersuchten Systemen in der Reihe $\text{MgO} < \text{ZnO} < \text{BaO} < \text{PbO}$.

Die Transmission der Gläser und besonders die kurzwellige Kante der Transmissionskurve wird im wesentlichen durch die Grundglaszusammensetzung und die Verunreinigungen an färbenden Elementoxiden beeinflusst. Grundsätzlich wird die UV-Absorptionskante eines Glases durch eine Elektronenanregung bestimmt. Bei schweren Elementen liegt die Anregbarkeit der Bindungselektronen im relativ langwelligen Bereich. Außerdem ist die Polarisation besonders bei Elementen mit Nichtedelgaskonfigu-

ration ausgeprägt. Deshalb verschiebt sich die UV-Absorptionskante bei hochbrechenden Gläsern in den kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich, so daß die $\lambda_{\text{Ti}0,5}$ -Werte $> 400 \text{ nm}$ sind und die Gläser somit eine schwache Gelbfärbung aufweisen. Der starke Einfluß der Eisenverunreinigungen auf die UV-Transmission ist in Bild 6 an den eisendotierten Gläsern zu erkennen. Bei einer Reduzierung der Eisenverunreinigungen von 10 auf 5 ppm Fe in Gläsern im System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ könnte bei einem $\lambda_{\text{Ti}0,5}$ -Wert von 360 nm ein Brechwert von etwa $n_e = 2,0$ erreicht werden.

Die günstige Wirkung eines P_2O_5 -Zusatzes auf die Transmission von Gläsern ist allgemein bekannt. Sie beruht einerseits auf der erforderlichen hohen Elektronenanregungsenergie der P-O -Bindung und vermindert andererseits die Farbwirkung von 3d-Elementen. Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, können mit Phosphotelluritgläsern hochbrechende, transmissionsverbesserte Gläser hergestellt werden. Die von Greco [2] hergestellten Gläser vor allem in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ weisen zwar gegenüber bisher bekannten Telluritgläsern eine Transmissionsverbesserung auf, besitzen aber nach den vorliegenden Ergebnissen keine optimalen UV-Durchlässigkeiten. Derartige Gemengesätze müssen relativ hohen Schmelztemperaturen ausgesetzt werden ($T > 1223 \text{ K}$), was in der Regel bei Spuren an reduzierend wirkenden Verunreinigungen zu Reduktionserscheinungen von Te^{4+} zu Te^0 führt. Auf das für Phosphotelluritgläser sehr wichtige Redoxgleichgewicht $\text{Te}^0 \leftrightarrow \text{Te}^{4+} \leftrightarrow \text{Te}^{6+}$ und dessen Beeinflussung durch die chemische Zusammensetzung, reduzierend wirkende Verunreinigungen in den Rohstoffen (P^{3+} , C, Stickstoffbasen und Te^0) und Temperatur wurde bisher nicht eingegangen. Die in $\text{Ba(PO}_3)_2$ für optische Zwecke, einem Produkt von hohem Reinheitsgrad, enthaltenen reduzierend wirkenden Verunreinigungen führten zur Reduktion von Te^{4+} zu Te^0 ; ebenso die P^{3+} -Spuren in P_2O_5 und gaben Anlaß zu starken Störungen in der Transmission. Einmal ausgeschiedenes kolloidales Tellur läßt sich auf Grund der relativ hohen Viskosität der Erdalkali-Phosphotelluritschmelzen schwer oxidieren, so daß in dem System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ ($\text{Ba(PO}_3)_2$ -Einsatz) ohne As_2O_3 -Zusätze mit zunehmendem $\text{Ba(PO}_3)_2$ - und abnehmendem TeO_2 -Gehalt, d. h. abnehmender Brechzahl, eine Durchlässigkeitsabnahme zu verzeichnen war (Bild 6). Die höhere Viskosität der Erdalkali-Phosphotelluritgläser gegenüber Blei-Phosphotelluritgläsern erschwert eine Sauerstoffdiffusion in die Schmelze und verhindert eine weitgehende Oxidation von kolloidalem Te^0 ohne zusätzliche Oxidationsmittel. Eine deutliche Transmissionsverbesserung wird durch As_2O_3 -Zugaben mit Massengehalten von 0,5 bis 5 % oder Einleiten von O_2 in die Schmelze erreicht. Darüber hinaus wird ein Angriff von Te^0 auf das Tiegelma-

terial Gold verhindert, was gelegentlich zur Ausscheidung von metallischem Gold im Glas nach der oxidativen Zerstörung des gebildeten Goldtellurids führt [9]. Die deutlichsten Effekte der Transmissionsverbesserung durch As_2O_3 wurden in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ erzielt. Eine geringfügige Verbesserung der $\lambda_{T10,5}$ -Werte konnte auch im System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ erreicht werden (Bild 6). In Arsenitglasschmelzen liegt in oxidierender Atmosphäre (Luft) das Gleichgewicht $\text{As}^{3+} \rightleftharpoons \text{As}^{5+}$ weitestgehend auf der Seite von As^{5+} [10], das für die Oxidation von Te^0 verantwortlich sein sollte und die Oxidationswirkung von As_2O_3 -Zugaben erklären könnte.

Bild 6 zeigt deutlich, daß im System $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$ bei einer vorgegebenen Transmissionsforderung z. B. $\lambda_{T10,5} \cong 360$ nm die höchsten Brechwerte mit $n_e \approx 1,94$ mit den in Tabelle 1 verwendeten Rohstoffen erreicht werden. Mit der Zugabe eines Oxidationsmittels (As_2O_3 , O_2) ist es möglich, Gläser in den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ reproduzierbar im Goldtiegel zu erschmelzen.

Wie aus EPR-Untersuchungen von Camara u. a. [11 und 12], aus NMR-Untersuchungen an $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläsern [13], aber auch bereits aus der Kristallchemie der Tellur(IV)oxidverbindungen [14 und 15] hervorgeht, läßt sich die Koordination von Te(IV) relativ leicht beeinflussen.

Die Strukturchemie der Te(IV) oxidverbindungen wird durch die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars an Te(IV) bestimmt. Während die Te-O -Bindungswinkel relativ konstant sind, sind die Te-O -Bindungslängen starken Variationen in den verschiedenen Te(IV) oxidsalzen unterworfen. Ausgehend von $\alpha\text{-TeO}_2$, einer Raumnetzstruktur, in der die Sauerstoffkoordination des Tellurs mit 4 beschrieben werden kann, erfolgt bei der Zugabe von Metalloxiden als Netzwerkwandlern ein Abbau der Vernetzung über unterschiedliche Kettenstrukturen zur Inselstruktur der Metatellurite, d. h. die Sauerstoffkoordination wird von 4 über 3 + 1 nach 3

abgebaut. Auf Grund sterischer und kinetischer Parameter bildet TeO_2 nur bei Abkühlgeschwindigkeiten $> 10^2 \text{ K}^{-1}$ ein Glas. Glasbildung wird in den Kombinationen von TeO_2 mit Netzwerkwandlern folglich nur in den Eutektika der TeO_2 -reichen Gebiete der Phasendiagramme beobachtet.

In $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$ [16] und $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$ [17], den einzigen bisher bekannten $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Verbindungen, liegen Schichten von Te-O -Baugruppen der Koordination 4 bis 3 + 1 vor, und diese sind über stark kovalente Te-O-P -Bindungen mit den PO_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken verknüpft. Entsprechend der Kristalldaten sollte in den genannten Erdalkali-Phosphotelluritgläsern eine Verknüpfung der Phosphatbaugruppen und Tellur(IV)oxidkettenstrukturen möglich sein, in denen je nach Zusammensetzung die Phosphatketten- bzw. Tellurkettenstrukturen überwiegen. Das erklärt den weiten Glasbildungsbereich und den lückenlosen Übergang der Glasbildung zwischen den TeO_2 -reichen und -armen Gebieten.

6. Zusammenfassung

In den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}'_2\text{O}_3$ mit $\text{R} = \text{Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Blei}$ und $\text{R}' = \text{Aluminium, Wismut, Lanthan}$ wurden Gläser erschmolzen und in den Systemen mit $\text{R} = \text{Magnesium, Calcium, Barium, Zink}$ und Blei ausgedehnte Glasbildungsbereiche beobachtet. Vor allem von Gläsern auf der Zusammensetzungsgeraden $\text{TeO}_2\text{-R}(\text{PO}_3)_2$ wurden Zusammensetzung, Dichte, Lichtbrechung und Transmission bestimmt. In den Systemen $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$, $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$ und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$ können stabile hochbrechende Gläser mit verbesserter Transmission hergestellt werden. Die Transmission der Gläser wird vor allem durch geringfügige Zugaben von As_2O_3 bzw. Einleiten von Sauerstoff in die Glasschmelze erheblich verbessert.

7. Literatur

- [1] Hofmann, C.; Nordwig, W.: Anforderungen der Optikentwicklung an optische Medien. T. 1 u. 2. Feingerätetechnik **30** (1981) S. 560–563; **31** (1982) S. 33–37.
- [2] Stanworth, J. E.: Improvements in glass compositions. GB-PS 736 073 v. 31. 8. 1955.
- [3] Greco, E. J.: Glas für optische Zwecke. DE-OS 21 60 910. Kl. C 03 C. Gr. 3/16. Anm. 8. 12. 1971, Offenleg. 22. 6. 1972.
- [4] Weissenberg, G.; Meinert, N.: Optisches Glas und Verfahren zu seiner Herstellung. DE-PS 942 945. Kl. 32 b, Gr. 1. Pat. ab 11. 11. 1950, ausgeg. 9. 5. 1956. [Ref. Glastech. Ber. **29** (1956) S. P 25.]
- [5] Cheng, K. L.: Analyse von Bleitellurid mit einer besseren Genauigkeit als 0,1 %. (Orig. engl.) Anal. Chem. **33** (1961) S. 761–764.
- [6] Pribil, R.: Komplexometrie. Bd. 1. Leipzig: Dtsch. Verl. Grundstoffind. 1960.
- [7] Köster, H. M.: Die chemische Silikatanalyse. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1979. [Ref. Glastech. Ber. **53** (1980) 80R1943.]
- [8] Hegemann, F.; Thomann, H.: Spektralphotometrische Verfahren bei der Tonalalyse. Ber. Dtsch. Keram. Ges. **37** (1960) S. 127–135.
- [9] Namiki, K.; Izumitani, T.: Optisches Glas mit hohem Brechungsindex und einem großen Streuvermögen. DE-OS 19 58 111. Kl. C 03 C, Gr. 3/12. Anm. 19. 11. 1969, Offenleg. 9. 7. 1970. [Als DE-PS ref. in: Glastech. Ber. **50** (1977) 77R0098.]
- [10] Bürger, H.; Seidemann, S.; Müller, H. u. a.: Pers. Mitt.
- [11] Camara, B.; Kozhukharov, V.; Oel, H. J.: Strukturunter-

- suchung von Eisen in $\text{TeO}_2\text{-Me}_2\text{O}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$)- und $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ -Gläsern mit der Elektronenspinresonanz (ESR). Glastech. Ber. **53** (1980) S. 10–15.
- [12] Kozhukharov, V.; Oel, H. J.; Camara, B.: Structural behaviour of Fe(III) in glasses of the system $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Glastech. Ber. **54** (1981) S. 292–301.
- [13] Göring, R.; Bürger, H.; Nass, H. u. a.: ^{11}B NMR study on glasses of the system $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Phys. Status Solidi **A** Appl. Res. **68** (1981) S. K 29–K 32. [Ref. Glastech. Ber. **56** (1983) 83R0397.)
- [14] Zemann, J.: Zur Stereochemie des Te(IV) gegenüber Sauerstoff. Monatsh. Chem. **102** (1971) S. 1209–1216.
- [15] Bayer, G.: Zur Kristallchemie des Tellurs. Fortschr. Mineral. **46** (1969) S. 42–72.
- [16] Mayer, H.; Pupp, G.: Synthese und Kristallstruktur von $\text{Te}_8\text{O}_{10}(\text{PO}_4)_4$. Z. Kristallgr. **145** (1977) S. 321–333.
- [17] Mayer, H.: Die Kristallstruktur von $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{HPO}_4)$. Z. Kristallogr. **141** (1975) S. 354–362.

85R0948