

## Kurzbeitrag

DK 541.123.3:546.882:546.32:546.289  
666.113.882'32'289:539.213.1

Glasbildung im System  $K_2O-GeO_2-Nb_2O_5$ 

Von JOSEF LIEBERTZ, Aachen\*)

(Mitteilung aus dem Laboratorium Aachen der Philips  
Zentrallaboratorium GmbH)

(Eingegangen am 27. August 1969)

Die Glasbildung im System  $K_2O-GeO_2-Nb_2O_5$  ist bisher nicht untersucht worden; bekannt ist nur das Verhalten der binären Seite  $K_2O-GeO_2$  [1 bis 4].

Um den glasigen Bereich des ternären Systems abzugrenzen, wurden Gemenge von  $K_2CO_3$ ,  $GeO_2$  und  $Nb_2O_5$  (Gesamtmasse etwa 3 g) in einem kleinen Platintiegel über

\*) Jetzt Martinswerk GmbH, Bergheim/Erft.

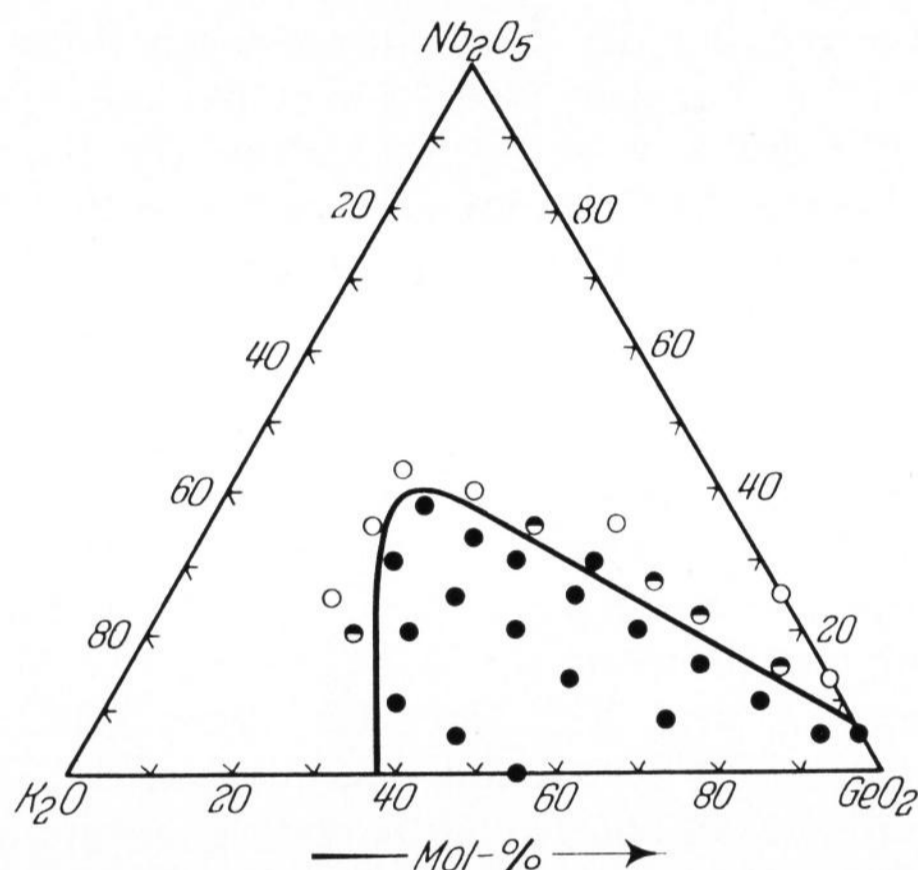


Bild 1. Glasbildung im System  $K_2O-GeO_2-Nb_2O_5$ .

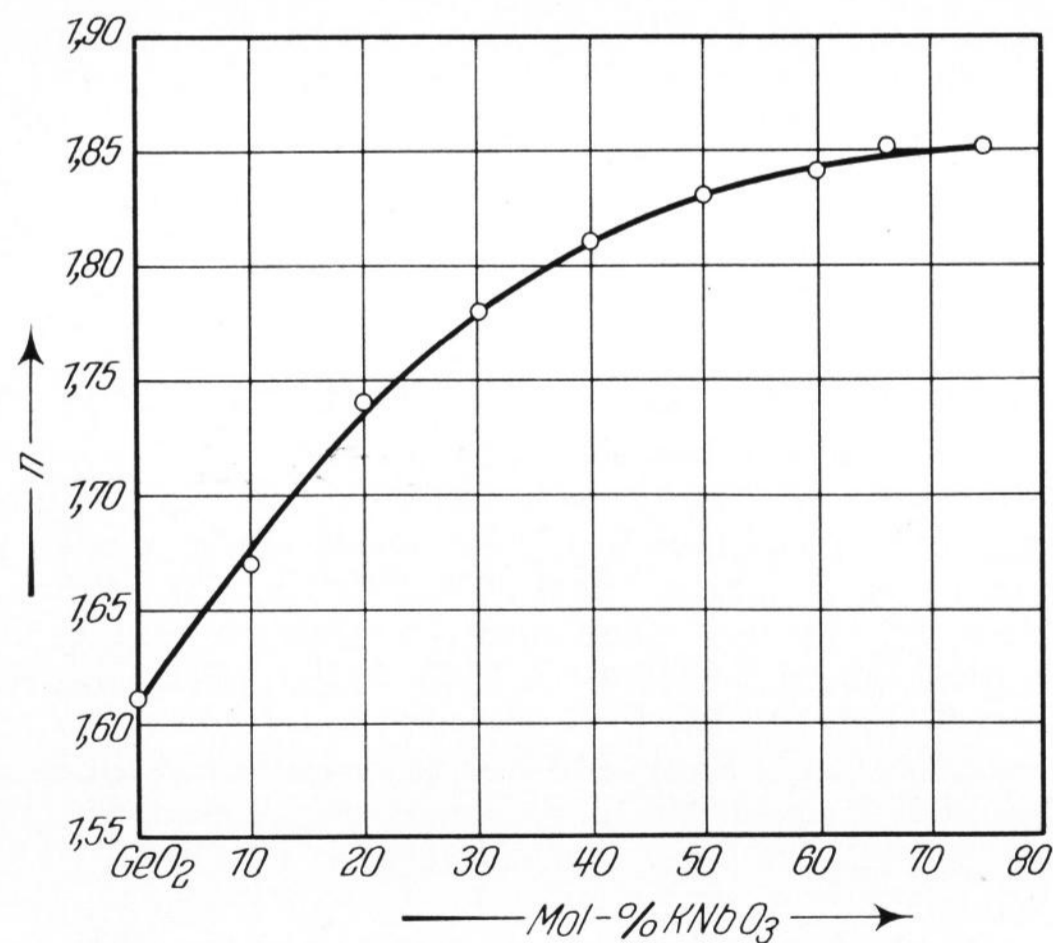


Bild 2. Brechungsindex von  $GeO_2-KNbO_3$ -Gläsern.

einem Gasbrenner oder in einem elektrischen Ofen aufgeschmolzen und dann an Luft abgeschreckt. Die so gewonnenen Proben wurden unter dem Polarisationsmikroskop auf ihren Glasgehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Bild 1 zusammenfassend dargestellt.

Wie Bild 1 zeigt, existiert in dem Teildreieck  $K_2O-GeO_2-KNbO_3$ , ausgehend von der  $GeO_2$ -Ecke, ein weites Glasgebiet. Es reicht auf der binären Seite  $GeO_2-K_2O$  in guter Übereinstimmung mit IMAOKA [2] von 0 bis etwa 62 Mol-%  $K_2O$ , auf dem Schnitt  $GeO_2-KNbO_3$  sogar bis 75 Mol-%  $KNbO_3$ . Die Linie  $GeO_2-KNbO_3$  wird nur geringfügig zu höheren  $Nb_2O_5$ -Gehalten überschritten. Eine analoge Grenze ( $GeO_2-KAlO_2$ ) fanden MURTHY und SCROGGIE [5] im System  $K_2O-GeO_2-Al_2O_3$  und erklären sie durch einen Wechsel der Koordination des Aluminium von tetraedrisch auf der  $K_2O$ -Seite (Glasbereich) zu oktaedrisch auf der  $Al_2O_3$ -Seite. Diese Deutung kann jedoch nicht auf das hier untersuchte System übertragen werden, da nach aller Erfahrung Niob stets von 6 Sauerstoffionen umgeben ist.

Im vorliegenden Fall ist Niob trotz der Koordinationszahl 6 neben Germanium als Netzwurkbildner anzusehen. Dafür spricht schon, daß das  $KNbO_3$ -Gitter (verzerrter Perowskit-Typ) selbst aus nur über Ecken verknüpften  $NbO_6$ -Oktaedern aufgebaut ist. Vom isotypen  $BaTiO_3$  kennt man glasige Erstarrung [1, 6], wobei das dem Niob strukturell sehr ähnliche Titan die Rolle des Netzwurkbildners spielt.

Von den Proben mit Zusammensetzungen auf dem Schnitt  $GeO_2-KNbO_3$  wurden die Brechungsindizes nach der Einbettungsmethode und die Dichten pyknometrisch bestimmt. Der Brechungsindex (Bild 2) nimmt mit dem  $KNbO_3$ -Gehalt dauernd zu, während die Dichte (Bild 3) ein Maximum bei etwa 30 Mol-%  $KNbO_3$  durchläuft. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei den binären Kaliumgermanatgläsern beide Werte Maxima bei etwa 10 Mol-%  $K_2O$  zeigen [3], die auf die partielle Bildung von  $GeO_6$ -Komplexen zurückgeführt werden. In den  $GeO_2-KNbO_3$ -Gläsern sind solche Komplexe aber wegen der vorhandenen  $NbO_6$ -Oktaeder kaum zu erwarten.

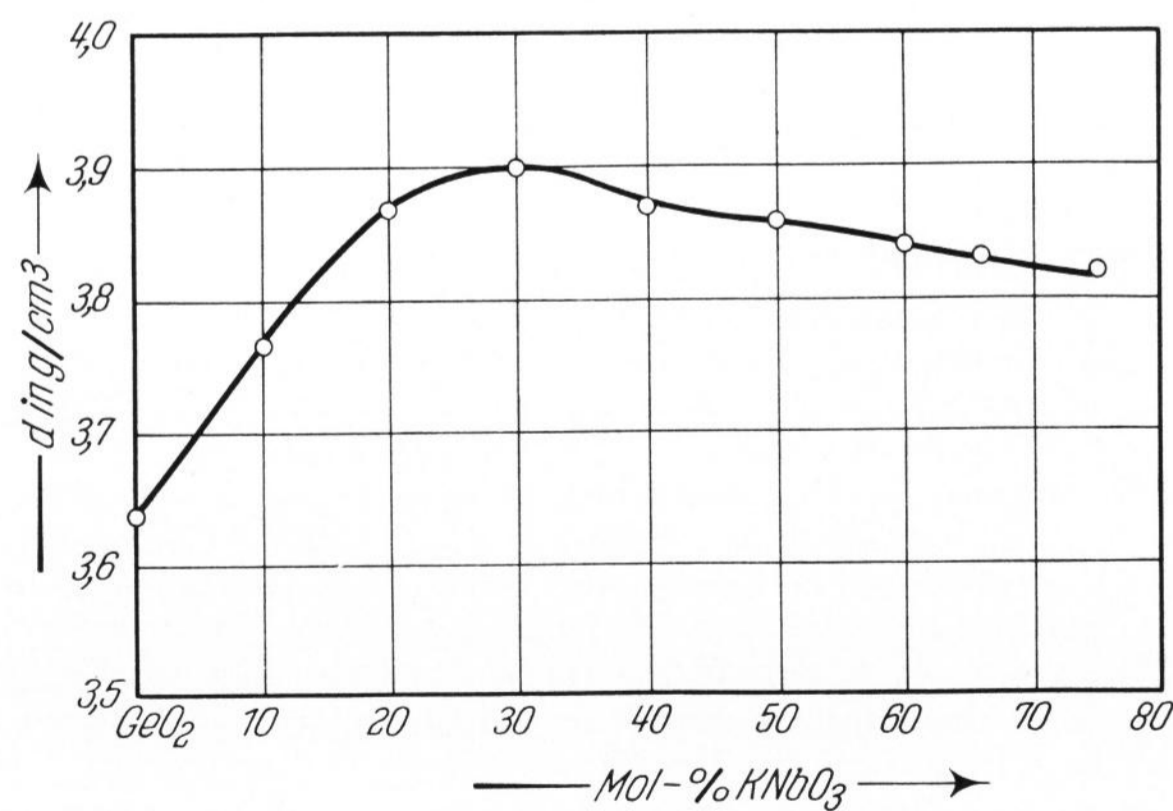


Bild 3. Dichte von  $GeO_2-KNbO_3$ -Gläsern.

## Literatur

- [1] RAWSON, H.: Inorganic glass-forming systems. London und New York: Academic Press 1967. [Ref. Glastechn. Ber. 41 (1968) S. 112.]
- [2] IMAOKA, M.: Glass-formation range and glass structure. In: Advances of glass technology. New York: Plenum Press 1962. S. 149–164. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 260.]
- [3] MURTHY, M. K. und IP, J.: Some physical properties of alkali germanate glasses. Nature 201 (1964) S. 285–286. [Ref. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 416.]
- [4] MURTHY, M. K. und KIRBY, E. M.: Infra-red spectra of alkali germanate glasses. Physics Chem. Glasses 5 (1964) S. 144–146. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 275.]
- [5] MURTHY, M. K. und SCROGGIE, B.: Properties and structure of glasses in the system  $M_2O-Al_2O_3-GeO_2$  ( $M = Li, Na, K$ ). Physics Chem. Glasses 6 (1965) S. 162–167.
- [6] HERCZOG, A.: Microcrystalline  $BaTiO_3$  by crystallization from glass. J. Amer. ceram. Soc. 47 (1964) S. 107–115. (50476)