

# Inhaltsverzeichnis

Tabelle zur Umrechnung nichtkohärenter Einheiten in SI-Einheiten . . . . .	14
<b>1. Geschichtliche Entwicklung der Glaschemie . . . . .</b>	<b>19</b>
1.1. Anfänge der Glasforschung . . . . .	19
1.2. Geschichte des optischen Glases . . . . .	21
1.3. Geschichte des technischen Glases . . . . .	36
<b>2. Erstarrung einer Schmelze als glasiger Festkörper . . . . .</b>	<b>40</b>
2.1. Allgemeine Erkenntnisse über das Schmelzen und Kristallisieren . . . . .	40
2.2. Markante Unterschiede im Verhalten und in den Eigenschaften glasiger und kristalliner Festkörper . . . . .	43
2.3. Fixpunkte bei der glasigen Erstarrung einer Schmelze . . . . .	50
<b>3. Strukturelemente der Silicate . . . . .</b>	<b>53</b>
3.1. Die Bedeutung für die Glasforschung . . . . .	53
3.2. Das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder als Grundbauelement der Silicate . . . . .	53
3.3. Baueinheiten natürlicher kristalliner Silicate . . . . .	56
<b>4. Entwicklung der klassischen Glasstrukturtheorien . . . . .</b>	<b>61</b>
4.1. Die Glasstruktur nach G. TAMMANN . . . . .	61
4.2. Glasbildung nach V. M. GOLDSCHMIDT . . . . .	61
4.3. Die Netzwerktheorie nach W. J. ZACHARIASEN und B. E. WARREN . . . . .	62
4.4. Weiterentwicklung der Netzwerktheorie von A. DIETZEL . . . . .	66
4.5. Weitere, die Netzwerktheorie ergänzende Strukturvorstellungen . . . . .	70
4.6. Die Kristallittheorie von A. A. LEBEDEV . . . . .	72
4.7. Weiterentwicklung der Kristallittheorie . . . . .	75

<b>5.</b>	<b>Methodische Probleme derzeitiger und künftiger Glasstrukturforschung unter besonderer Berücksichtigung von Kernresonanzspektroskopie und Elektronenmikroskopie</b> . . . . .	77
5.1.	Grundprobleme der Glasstrukturforschung . . . . .	77
5.2.	Zur Struktur von Flüssigkeiten und Schmelzen . . . . .	79
5.3.	Die Kernresonanz-(NMR)-Methode in der Glasforschung von P. J. BRAY . . . . .	81
5.3.1.	Einleitung . . . . .	81
5.3.2.	Theoretische Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie . . . . .	81
5.3.3.	Dipolare Wechselwirkung . . . . .	82
5.3.4.	Chemische Verschiebung . . . . .	83
5.3.5.	Quadrupolwechselwirkung . . . . .	86
5.4.	Die Elektronenmikroskopie in der Glasforschung . . . . .	91
5.4.1.	Bedeutung der Elektronenmikroskopie für die Glasstrukturforschung . . . . .	91
5.4.2.	Beziehungen zwischen Licht- und Elektronenmikroskopie . . . . .	92
5.4.3.	Bildentstehung und Präparationsmethoden . . . . .	94
5.4.4.	Rasterelektronenmikroskop und Elektronenstrahlmikrosonde . . . . .	99
<b>6.</b>	<b>Mikrophasentrennungerscheinungen in Gläsern</b> . . . . .	103
6.1.	Vorgeschichte der Phasentrennungsstudien an Gläsern . . . . .	103
6.2.	Elektronenmikroskopischer Nachweis von Entmischungerscheinungen in Gläsern . . . . .	104
6.3.	Theoretische Behandlung von Phasentrennungerscheinungen in Gläsern . . . . .	110
6.3.1.	Zur Thermodynamik der Entmischung im Allgemeinen . . . . .	110
6.3.1.1.	Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen . . . . .	111
6.3.1.2.	Ableitung der Stabilitätsbedingungen für eine binäre Mischphase . . . . .	111
6.3.1.3.	Kennzeichnung der Entmischungsgebiete in binären und ternären Systemen . . . . .	114
6.3.2.	Zur Thermodynamik der Entmischung in Gläsern . . . . .	115
6.3.3.	Zur Kinetik der Entmischung in Gläsern . . . . .	119
6.4.	Stand der Kenntnisse über Phasentrennungerscheinungen in Gläsern auf Grund experimenteller Untersuchungen . . . . .	122
6.4.1.	Funktionswechsel der Mikrophasen . . . . .	122
6.4.2.	Mehrfachentmischungen in Gläsern . . . . .	123
6.4.3.	Hüllenbildungen um Mikrophasen . . . . .	127
6.4.4.	Zusammensetzung der Mikrophasen sowie Verteilung und Einbau von Schwermetallionen in entmischte Grundgläser . . . . .	129
6.4.5.	Mögliche Aussagen über das Entmischungsverhalten und die Mikrostruktur der Gläser . . . . .	131
6.4.6.	Möglichkeiten der Beeinflussung von Phasentrennungerscheinungen in Gläsern . . . . .	132

<b>7.</b>	<b>Struktur und Eigenschaften klarer Gläser</b>	<b>136</b>
7.1.	Alkalisilicatgläser	136
7.2.	Erdalkalisilicat- bzw. Alkali-Erdalkalisilicatgläser	140
7.3.	Borat- und Borosilicatgläser	142
7.3.1.	Binäre Natriumboratgläser und die Borsäureanomalie	143
7.3.1.1.	Temperaturabhängigkeit der Borsäureanomalie	144
7.3.1.2.	Entmischungsneigung binärer Natriumboratgläser	145
7.3.1.3.	Derzeitiger Stand der Kenntnisse über die Borsäureanomalie	147
7.3.2.	Borosilicatgläser	151
7.3.2.1.	Das ternäre Glassystem $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	151
7.3.2.2.	Vycor-Gläser	156
7.3.2.3.	Gläser von Pyrex-Typ	158
7.4.	Hoch bleihaltige Gläser	165
7.4.1.	Glasbildungstendenz von Schmelzen bleihaltiger Systeme	165
7.4.2.	Phasentrennungstendenz von bleihaltigen Gläsern	169
7.4.3.	Strukturbedingte Färbungen hoch bleihaltiger Silicatgläser	171
7.5.	Phosphatgläser	173
7.5.1.	Zur Struktur der Phosphatgläser	173
7.5.2.	Phasentrennungsverhalten reiner Phosphatgläser	176
7.6.	Telluritgläser	176
7.6.1.	Glasbildungsbereiche in Telluritsystemen und optische Eigenschaften der Telluritgläser	177
7.6.2.	Struktur der Telluritgläser	183
7.7.	Berylliumfluoridgläser und ihre Modelleigenschaften	185
7.7.1.	Theoretische Betrachtungen über Modellgläser	185
7.7.2.	Glasbildungsbereiche in Berylliumfluorid-Modellsystemen sowie einige Eigenschaften dieser Gläser	188
7.7.3.	Phasentrennungsverhalten von reinen Berylliumfluoridgläsern	193
7.8.	Germanatgläser	195
7.8.1.	Glasbildung von $\text{GeO}_2$ - und Germanatschmelzen	195
7.8.2.	Struktur und Eigenschaften der Germanatgläser	196
7.9.	Arsenoxidhaltige Gläser	198
7.9.1.	Glasbildungseigenschaften hoch arsenoxidhaltiger Schmelzen	198
7.9.2.	Struktur und Eigenschaften hoch arsenoxidhaltiger Gläser	201
7.10.	Antimonoxidhaltige Gläser	203
7.10.1.	Glasbildungseigenschaften hoch antimonoxidhaltiger Schmelzen und einige wesentliche Eigenschaften der Gläser	203
7.10.2.	Struktur hoch antimonoxidhaltiger Gläser	204

7.11.	Wismutoxidhaltige Gläser . . . . .	205
7.12.	Begrenzte Glasbildung in speziellen Schmelzsystemen von ausschließlich wissenschaftlichem Interesse . . . . .	205
7.12.1.	Titanatgläser . . . . .	206
7.12.2.	Vanadatgläser . . . . .	207
7.12.3.	Nitratgläser . . . . .	208
7.12.4.	Carbonatgläser und Gläser auf $ZnCl_2$ -Basis . . . . .	210
<b>8.</b>	<b>Struktur und Eigenschaften von Farbgläsern . . . . .</b>	<b>211</b>
8.1.	Allgemeine Betrachtungen zur Lichtabsorption bzw. zur Lichtdurchlässigkeit von Gläsern . . . . .	211
8.2.	Lichtabsorption von farblosen Grundgläsern . . . . .	212
8.3.	Ionengefärbte Gläser . . . . .	215
8.3.1.	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases vom Grundglasbildner (Netzwerkbildner) . . . . .	216
8.3.2.	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases von den das Chromophor-Zentralatom kontrapolarisierenden Ionenpartnern (Netzwerk wandler) . . . . .	217
8.3.3.	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases von der Wertigkeitsstufe des Chromophors . . . . .	218
8.3.4.	Abhängigkeit der Absorption eines ionengefärbten Glases von der Koordinationszahl des Chromophors . . . . .	219
8.3.4.1.	Koordinationswechsel eines Chromophorkations im Glase auf Grund einer Konzentrationsänderung des Chromophors (bei gleicher Wertigkeit) . . . . .	219
8.3.4.2.	Koordinationswechsel eines Chromophorkations infolge Konzentrationsänderung der Netzwerk wandler . . . . .	220
8.3.4.3.	Koordinationswechsel eines Chromophorkations infolge Änderung des Netzwerkbildners . . . . .	220
8.3.5.	Probleme der Erforschung ionengefärbter Gläser . . . . .	221
8.3.6.	Die wichtigsten Chromophore für die Produktion ionengefärbter Gläser sowie ausgewählte typische Transmissionskurven dieser Gläser . . . . .	222
8.4.	Anlauffarbgeläser . . . . .	226
8.4.1.	Zusammensetzung, Herstellung und Absorptionsverhalten der Anlauffarbgeläser . . . . .	226
8.4.2.	Bedeutung der Grundglasstruktur für den Farbbildungsmechanismus in Anlauffgeläsern . . . . .	229
8.4.3.	Zum Farbbildungsmechanismus in Anlauffarbgeläsern . . . . .	235
8.4.4.	Anlauffarbgeläserähnliche Gläser mit anderen Chromophoren . . . . .	239
8.5.	Durch Metallkolloide gefärbte Gläser (Rubingeläser) . . . . .	241
8.5.1.	Zusammensetzung, Herstellung und Absorptionsverhalten der Rubin geläser . . . . .	241

8.5.2.	Zum Struktur- und zum Farbbildungsmechanismus in echten Rubin- gläsern . . . . .	242
8.5.3.	Die »Silberbeize« als ein Verfahren zur Erzeugung einer Silberkolloid- färbung in der Glasoberfläche . . . . .	244
8.6.	IR-absorbierende Gläser (Wärmeschutzgläser) . . . . .	246
8.6.1.	Anwendung der Wärmeschutzgläser sowie Absorptionsverhalten $\text{Fe}^{2+}$ - und $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen enthaltender Gläser . . . . .	246
8.6.2.	Entwicklung und Weiterentwicklung der Wärmeschutzgläser sowie ihre Herstellung und ihre Eigenschaften . . . . .	247
8.7.	IR-durchlässige Gläser . . . . .	250
8.7.1.	Zur Infrarotdurchlässigkeit von Festkörpern . . . . .	250
8.7.2.	IR-Durchlässigkeit von Germanat-, Tellurit- und Aluminatgläsern . . . . .	254
8.7.3.	IR-durchlässige Chalkogenidgläser . . . . .	255
8.7.3.1.	Arsensulfidglas . . . . .	256
8.7.3.2.	Binäre und polynäre Chalkogenidglassysteme . . . . .	257
8.8.	Trübgeläser . . . . .	266
8.8.1.	Mögliche Trübungsmechanismen in Gläsern . . . . .	266
8.8.2.	Zur Geschichte und Einteilung der Trübgeläser . . . . .	269
8.8.3.	Phosphatgetrübte Gläser . . . . .	271
8.8.4.	Fluorotrübte Gläser . . . . .	277
8.8.5.	Trübgeläser auf der Basis von $\text{SnO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{ZnO}$ u. a. Verbindungen . . . . .	280
8.8.6.	Lichtstreuung und Farbe mikrodispenser Zweiphasengläser . . . . .	281
<b>9.</b>	<b>Kristallisation der Gläser . . . . .</b>	<b>287</b>
9.1.	Allgemeines zur Kristallisation in Gläsern . . . . .	287
9.2.	Theoretische Grundlagen der Keimbildung und des Kristallwachstums . . . . .	289
9.2.1.	Homogene Keimbildung . . . . .	289
9.2.2.	Heterogene Keimbildung . . . . .	290
9.2.3.	Kristallwachstum . . . . .	291
9.3.	Die Kristallisation als Glasfehler . . . . .	295
9.4.	Die gesteuerte Kristallisation . . . . .	298
9.4.1.	Grundlagen der gesteuerten Kristallisation . . . . .	298
9.4.2.	Glaskeramiken mit minimalen thermischen Ausdehnungskoeffizienten	302
9.4.2.1.	Zusammensetzung, Herstellung und Verwendung . . . . .	302
9.4.2.2.	Struktur und Eigenschaften . . . . .	304
9.4.3.	Maschinell bearbeitbare Glaskeramiken . . . . .	310
9.4.3.1.	Allgemeines sowie Zusammensetzung und Herstellung . . . . .	310
9.4.3.2.	Struktur und Eigenschaften . . . . .	312
9.4.3.3.	Entwicklung neuer glimmerhaltiger Glaskeramiken . . . . .	321
9.4.4.	Glaskeramiken hoher mechanischer Festigkeit . . . . .	322

9.4.4.1.	Festigkeitssteigerung eines Spezialglases nach dem »Chemcor-Verfahren« . . . . .	322
9.4.4.2.	Spinellhaltige Glaskeramiken hoher mechanischer Festigkeit . . . . .	325
9.4.4.3.	Ti <sup>3+</sup> -Ionen enthaltende hochfeste Glaskeramiken . . . . .	327
9.4.5.	Sinterglaskeramiken . . . . .	329
9.4.6.	Sonderglaskeramiken . . . . .	331
<b>10.</b>	<b>Zur mechanischen Festigkeit des Glases . . . . .</b>	<b>332</b>
10.1.	Die theoretische Festigkeit des Glases . . . . .	332
10.2.	Die effektive Festigkeit des Glases sowie Versuche ihrer theoretischen und praktischen Begründung . . . . .	333
10.2.1.	Theoretische Vorstellungen über die Glasfestigkeit . . . . .	333
10.2.2.	Experimentelle Untersuchungen zur Glasfestigkeit . . . . .	335
10.2.2.1.	Nachweis der GRIFFITHSchen Taschen . . . . .	335
10.2.2.2.	Glasfestigkeit nach Ausschaltung grober Oberflächenfehler . . . . .	337
10.2.2.3.	Ermüdungserscheinungen bedingt durch chemische Reaktionen an der Glasoberfläche . . . . .	338
10.2.2.4.	Alterung des Glases . . . . .	338
10.2.3.	Zur Glasfaser-Festigkeit . . . . .	339
10.3.	Methoden zur Erhöhung der Glasfestigkeit in der Praxis . . . . .	340
<b>11.</b>	<b>Wechselwirkung zwischen unterschiedlich energiereicher Strahlung und Glas . . . . .</b>	<b>343</b>
11.1.	Allgemeines zur Strahlenbeeinflussung von Glas . . . . .	343
11.2.	Photosensible Gläser auf der Basis sich bildender Metallkolloide . . . . .	344
11.3.	Photosensible Gläser auf der Basis von partiell kristallisierenden Lithium- und Bariumsilicatgläsern . . . . .	345
11.3.1.	Zusammensetzung und Herstellung . . . . .	345
11.3.2.	Struktur und Eigenschaften sowie ablaufende Mikroprozesse . . . . .	346
11.3.3.	Spezielle Eigenschaften und Anwendungen – »Fotoform« und »Foto-ceram« – . . . . .	348
11.4.	Dosimetergläser . . . . .	349
11.5.	Photochromatische Systeme und Gläser . . . . .	351
11.5.1.	Anforderungen an photochromatische Systeme . . . . .	351
11.5.2.	Kombinationen von photochromen organischen Verbindungen und Glas . . . . .	352
11.5.3.	Anorganische photochromatische Gläser . . . . .	354
11.5.3.1.	Entwicklung und Anwendung photochromatischer Gläser . . . . .	354
11.5.3.2.	Mit Seltenen Erden aktivierte photochromatische Gläser . . . . .	355
11.5.3.3.	Mit Silberhalogeniden dotierte photochromatische Borosilicatgläser . . . . .	357
11.5.3.4.	Mit Silbermolybdat und Silberwolframat dotierte photochromatische Borosilicatgläser . . . . .	361

11.5.3.5. Mit Kupfer- oder Cadmiumhalogeniden dotierte photochromatische Borosilicatgläser . . . . .	361
11.6. Strahlenschutzgläser und strahlenresistente Gläser . . . . .	362
11.7. Transmissionsänderungen von Farbgläsern unter der Einwirkung von $\gamma$ -Strahlen . . . . .	364
11.8. Solarisationserscheinungen . . . . .	367
<b>12. Beschreibung physikalischer Zusammenhänge von Glaseigenschaften . . . . .</b>	<b>369</b>
12.1. Vorbemerkungen . . . . .	369
12.2. Lichtbrechung, Dispersion und Abbesche Zahl . . . . .	370
12.3. Dichte . . . . .	372
12.4. Molrefraktion . . . . .	373
12.5. Wärmedehnung . . . . .	375
12.6. Viskosität . . . . .	376
12.7. Spannungen . . . . .	380
12.8. Oberflächenspannung . . . . .	385
12.9. Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme . . . . .	388
12.10. Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	389
Literaturverzeichnis . . . . .	391
Sachwörterverzeichnis . . . . .	409