

Kristallphysikalische Eigenschaften von $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$

Von S. HAUSSÜHL

Mineralogisches Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch. 15 a, 549—550 [1960]; eingegangen am 23. April 1960)

Das in der Klasse $P4_2c$ kristallisierende Silbersulfattetraammoniakat zeichnet sich nicht nur durch die große Stärke sondern auch durch die selten vorkommende Art der Anisotropie seiner physikalischen Eigenschaften aus. Daher eignen sich Kristalle aus $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ zur Beurteilung der allgemeineren Gültigkeit einiger bisher an anderen Kristallarten gefundenen Regeln über den Zusammenhang zwischen Struktur, Bindungsfestigkeit und Anisotropie. Zu diesem Zwecke wurden die wichtigsten physikalischen Eigenschaften an großen Einkristallen gemessen. Die Ergebnisse werden im folgenden an Hand einfacher Modelle besprochen.

Herstellung der Kristalle

Aus wäßrigen Lösungen, die mit einem schwachen Überschuß an Ammoniak versetzt waren, wurden durch Senken der Temperatur im Bereich von etwa 35 bis 20 °C in Zuchtzeiten von jeweils etwa 3 Monaten bis zu 5 cm große wasserklare Einkristalle hergestellt. Die gewöhnlichen Wachstumsformen sind $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$ und $\{101\}$ (die a -Achsen sind gegenüber der bei GROTH¹ angegebenen Aufstellung um 45° gedreht). Bei Kugelwachstumsversuchen ergaben sich folgende weitere glatte Flächen: $\{210\}$, $\{112\}$, $\{211\}$ und $\{2\bar{1}1\}$. Der prismatische Habitus wird wesentlich durch $\{100\}$, $\{110\}$ und $\{001\}$ bestimmt. Die Kristalle besitzen keine merkliche Spaltbarkeit. An feuchter Luft erleiden sie eine langsame Zersetzung.

Gitterkonstanten bei 20 °C (10^{-8} cm): $a=8,44$; $c=6,40$					
Dichte bei 20 °C ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$): $\rho=2,7695$					
Dielektrische Konstanten bei 20 °C:					
$\epsilon_1=\epsilon_2=6,85$; $\epsilon_3=5,29$					
Brechungsindizes (Na-D) bei 20 °C:					
$n_1=n_2=1,6104$; $n_3=1,6899$					
Thermische Ausdehnungskoeffizienten bei 0 °C (10^{-4} pro Grad):					
$\alpha_1=\alpha_2=0,219$; $\alpha_3=0,242$					
Elastische Konstanten bei 20 °C (10^{11} erg \cdot cm $^{-3}$):					
c_{11}	c_{33}	c_{12}	c_{13}	c_{44}	c_{66}
3,409	4,257	1,896	1,83	0,79	1,16
Thermo-elastische Konstanten bei 0 °C (10^{-3} pro Grad):					
T_{11}	T_{33}	T_{12}	T_{13}	T_{44}	T_{66}
-0,45	-0,95	-0,07	-0,66	-1,06	-0,73

Tab. 1.

Messungen

In Tab. 1 sind Meßwerte der Gitterkonstanten, der Dichte, der Koeffizienten der thermischen Ausdehnung sowie der elastischen, thermo-elastischen, dielektrischen (für 10 MHz) und optischen Konstanten zusammengestellt. Elastische und thermo-elastische Konstanten wurden mit dem Verfahren von SCHAEFER-BERGMANN

und aus Eigenschwingungen bestimmt². Die Ausdehnungskoeffizienten wurden mit einem Interferenz-Dilatometer gemessen. Alle Werte mit Ausnahme der thermo-elastischen Konstanten und der Ausdehnungskoeffizienten gelten für 20 °C, letztere für 0 °C. Die relativen Fehler liegen unter folgenden Schranken:

a und c	: $1^{0/00}$
ρ	: $0,5^{0/00}$
ϵ_1 und ϵ_3	: $1^{0/0}$
n_1 und n_3	: $0,5^{0/00}$
α_1 und α_3	: $2^{0/0}$
c_{11} und c_{33}	: $3^{0/00}$
c_{12} , c_{13} , c_{44} und c_{66}	: $1^{0/0}$
T_{11} und T_{33}	: $2,5^{0/0}$
T_{13} , T_{44} und T_{66}	: $5^{0/0}$

Der absolute Fehler für T_{12} liegt unter $0,02 \cdot 10^{-3}$.

Diskussion

Zunächst sei der Zusammenhang zwischen Bindungsanisotropie und Anisotropie der Eigenschaften geprüft. Im allgemeinen kann man nur für bestimmte Orientierungen eines Kristalles in einfacher Weise aus der Besetzungsdichte von Netzebenen auf die zugehörige Bindungsfestigkeit schließen. Aus der von COREY und WYCKOFF³ bestimmten Struktur des $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ist wegen der größeren Besetzungsdichte der (100)-Ebenen gegenüber den (001)-Ebenen eine schwächere Bindung in [100] als in [001] zu erwarten. Die Bindungslockerung wird durch die um die Ag-Ionen diametral angeordneten NH_3 -Gruppen hervorgerufen. Da die NH_3 -Gruppen in derselben (001)-Ebene liegen wie die zugehörigen Ag-Ionen, führt der Platzbedarf der angelagerten NH_3 -Gruppen zu einer Aufweitung des (001)-Netzes. Diese Dehnung erkennt man auch an den Gitterkonstanten. Die Anisotropie der Bindungsfestigkeit wirkt sich besonders stark in den elastischen Eigenschaften aus. Gelegentlich einer früheren Untersuchung² wurde die Abhängigkeit der elastischen Konstanten von den Gitterdimensionen für reine Ionenkristalle modellmäßig wie folgt dargestellt:

$$c_{ij} = e^2 \cdot F_{ij} / r_{ij} \cdot \text{MV};$$

es bedeuten: F_{ij} ein von den Gitterdimensionen nicht explizit abhängiger Faktor von der Größenordnung 1, e die Elementarladung, MV das Molvolumen und r_{ij} der Netzebenenabstand derjenigen Gitterebene, längs deren Normalen sich eine mit der Konstanten c_{ij} gemäß $\rho v^2 = c_{ij}$ korrelierte reine Longitudinalwelle der Geschwindigkeit v fortpflanzt. Eine Anwendung dieser Formel ist nur für einige wenige ausgezeichnete Orientierungen in einfacher Weise durchführbar. Zum Beispiel findet man für die Richtungen [100] und [001] folgendes:

$$c_{11}/c_{33} = (F_{11}/F_{33}) (c/a).$$

¹ P. GROTH, Chemische Kristallographie II, W. Engelmann, Leipzig 1908.

² S. HAUSSÜHL, Z. Kristallogr. 111, 321 [1959].

³ R. B. COREY u. R. W. G. WYCKOFF, Z. Kristallogr. 87, 264 [1934].



Aus der Anordnung der Schwerpunkte von SO_4 - und $(\text{NH}_3)_2\text{Ag}$ -Gruppen in den Ebenen (100) und (001) ergibt sich für F_{11} und F_{33} kein wesentlicher Unterschied. Man kann hier also näherungsweise $F_{11} = F_{33}$ setzen und erhält:

$$c_{11}/c_{33} \approx c/a.$$

c/a ist etwa 0,76, c_{11}/c_{33} experimentell etwa 0,80. Die Differenz dieser Werte ist in Anbetracht der modellmäßigen Vereinfachungen überraschend gering.

Bei Kristallen mit asymmetrischen Bausteinen zeigen diejenigen elastischen Konstanten, die wesentlich mit der Querkontraktion verknüpft sind, also c_{12} , c_{23} und c_{13} , verhältnismäßig hohe Werte. Wegen der gestreckten $(\text{NH}_3)_2\text{Ag}$ -Gruppen sind daher auch bei der vorliegenden Kristallart die relativ hohen c_{12} und c_{13} verständlich. Bei derartigen Kristallen findet man ferner eine besonders starke Abweichung von den CAUCHY-Relationen im oben genannten Sinne eines Überwiegens der Konstanten c_{12} und c_{13} über c_{66} und c_{44} . (Die CAUCHY-Relationen lauten hier $c_{12} = c_{66}$ und $c_{13} = c_{44}$.)

Die dielektrischen Eigenschaften in den elektrischen Hauptrichtungen kann man näherungsweise mit der CLAUSIUS-MOSOTTI-Formel beschreiben:

$$MV \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2} = (\text{MP})_i.$$

Dabei bedeuten ε_i und $(\text{MP})_i$ die in der durch den Index i gekennzeichneten Hauptrichtung gültigen Dielektrizitätskonstanten und Molpolarisationen. In einer anderen Untersuchung über das dielektrische Verhalten bei den Alkalihalogeniden⁴ sowie auch bei den Alaunen ergab sich, daß das Produkt aus Molpolarisation und der elastischen Konstanten c_{11} innerhalb der isotypen Reihen nur wenig variiert. Diese Regel wird wohl in entsprechender Weise auch bei anisotropen Kristallen in gewissen Grenzen gelten sowohl für verschiedene Glieder einer isotypen Reihe als auch für verschiedene Rich-

tungen desselben Kristalls. Bei $\text{Ag}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ müßte demnach

$$\frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \bigg/ \frac{\varepsilon_3 - 1}{\varepsilon_3 + 2} = \frac{(\text{MP})_1}{(\text{MP})_3} \approx c_{33}/c_{11} \quad \text{sein.}$$

Aus den gemessenen Werten erhält man

$$(\text{MP})_1/(\text{MP})_3 \approx 1,12;$$

c_{33}/c_{11} dagegen ist etwa 1,25. Auch hier findet man also zumindest eine qualitative Bestätigung der einfachen Modellvorstellungen. Die beobachtete Doppelbrechung ($n_3 - n_1$) fügt sich ebenfalls gut in diese Betrachtungen.

Nach den bisherigen Kenntnissen über das Verhalten der Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und der thermo-elastischen Konstanten bei anisotropen Kristallen ist zu erwarten, daß $\alpha_1 > \alpha_3$ und $T_{11} < T_{33}$ ist. Die Messungen ergaben aber in beiden Fällen das Gegenteil. Dies drückt eine mit steigender Temperatur bevorzugt zunehmende Lockerung der Bindung in Richtung [001] aus. Im Vergleich zu anderen Kristallarten ist hier also eine ausgeprägte Neigung zur Isotropisierung bei höherer Temperatur vorhanden. Die Ursache dieser Erscheinung muß im Schwingungsverhalten der NH_3 -Gruppen gesucht werden. Es ist anzunehmen, daß die Amplituden der thermischen Schwingungen dieser Bausteine bei höheren Temperaturen auch endliche Komponenten in Richtung [001] aufweisen; dadurch wird die stärkere thermische Ausdehnung sowie die in T_{33}/T_{11} ausgedrückte Bindungslockerung in Richtung [001] hervorgerufen.

Der Verfasser dankt dem Direktor des Mineralogischen Institutes der Universität Tübingen, Herrn Prof. Dr. W. v. ENGELHARDT, und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Ermöglichung dieser Untersuchung.

⁴ S. HAUSSÜHL, Z. Naturforsch. 12 a, 445 [1957].

Kapazitätsmessungen an der Grenzfläche Silicium-Elektrolyt

Von K. BÖKE

Zentrallaboratorium Hamburg der
Allgemeinen Deutschen Philips Industrie GmbH
(Z. Naturforsch. 15 a, 550—551 [1960]; eingegangen am 13. April 1960)

VON HARTEN¹ wurde die Oberflächenleitung von Si-Proben untersucht, die sich in einem Elektrolyten befanden. Das Oberflächenpotential konnte durch verschiedene Elektrolytspannungen variiert werden. Dabei zeigte sich in der hier als Sperrichtung (d. h. p-Si negativ, n-Si positiv) bezeichneten Polung eine Abweichung vom zu erwartenden Kurvenverlauf, aus der HARTEN folgerte, daß sich statt einer Inversionsschicht eine reguläre Sperrschicht ausbildet.

Ein Beweis dieser Folgerung mit Kapazitätsmessungen, unter Benutzung des quantitativen Zusammenhangs

$$1/C^2 = f(U),$$

war zu unsicher. Deshalb wurde, in der in Abb. 1 dargestellten Anordnung, folgender qualitativer Effekt benutzt:

Bringt man hinreichend dünne Proben in den Elektrolyten, so kann man erwarten, daß bei genügend hoher Sperrspannung sich beide Sperrschichten in der Mitte treffen. Bei dieser Spannung wird der eingetauchte Teil der Probe elektrisch abgequetscht bzw. durch hohen Bahnwiderstand elektrisch unwirksam. Wegen der starken Verkleinerung der Sperrschichtfläche muß somit die differentielle Kapazität sprunghaft auf einen kleinen Wert sinken (Abb. 2).

Als Bestätigung für die Richtigkeit dieser Vorstellung konnte folgende Überlegung dienen:

Taucht man eine Probe konstanter Dicke und Breite verschieden tief in den Elektrolyten ein, so müssen sich vor dem Abquetschen verschiedene Kapazitäten ergeben,

¹ H.-U. HARTEN, unveröffentlichte Mitteilung.