

Inhalt

1	Geschichtliche Entwicklung der Glaschemie	1
1.1	Anfänge der Glasforschung	1
1.2	Geschichte des optischen Glases	3
1.2.1	Ernst Abbe und Otto Schott	3
1.2.2	Carl Zeiß und die „Zeißstiftung“	15
1.2.3	Die Entwicklung neuer optischer Gläser nach 1939	18
1.3	Geschichte des technischen Glases	22
2	Erstarrung einer Schmelze als glasiger Festkörper	26
2.1	Allgemeine Erkenntnisse über das Schmelzen und Kristallisieren	26
2.2	Markante Unterschiede im Verhalten und in den Eigenschaften glasiger und kristalliner Festkörper	29
2.3	Fixpunkte bei der glasigen Erstarrung einer Schmelze	36
2.4	Die Kühlung optischen Glases	39
3	Strukturelemente der Silicate	41
3.1	Die Bedeutung für die Glasforschung	41
3.2	Das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder als Grundbauelement der Silicate	41
3.3	Baueinheiten natürlicher kristalliner Silicate	44
4	Entwicklung der klassischen Glasstrukturtheorien	49
4.1	Die Glasstruktur nach G. Tammann	49
4.2	Glasbildung nach V.M. Goldschmidt	49
4.3	Die Netzwerktheorie nach W.J. Zachariasen und B.E. Warren	50
4.4	Weiterentwicklung der Netzwerktheorie von A. Dietzel ...	54
4.5	Weitere, die Netzwerktheorie ergänzende Strukturvorstellungen	58
4.6	Die Kristallittheorie von A. A. Lebedew	61
4.7	Weiterentwicklung der Kristallittheorie	64
4.8	Die kinetische Theorie von R.D. Uhlmann	65

5	Methodische Probleme derzeitiger und künftiger Glasstrukturforschung unter besonderer Berücksichtigung von Kernresonanzspektroskopie und Elektronenmikroskopie	68
5.1	Grundprobleme der Glasstrukturforschung	68
5.2	Zur Struktur von Flüssigkeiten und Schmelzen	70
5.3	Die Kernresonanz-(NMR-)Methode in der Glasforschung von P. J. Bray	72
5.3.1	Einleitung	72
5.3.2	Theoretische Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie ..	72
5.3.3	Dipolare Wechselwirkung	73
5.3.4	Chemische Verschiebung	75
5.3.5	Quadrupolwechselwirkung	77
5.4	Die Elektronenmikroskopie in der Glasforschung	83
5.4.1	Bedeutung der Elektronenmikroskopie für die Glasforschung	83
5.4.2	Beziehungen zwischen Licht und Elektronenmikroskopie ..	84
5.4.3	Bildentstehung und Präparationsmethoden	85
5.4.3.1	Die Direktdurchstrahlung des Präparates mit Elektronen ..	86
5.4.3.2	Das Kohleabdruckverfahren nach Bradley	89
5.4.3.3	Weiterentwicklung der experimentellen Technik zum Bradleyschen Abdruckverfahren	91
5.4.3.4	Oberflächenbehandlung des Glases vor der Anfertigung von Abdrücken	97
5.4.4	Rasterelektronenmikroskop und Elektronenstrahlmikrosonde	99
6	Mikrophasentrennungerscheinungen in Gläsern	107
6.1	Vorgeschichte der Phasentrennungsstudien an Gläsern	107
6.2	Elektronenmikroskopischer Nachweis von Entmischungerscheinungen in Gläsern	108
6.3	Theoretische Behandlung von Phasentrennungerscheinungen in Gläsern	114
6.3.1	Zur Thermodynamik der Entmischung im allgemeinen ...	114
6.3.1.1	Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen	115
6.3.1.2	Ableitung der Stabilitätsbedingungen für eine binäre Mischphase	115
6.3.1.3	Kennzeichnung der Entmischungsgebiete in binären und ternären Systemen	118
6.3.2	Zur Thermodynamik der Entmischung in Gläsern	119
6.3.3	Zur Kinetik der Entmischung in Gläsern	123
6.4	Stand der Kenntnisse über Phasentrennungerscheinungen in Gläsern auf Grund experimenteller Untersuchungen ...	127
6.4.1	Funktionswechsel der Mikrophasen	127
6.4.2	Mehrfachentmischungen in Gläsern	129

6.4.3	Hüllenbildungen um Mikrophasen	131
6.4.4	Tröpfchenagglomeration nach Sekundärentmischung	131
6.4.5	Zusammensetzung der Mikrophasen sowie Verteilung und Einbau von Schwermetallionen in entmischte Grundgläser	134
6.4.6	Mögliche Aussagen über das Entmischungsverhalten und die Mikrostruktur der Gläser	137
6.4.7	Möglichkeiten der Beeinflussung von Phasentrennungserscheinungen in Gläsern	138
7	Struktur und Eigenschaften von Gläsern aus einfachen Systemen	141
7.1	Kieselglas	141
7.2	Alkalisilicatgläser	147
7.2.1	Der Mischkalkaliefekt	151
7.3	Erdalkalisilicat- bzw. Alkali-Erdalkalisilicatgläser	153
7.4	Borat- und Borosilicatgläser	156
7.4.1	Binäre Natriumboratgläser und die Borsäureanomalie	156
7.4.1.1	Temperaturabhängigkeit der Borsäureanomalie	158
7.4.1.2	Entmischungsneigung binärer Natriumboratgläser	159
7.4.1.3	Derzeitiger Stand der Kenntnisse über die Borsäureanomalie	161
7.4.2	Borosilicatgläser	164
7.4.2.1	Das ternäre Glassystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	164
7.4.2.2	Vycor-Gläser	168
7.4.2.3	Gläser vom Pyrex-Typ	170
7.5	Hoch bleihaltige Gläser	177
7.5.1	Glasbildungstendenz von Schmelzen bleihaltiger Systeme	177
7.5.2	Phasentrennungstendenz von bleihaltigen Gläsern	181
7.5.3	Strukturbedingte Färbungen hoch bleihaltiger Silicatgläser	183
7.6	Phosphatgläser	185
7.6.1	Zur Struktur der Phosphatgläser	185
7.6.2	Phasentrennungsverhalten reiner Phosphatgläser	188
7.7	Telluritgläser	189
7.7.1	Glasbildungsbereiche in Telluritsystemen und optische Eigenschaften der Telluritgläser	189
7.7.2	Struktur der Telluritgläser	192
7.8	Berylliumfluoridgläser und ihre Modelleigenschaften	197
7.8.1	Theoretische Betrachtungen über Modellgläser	197
7.8.2	Glasbildungsbereiche in Berylliumfluorid-Modellsystemen sowie einige Eigenschaften dieser Gläser	200
7.8.3	Phasentrennungsverhalten von reinen Berylliumfluoridgläsern	204
7.9	Zirkonfluoridgläser	207
7.9.1	Glasbildung, Struktur und Eigenschaften	207
7.10	Germanatgläser	209

7.10.1	Glasbildung von GeO_2 - und Germanatschmelzen	209
7.10.2	Struktur und Eigenschaften der Germanatgläser	211
7.11	Arsenoxidhaltige Gläser	213
7.11.1	Glasbildungseigenschaften hoch arsenoxidhaltiger Schmelzen	213
7.11.2	Struktur und Eigenschaften hoch arsenoxidhaltiger Gläser	216
7.12	Antimonoxidhaltige Gläser	218
7.12.1	Glasbildungseigenschaften hoch antimonoxidhaltiger Schmelzen und einige wesentliche Eigenschaften der Gläser	218
7.12.2	Struktur hoch antimonoxidhaltiger Gläser	219
7.13	Bismutoxidhaltige Gläser	219
7.14	Begrenzte Glasbildung in speziellen Schmelzsystemen von ausschließlich wissenschaftlichem Interesse	220
7.14.1	Titanatgläser	221
7.14.2	Vanadatgläser	222
7.14.3	Nitratgläser	223
7.14.4	Carbonatgläser und Gläser auf ZnCl_2 -Basis	225
7.15	Metallische Gläser	226
7.16	Glasartiger Kohlenstoff	228
7.17	Die Sol-Gel-Methode zur Herstellung von Gläsern und glasig-kristallinen Produkten	229
7.17.1	Einleitung	229
7.17.2	Das Alkoxid-Sol-Gel-Verfahren	229
7.17.3	Das Silica-Hydrosolverfahren	231
7.17.4	Das Ormosil-Verfahren	232
7.17.5	Bedeutung und Anwendung der Gelgläser	232
8	Neue optische Hochleistungsgläser	234
8.1	Theoretische Grundlagen zum Dispersionsverhalten der Gläser	234
8.2	Änderung der Dispersion durch Einbau zusätzlicher Absorptionszentren	238
8.3	Optische Gläser mit anomalen Teildispersionen	238
8.4	Athermale optische Gläser	243
8.5	Anforderungen an Rohstoffe für die Produktion optischer Gläser	249
9	Struktur und Eigenschaften von Farbgläsern	251
9.1	Allgemeine Betrachtungen zur Lichtabsorption bzw. zur Lichtdurchlässigkeit von Gläsern	251
9.2	Lichtabsorption von farblosen Grundgläsern	253
9.3	Ionengefärbte Gläser	255
9.3.1	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases vom Grundglasbildner (Netzwerkbildner)	256

9.3.2	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases von den das Chromophor-Zentralatom kontrapolarisierenden Ionenpartnern (Netzwerkwandler) ..	257
9.3.3	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases von der Wertigkeitsstufe des Chromophors	259
9.3.4	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases von der Koordinationszahl des Chromophors	260
9.3.4.1	Koordinationswechsel eines Chromophorkations im Glase auf Grund einer Konzentrationsänderung des Chromophors (bei gleicher Wertigkeit)	260
9.3.4.2	Koordinationswechsel eines Chromophorkations infolge Konzentrationsänderung der Netzwerkwandler	260
9.3.4.3	Koordinationswechsel eines Chromophorkations infolge Änderung des Netzwerkbildners	261
9.3.5	Probleme der Erforschung ionengefärbter Gläser	261
9.3.6	Die wichtigsten Chromophore für die Produktion ionengefärbter Gläser sowie ausgewählte typische Transmissionskurven dieser Gläser	262
9.4	Anlauffarbgläser	266
9.4.1	Zusammensetzung, Herstellung und Absorptionsverhalten der Anlauffarbgläser	266
9.4.2	Bedeutung der Grundglasstruktur für den Farbbildungsmechanismus in Anlaufgläsern	269
9.4.3	Zum Farbbildungsmechanismus in Anlauffarbgläsern	274
9.4.4	Anlauffarbglasähnliche Gläser mit anderen Chromophoren	279
9.5	Durch Metallkolloide gefärbte Gläser (Rubingläser)	281
9.5.1	Zusammensetzung, Herstellung und Absorptionsverhalten der Rubingläser	281
9.5.2	Zum Struktur- und Farbbildungsmechanismus in echten Rubingläsern	282
9.5.3	Die „Silberbeize“ als ein Verfahren zur Erzeugung einer Silberkolloidfärbung in der Glasoberfläche	284
9.6	IR-absorbierende Gläser (Wärmeschutzgläser)	286
9.6.1	Anwendung der Wärmeschutzgläser sowie Absorptionsverhalten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen enthaltender Gläser	286
9.6.2	Entwicklung und Weiterentwicklung der Wärmeschutzgläser sowie ihre Herstellung und ihre Eigenschaften	287
9.7	IR-durchlässige Gläser	290
9.7.1	Zur Infrarotdurchlässigkeit von Festkörpern	290
9.7.2	IR-Durchlässigkeit von Germanat, Tellurit- und Aluminatgläsern	294
9.7.3	IR-durchlässige Chalkogenidgläser	295
9.7.3.1	Arsensulfidglas	296

9.7.3.2	Binäre und polynäre Chalkogenidglassysteme	297
9.8	Trübgläser	299
9.8.1	Mögliche Trübungsmechanismen in Gläsern	299
9.8.2	Zur Geschichte und Einteilung der Trübgläser	303
9.8.3	Phosphatgetrübte Gläser	304
9.8.4	Fluorotrübte Gläser	310
9.8.5	Trübgläser auf der Basis von SnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , ZnO u. a. Verbindungen	312
9.8.6	Lichtstreuung und Farbe mikrodisperser Zweiphasengläser	313
10	Kristallisation in Gläsern	319
10.1	Allgemeines zur Kristallisation der Gläser	319
10.2	Theoretische Grundlagen der Keimbildung und des Kristallwachstums	321
10.2.1	Homogene Keimbildung	321
10.2.2	Heterogene Keimbildung	323
10.2.3	Kristallwachstum	324
10.3	Die Kristallisation als Glasfehler	328
10.4	Die gesteuerte Kristallisation	332
10.4.1	Grundlagen der gesteuerten Kristallisation	332
10.4.2	Pionier-Glaskeramikentwicklungen der Corning-Glaswerke	336
10.4.2.1	Glaskeramiken mit minimalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten	336
10.4.2.1.1	Zusammensetzung, Herstellung und Verwendung	336
10.4.2.1.2	Struktur und Eigenschaften	338
10.4.2.2	Maschinell bearbeitbare Glaskeramiken	343
10.4.2.2.1	Allgemeines sowie Zusammensetzung und Herstellung	343
10.4.2.3	Entwicklung neuer glimmerhaltiger Glaskeramiken	345
10.4.2.4	Kettensilicat-Glaskeramiken	345
10.4.2.5	Festigkeitssteigerung eines Spezialglases nach dem „Chemcor-Verfahren“	346
10.4.3	Grundlagenuntersuchungen als Basis für Glaskeramikentwicklungen am Otto-Schott-Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena	348
10.4.3.1	Keimbildungs- und Kristallisationskinetik eines Grundglases aus dem System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	349
10.4.3.2	Einfachdotierung des Grundglases mit 11,2 Mol-% Fluoridionen	351
10.4.3.3	Einfachdotierung des Grundglases mit 10 Mol-% NiO führt zu einer Spinell-haltigen Glaskeramik hoher mechanischer Festigkeit	351
10.4.3.4	Einfachdotierung des Grundglases mit 2–10 Mol-% $\text{TiO}_2(\text{Ti}_2\text{O}_3)$ führt gleichfalls zu mechanisch hoch festen Glaskeramiken	356

10.4.3.5	Doppeldotierung des Grundglases mit 11,2 Mol-% F und 5,2 Mol-% Na ₂ O führt zu maschinell bearbeitbaren Glaskeramiken	360
10.4.3.6	Ferrimagnetische Glaskeramiken	371
10.4.4	Zur Entwicklung von Bioglaskeramiken für die Medizin ..	376
10.4.4.1	Einleitung	376
10.4.4.2	Entwicklung von Bioglaskeramiken, derzeitiger Stand, Anforderungen und Zielstellungen	377
10.4.4.3	Entwicklung von biokompatiblen und zugleich maschinell bearbeitbaren Glaskeramiken	379
10.4.4.4	Entwicklung von bioaktiven Glaskeramiken	382
10.5	Bioaktive, piezoelektrische, kieselsäurefreie Phosphatglaskeramik	392
11	Mechanische Festigkeit des Glases	411
11.1	Die theoretische Festigkeit des Glases	411
11.2	Die effektive Festigkeit des Glases sowie Versuche ihrer theoretischen und praktischen Begründung	412
11.2.1	Theoretische Vorstellungen über die Glasfestigkeit	412
11.2.2	Experimentelle Untersuchungen zur Glasfestigkeit	414
11.2.2.1	Nachweis der Griffithschen Taschen	414
11.2.2.2	Glasfestigkeit nach Ausschaltung grober Oberflächenfehler	416
11.2.2.3	Ermüdungserscheinungen, bedingt durch chemische Reaktionen an der Glasoberfläche	417
11.2.2.4	Alterung des Glases	418
11.2.3	Zur Glasfaser-Festigkeit	418
11.3	Methoden zur Erhöhung der Glasfestigkeit in der Praxis ..	419
12	Wechselwirkung zwischen unterschiedlich energiereicher Strahlung und Glas	423
12.1	Allgemeines zur Strahlenbeeinflussung von Glas	423
12.2	Photosensible Gläser auf der Basis sich bildender Metallkolloide	424
12.3	Photosensible Gläser auf der Basis von partiell kristallisierenden Lithium- und Bariumsilikatgläsern	425
12.3.1	Zusammensetzung und Herstellung	425
12.3.2	Struktur und Eigenschaften sowie ablaufende Mikroprozesse	426
12.3.3	Spezielle Eigenschaften und Anwendungen – „Fotoform“ und „Fotoceram“ –	428
12.4	Dosimetergläser	430
12.5	Photochromatische Systeme und Gläser	432
12.5.1	Anforderungen an photochromatische Systeme	432
12.5.2	Kombinationen von photochromen organischen Verbindungen und Glas	432

12.5.3	Anorganische photochromatische Gläser	434
12.5.3.1	Entwicklung und Anwendung photochromatischer Gläser ..	434
12.5.3.2	Mit Seltenen Erden aktivierte photochromatische Gläser ..	435
12.5.3.3	Mit Silberhalogeniden dotierte photochromatische Borosilicatgläser	437
12.5.3.4	Mit Silbermolybdat und Silberwolframat dotierte photochromatische Borosilicatgläser	444
12.5.3.5	Mit Kupfer- oder Cadmiumhalogeniden dotierte photochromatische Borosilicatgläser	445
12.6	Lasergläser	446
12.6.1	Einleitung	446
12.6.2	Lichtabsorption und Lichtemission im Festkörper	446
12.6.3	Der Festkörperlaser	448
12.6.3.1	Laserprinzip – Resonator – Optisches Pumpen	448
12.6.3.2	Arbeitsweise von Lasern	450
12.6.3.3	Eigenschaften eines Festkörper-Lasermaterials	450
12.6.4	Effizienzsteigerung durch Sensibilisierung	453
12.6.5	Anwendungen von Lasern	455
12.7	Strahlenschutzgläser und strahlenresistente Gläser	456
12.8	Transmissionsänderungen von Farbgläsern unter der Einwirkung von γ -Strahlen	459
12.9	Solarisationserscheinungen	461
13	Beschreibung physikalischer Zusammenhänge von Glaseigenschaften	464
13.1	Vorbemerkungen	464
13.2	Lichtbrechung, Dispersion und Abbesche Zahl	465
13.3	Dichte	467
13.4	Molrefraktion	468
13.5	Wärmedehnung	470
13.6	Viskosität	472
13.7	Spannungen	476
13.8	Oberflächenspannung	481
13.9	Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme	484
13.10	Elektrische Leitfähigkeit	485
	Tabelle zur Umrechnung SI-fremder Einheiten in SI-Einheiten	488
	Literatur- und Quellenverzeichnis	490
	Sachverzeichnis	513