

Elastische Eigenschaften von Kristallen des CsCl-Typs

VON S. HAUSSÜHL

Mineralogisches Institut der Universität Tübingen, Deutschland

(Eingegangen am 11. Januar 1960)

The elastic and thermoelastic constants were measured for five crystals of the CsCl structure by ultrasonic methods. The results are compared with the elastic properties of alkali halides of the NaCl structure. Anomalous thermoelastic effects were observed for NH_4Br and NH_4Cl .

A. Messungen

In Fortführung unserer früheren Arbeiten an Alkalihalogeniden wurden die elastischen und thermoelastischen Eigenschaften einiger Kristalle des CsCl-Typs untersucht. Es handelt sich um folgende Materialien, die in grossen Einkristallen mit Durchmesser von mehreren cm hergestellt wurden:

Ammoniumchlorid (aus wässriger Lösung mit Pektin- und Harnstoffzusatz; Tracht: Ikositetraeder {211}).

Ammoniumbromid (aus wässriger Lösung mit Pektin-zusatz; Tracht: stark vergrößertes Rhombendodekaeder {110}).

Caesiumchlorid (aus wässriger Lösung mit Harnstoff-zusatz; Tracht: Würfel {100}).

Caesiumbromid (aus der Schmelze nach Nacken-Kyropoulos).

Caesiumjodid (aus der Schmelze nach Nacken-Kyropoulos).

Aus NH_4Cl , NH_4Br und CsCl konnten nur mit Hilfe von Lösungsgenossen hinreichend grosse Einkristalle gezüchtet werden.

Die Orientierung der aus der Lösung gewachsenen Kristalle wurde an Hand der Wachstumsflächen vorgenommen. Bei CsBr und CsJ wurden die Kristallbirnen nach Art der Kugelwachstumsversuche in eine übersättigte Lösung gebracht und dadurch eine orientierte Abscheidung von Subindividuen auf diesen Kristallen hervorgerufen. Aus der Reflexion des Lichtes an den so behandelten Kristallen lässt sich in einfacher Weise die Orientierung mit ausreichender Genauigkeit (etwa 0,5 Bogengrad) festlegen.

Die elastischen Konstanten c_{ij} der genannten fünf Kristallarten wurden teils mit dem Impulsechoverfahren, teils mit dem Schaefer-Bergmann-Verfahren oder nach der Methode der Registrierung von Eigenfrequenzen dicker Platten ermittelt (Haussühl, 1957). Die thermo-elastischen Konstanten

$$T_{ij} = d \log c_{ij} / dt \quad (t \text{ Temperatur})$$

wurden wie schon in unseren früheren Untersuchungen aus der Änderung der Eigenfrequenzen dicker Platten mit der Temperatur bestimmt (Haussühl, 1959).

Näherungsweise gilt für T_{11} , T' und T_{44} (zur Abkürzung ist $c' = (c_{11} + c_{12} + 2c_{44})/2$ gesetzt; entsprechend ist T' etc. zu verstehen)

$$T_{ij} \approx 2(\Delta v_{ij}/v_{ij} \cdot \Delta t) + \Delta \rho / \rho \cdot \Delta t;$$

ferner gilt

$$\Delta v_{ij}/v_{ij} \cdot \Delta t \approx \Delta f_{ij}/f_{ij} \cdot \Delta t + \Delta D/D \cdot \Delta t;$$

dabei bedeutet v_{ij} die zur Konstanten c_{ij} gehörige Ausbreitungsgeschwindigkeit elastischer Wellen, f_{ij} ist eine Eigenfrequenz, deren zugehörige Eigenschwingung nur mit v_{ij} korreliert ist; D ist die Dicke des Präparates, ρ die Dichte. Die Einzelmessungen erfolgten in bekannter Weise an Longitudinalwellen und Transversalwellen in den Richtungen [100] und [110].

In Tabelle I sind die so gemessenen elastischen und thermo-elastischen Konstanten aufgeführt. Dort sind ausserdem die benutzten Dichtewerte ρ und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α verzeichnet (aus *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*). Die elastischen Konstanten gelten für 20 °C, die thermo-elastischen Konstanten für 0 °C ausser für NH_4Cl und NH_4Br (45 °C).

Ammoniumchlorid und Ammoniumbromid zeigten ein anomales thermo-elastisches Verhalten. Näher man sich von höheren Temperaturen her der Umwandlungstemperatur, so findet man ein starkes Absinken der elastischen Konstanten c_{11} und c' . Die Änderung der elastischen Konstanten c_{44} mit der Temperatur ist geringer. Diese Anomalie ist schon etwa 60° über der Umwandlungstemperatur (ca -38 °C bei NH_4Br) deutlich zu erkennen. Bei höheren Temperaturen geht der Temperaturgang der elastischen Konstanten bei diesen beiden Kristallen in den Verlauf über, den die übrigen Glieder der isotypen Reihe zeigen. In Fig. 1 sind die gemessenen Kurven $g_{ij}(t) = [f_{ij}(t) - f_{ij}(t_0)]/f_{ij}(t_0)$ für die elastischen Konstanten c_{11} , c' und c_{44} von NH_4Br dargestellt. Die Bezugstemperaturen t_0 können beliebig innerhalb des Messbereiches gewählt werden; die hier benutzten t_0 sind in der Legende zu Fig. 1 angegeben. Die eingezeichneten gestrichelten Kurven zeigen den Verlauf der Grössen g_{11} und g' , wie er bei Kristallen vom

CsCl-Typ ohne Umwandlungspunkt zu erwarten ist. Für NH_4Cl findet man ähnliche Kurven.

Die relativen Fehler für die angegebenen Werte liegen unter folgenden Schranken:

$$\begin{aligned} c_{11} \text{ und } c' &: 1\%; \quad c_{12} \text{ und } c_{44}: 2\% . \\ T_{11} \text{ und } T' &: 2\%; \quad T_{12} \text{ und } T_{44}: 4\% . \end{aligned}$$

B. Diskussion

In Tabelle 1 sind auch die elastischen Konstanten von TlCl und TlBr nach Messungen von Arenberg (1951) aufgenommen. Man findet für die Kristalle des CsCl-Typs folgende Gesetzmässigkeiten:

- 1) In den Reihen mit festem Kation fallen die elastischen Konstanten mit zunehmenden Gitterkonstanten.
- 2) Alle thermo-elastischen Konstanten sind negativ. Sie variieren innerhalb der Kristallgruppe nur sehr wenig.
- 3) Die Anisotropie ist bei allen Gliedern gleichartig, nämlich $c_{11} \approx 1,15c'$ und $|T_{11}| \approx 0,58|T'|$ (siehe Tabelle 1). Mit zunehmender Temperatur verstärkt sich demnach die vorliegende Anisotropie.
- 4) Die Cauchy-Relation ist in keinem Falle erfüllt. Stets ist $c_{12} > c_{44}$.

Punkt 1) ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten anderer Kristallgruppen wie z. B. die Alaune oder die Alkalihalogenide vom NaCl-Typ. Die schwache Variabilität der T_{ij} innerhalb der Kristallgruppe bestätigt eine ebenfalls schon an den genannten anderen Kristallarten gefundene Regel, dass die thermo-elastischen Konstanten für einen bestimmten Gittertyp charakteristische Werte annehmen, die nur wenig von den Gitterkonstanten abhängen. Diese Regel gibt einen direkten Hinweis auf die vom Gittertyp geprägte Anisotropie der Gitterschwingungen.

Besonders interessant ist der Vergleich mit den Alkalihalogeniden des NaCl-Typs. Diese Gegenüberstellung ist am besten an Hand der quantitativen

Beziehungen zwischen Elastizität und Gitterdimensionen durchzuführen. Wie schon früher gezeigt wurde (Hausühl, 1958), befolgen die Alkalihalogenide des NaCl-Typs folgende Relation:

$$c_{ij} = F_{ij}e^2/r^4;$$

die F_{ij} sind von der Grössenordnung eins und hängen nicht explizit von den Gitterdimensionen ab. e bedeutet die Elementarladung, und r ist der Abstand nächster Nachbarn. Obige Formel ist aus der allgemeineren Darstellung

$$c_{ij} = Q_{ij} \text{ Molgitterenergie/Molvolumen}$$

abzuleiten; die Q_{ij} sind ebenfalls von den Gitterdimensionen unabhängig und von der Grössenordnung eins. Da die F_{ij} gitterspezifische Grössen sind, kann man nicht erwarten, dass sie für beide Arten von Alkalihalogeniden gleich sind. Um ein Mass für die zu den einzelnen elastischen Konstanten gehörenden Bindungsfestigkeiten zu erhalten, empfiehlt es sich, aus den gemessenen elastischen Konstanten effektive Grössen \bar{F}_{ij} gemäss $\bar{F}_{ij} = c_{ij} \cdot r^4 \cdot e^{-2}$ zu berechnen und miteinander zu vergleichen. Bei den Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ wachsen die \bar{F}_{11} von etwa 1 bei LiF bis etwa 2 bei RbJ mit zunehmender Deformierbarkeit der Elektronenhüllen der jeweils beteiligten Bausteine. Bei den hier vorliegenden Kristallen findet man nun in den Reihen mit gleichem Kation ebenfalls ein Ansteigen der \bar{F}_{11} in diesem Sinne (Tabelle 1). — Aus dem Verlauf der \bar{F}_{11} bei den Alkalihalogeniden des NaCl-Typs kann man auf die \bar{F}_{11} der im NaCl-Typ kristallisierenden Halogenide des Ammoniums, Cæsiums und Thalliums schliessen. Mit den aus den bekannten Ionenradien zu berechnenden Gitterkonstanten dieser Salze lassen sich dann die zugehörigen Konstanten c_{11} abschätzen. Diese Werte liegen etwa 10% unter denen, die hier für die Kristalle des CsCl-Typs bestimmt wurden. Für die anderen elastischen Konstanten findet man eine ähnliche Abstufung. D. h.

Tabelle 1. *Elastische und thermo-elastische Konstanten von Kristallen des CsCl-Typs*

Einheiten: c_{ij} in 10^{11} erg.cm⁻³, T_{ij} in Promille pro Grad, r in 10^{-8} cm, Dichte ρ in g.cm⁻³, lineare Ausdehnungskoeffizienten α_{lin} in 10^{-4} pro Grad. Die c_{ij} gelten für 20 °C, die T_{ij} für 0 °C ausser bei NH_4Cl und NH_4Br , deren T_{ij} für 45 °C angegeben sind.

	NH_4Cl^*	NH_4Br^*	CsCl	CsBr	CsJ	TlCl	TlBr
c_{11}	3,79	3,38	3,64	3,10	2,45	4,01	3,78
c_{12}	0,97	0,91	0,92	0,84	0,71	1,53	1,48
c_{44}	0,83	0,685	0,80	0,75	0,62	0,76	0,756
c'	3,21	2,83	3,08	2,72	2,19	3,53	3,38
c_{11}/c'	1,18	1,19	1,18	1,14	1,12	1,14	1,12
T_{11}	—	-0,44	-0,416	-0,427	-0,442	—	—
T_{12}	—	-1,17	-0,93	-0,82	-0,81	—	—
T_{44}	—	-1,75	-1,29	-1,31	-1,30	—	—
T'	-0,70	-0,87	-0,73	-0,73	-0,75	—	—
r	3,35	3,51	3,56	3,72	3,95	3,33	3,445
ρ	1,526	2,436	3,99	4,45	4,52	7,00	7,56
α_{lin}	0,48	0,53	0,46	0,47	0,49	—	—
\bar{F}_{11}	2,06	2,21	2,52	2,56	2,57	2,11	2,29

* Die elastischen Konstanten von NH_4Cl und NH_4Br wurden auch von Sundaro Rao & Balakrishnan (1948) bestimmt. Die Übereinstimmung dieser älteren Werte mit den neuen ist nur teilweise befriedigend.

Kristalle mit CsCl-Struktur besitzen grössere elastische Konstanten als solche gleicher chemischer Zusammensetzung mit NaCl-Struktur. Dies ist offenbar ein Ausdruck für die höhere Koordination und Packungsdichte des CsCl-Typs.

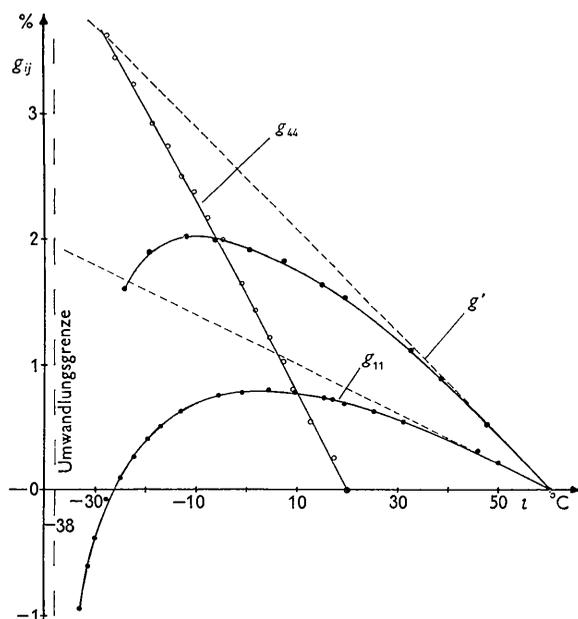


Fig. 1. Relative Frequenzänderungen $g_{ij}(t)$ von Eigenschwingungen mit der Temperatur bei NH_4Br -Kristallen. Bei g_{11} und g' wurde $t_0 = 60^\circ\text{C}$ bei g_{44} $t_0 = 20^\circ\text{C}$ gewählt. Die Eigenfrequenzen lagen zwischen 12,5 und 14,5 MHz.

Ein Vergleich mit Federmodellen eines kubisch innen-zentrierten Bravais-Gitters — wie es z. B. in analoger Weise bei den Alkalihalogeniden vom NaCl-Typ möglich ist — lehrt hier lediglich, dass die Kräfte zwischen zweitnächsten Nachbarn einen wesentlichen Beitrag zu den elastischen Konstanten liefern.

Hervorzuheben sind ferner die relativ hohen c_{12} -Werte bei den Thalliumsalzen. Auch die Thalliumalaune zeichnen sich durch etwas erhöhte Querkontraktionswerte aus. Ähnlich verhalten sich auch die Silberhalogenide des NaCl-Typs. Es ist anzunehmen, dass die erhöhte Querkontraktion durch die Abweichung der Elektronenhüllen des Tl- bzw. Ag-Ions von der Edelgaskonfiguration herrührt. Trifft dies zu, dann lassen sich auch die im Vergleich zu den Cs-Salzen leicht erhöhten Konstanten c_{12} der Ammoniumsalze verstehen.

Die thermo-elastischen Konstanten der vorliegenden Kristallgruppe verhalten sich ganz anders als die der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ. Hier bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Zunahme, dort da-

gegen mit Ausnahme der Li-Salze eine Abnahme der Anisotropie. Ausserdem ist die thermo-elastische Anisotropie bemerkenswert gross. Die etwas höheren Beträge der T_{ij} für NH_4Br sind teils der höheren Messtemperatur zuzuschreiben (auch bei dieser Kristallgruppe steigen die $|T_{ij}|$ mit wachsender Temperatur um mehrere Prozent pro 100°C), teils ist für Ammoniumsalze ohnedies ein etwas höherer Koeffizient zu veranschlagen als für Cs-Salze wie es z. B. auch bei miteinander vergleichbaren Alaunen des Ammoniums und Caesiums beobachtet wird.

Der eigenartige Verlauf der thermo-elastischen Konstanten von NH_4Cl und NH_4Br in einer weiteren Umgebung des Umwandlungspunktes vermittelt einen interessanten Einblick in die Gleichgewichtsverhältnisse der vorliegenden Phasen. Der Anstieg der elastischen Konstanten (vor allem c_{11} und c') mit wachsender Temperatur in einem schon über dem Umwandlungspunkt gelegenen Temperaturbereich mag wohl für λ -Umwandlungen in einfachen Gittern kennzeichnend sein. Andere Untersuchungen über die Elastizität der polymorphen Modifikationen der Alaune haben aber ergeben, dass bei einer polymorphen Umwandlung sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der elastischen Konstanten eintreten kann (näheres wird in kurzem mitgeteilt). Insofern ist hier keine generelle einfache Regel zu erwarten. Jedenfalls zeichnen sich die thermo-elastischen Konstanten in der Nähe eines Umwandlungsgebietes durch einen anomalen Temperaturgang aus. Bei den bisher untersuchten Fällen verhielten sich diese Grössen schon in einem grösseren Temperaturabstand (ca. 50°C) vom Umwandlungspunkt anomal im Vergleich zu solchen Gliedern einer zugehörigen isotypen Reihe, die keinen derartigen Umwandlungspunkt besitzen. Es ist anzunehmen, dass das Studium von thermo-elastischen Eigenschaften für viele Umwandlungsprobleme wichtige Aufschlüsse liefern wird.

Der Verfasser genoss auch bei diesen Untersuchungen die dankenswerte apparative Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Herrn Prof. Dr. W. v. Engelhardt sei für das fördernde Interesse an dieser Arbeit besonders gedankt.

Literaturverzeichnis

- ARENBERG, D. L. (1951). Referiert in *J. Opt. Soc. Amer.* **41**, 215.
 HAUSSÜHL, S. (1957). *Fortschr. Min.* **35**, 4.
 HAUSSÜHL, S. (1958). *Z. Kristallogr.* **110**, 67.
 HAUSSÜHL, S. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 321.
 SUNDARO RAO, R. V. G. & BALAKRISHNAN, T. S. (1948). *Proc. Ind. Acad. Sci. A*, **28**, 480.