

## Über die doppelbrechende Phase der Mischkristalle von $\text{NH}_4\text{Br}$ mit $\text{TiBr}$ , $\text{NH}_4\text{Br}$ mit $\text{CsBr}$ und $\text{NH}_4\text{Cl}$ mit $\text{CsCl}$

Peter Brauer

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **29a**, 1510–1511 [1974];  
eingegangen am 2. September 1974)

*The Birefringent Phase of the Mixed Crystals of  $\text{NH}_4\text{Br}$  and  $\text{TiBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  and  $\text{CsBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{CsCl}$*

The range of existence of the birefringent tetragonal phase of mixed crystals of  $\text{NH}_4\text{Br}$  or  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and other isomorph halides with the same anion is being examined. Especially, it will be shown that by adding  $\text{CsCl}$  even  $\text{NH}_4\text{Cl}$  can be caused to change into that phase, i.e. to behave qualitatively like  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

Für die im Temperaturbereich von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-43^\circ\text{C}$  liegenden Phasenänderungen der Ammoniumhalogenide ist die Wechselwirkung der tetraedrischen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen verantwortlich. Makroskopisch-phänomenologisch ist jedoch das Verhalten ganz unterschiedlich. So wird  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei  $-30,3^\circ\text{C}$  piezoelektrisch<sup>1</sup>, bleibt aber optisch isotrop;  $\text{NH}_4\text{Br}$  hingegen wird bei  $-37,9^\circ\text{C}$  nicht piezoelektrisch<sup>1</sup>, wird aber doppelbrechend<sup>1,2</sup>; unterhalb  $-165^\circ\text{C}$  existiert wieder eine nicht doppelbrechende, mit großer Reaktionshemmung erreichbare Phase<sup>3</sup>, die vermutlich piezoelektrisch ist. Das unterschiedliche Verhalten war Gegenstand theoretischer Untersuchungen<sup>4</sup>.

Der Verfasser hat versucht, Abstände der wechselwirkenden  $\text{NH}_4^+$ -Ionen in einem gegebenen Halogenid nicht durch Druck<sup>5</sup> sondern durch Verringern der Gitterkonzentration der  $\text{NH}_4^+$  zu verändern in der Weise, daß er Mischkristalle eines Ammoniumhalogenids mit einem isomorphen „inerten“ Halogenid herstellte. Er begann mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{TiBr}$ , weil ihm hier bekannt war, daß Mischkristalle<sup>6</sup> und, wie H. Bärninghausen gezeigt hatte, sogar eine lückenlose Mischkristallreihe<sup>7</sup> existieren. Es machte Mühe, Kriställchen von solcher Größe zu erhalten, daß das Auftreten bzw. Verschwinden von Doppelbrechung beobachtet und photographisch festgehalten werden konnte; denn die sich aus der Schmelze bildenden Kristalle haben ja  $\text{NaCl}$ -Struktur und werden beim Durchlaufen der Phasenänderung  $\text{O}_h^5 \rightarrow \text{O}_h^1$  bei  $T > 130^\circ\text{C}$  zerstört. Auch war die Zusammensetzung der durch extrem langsames Abkühlen erhaltenen Kriställchen von der Einwaage ganz verschieden (anders ist es bei Abschrecken der Schmelze, wo für Debye-Aufnahmen geeignete, entsprechend der Einwaage zusammengesetzte Mikrokristalle erhalten

werden<sup>7</sup>). Jedes optisch im Polarisationsmikroskop, das bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs arbeitete, untersuchte Kriställchen von der Größenordnung  $10^{-4}\text{ g}$  mußte m. H. einer vom Verf. gebauten heizbaren Torsionswaage auf das Verhältnis  $\text{Ti}/\text{NH}_4$  analysiert werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 1: die doppelbrechende Phase (III) ist stabil in einem mit wachsendem  $\text{Ti}$ -Gehalt sich verkleinernden Temperaturintervall, um bei  $\text{TiBr}/\text{NH}_4\text{Br} = 21/79$  zu verschwinden.

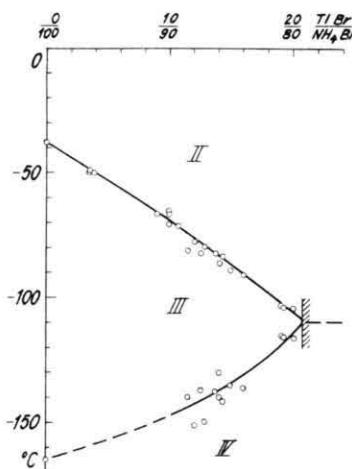


Abb. 1.  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{TiBr}$ -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend. Gestrichelt: genauer Verlauf durch Messung nicht belegbar. Präparate mit  $\text{TiBr}/\text{NH}_4\text{Br} > 21/79$  wurden nicht doppelbrechend.

Im Gegensatz dazu wird die Bildung der doppelbrechenden Phase (III) begünstigt, wenn man  $\text{Ti}$  durch  $\text{Cs}$  ersetzt (Abbildung 2). (Hier konnten die Mischkristalle aus wässriger Lösung gezogen wer-

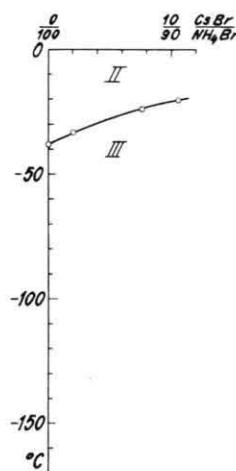


Abb. 2.  $\text{NH}_4\text{Br}-\text{CsBr}$ -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Brauer, Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br., Hermann-Herder-Straße 3.

den). Im ersten Fall wird die mittlere Gitterkonstante kleiner, im zweiten größer. Dieser Befund veranlaßte den Verf. nachzusehen, ob nicht vielleicht auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  durch „Aufweitung“ des Gitters dazu gebracht werden könnte, beim Abkühlen zunächst wie das Bromid doppelbrechend zu werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 3: Ab 2 Molprozent  $\text{CsCl}$

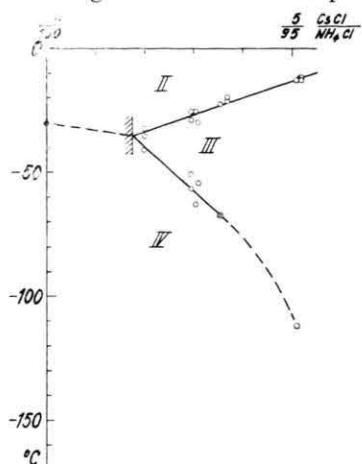


Abb. 3.  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CsCl}$ -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend. Präparate mit  $\text{CsCl}/\text{NH}_4\text{Cl} < 1,8/98,2$  wurden nicht doppelbrechend. Bei ● die bekannte Phasenänderung II → IV<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> A. Hettich, Z. Phys. Chem. A **168**, 353 [1934].

<sup>2</sup> J. A. Ketelaar, Nature **134**, 250 [1934].

<sup>3</sup> G. Egert, I. R. Jahn u. D. Renz, Solid State Comm. **9**, 775 [1971].

<sup>4</sup> A. Hüller, Z. Physik **456** [1972]; Y. Yamada, M. Moria u. Y. Noda, J. Phys. Soc. Japan **32**, 1565 [1972].

Zusatz tritt auch im Ammonchlorid beim Abkühlen zunächst die doppelbrechende Phase (III) auf! Solche  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CsCl}$ -Mischkristalle verhalten sich bei dem order-disorder-Übergang also qualitativ wie das Ammoniumbromid (bzw. dessen Mischkristalle mit  $\text{TlBr}$ ).

Die Phasenänderung III – IV erfolgt, wie schon von anderen Autoren (s. insbes. <sup>3</sup>) beim  $\text{NH}_4\text{Br}$  beobachtet, gehemmt und unter Zerstörung der Kristalle; in Abb. 1 u. 3 wurden nur die gut reproduzierbaren Umwandlungstemperaturen beim Aufwärmen eingetragen.

Die topologische Entsprechung der Abb. 1 und 3 in Verbindung mit der Tatsache, daß am linken Rand der Abb. 3, d. h. für reines  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , die bei Abkühlung entstehende Phase piezoelektrisch ist, läßt erwarten, daß die Phase (IV) in Abb. 1 und 3 piezoelektrisch ist bzw. im Streulicht Frequenzverdopplung zeigt, was zu prüfen wir uns bemühen.

Zu Dank verpflichtet ist der Verf. in erster Linie Herrn H. Bärnighausen, ohne dessen ihm freundlichst zur Verfügung gestellten unveröffentlichten Ergebnisse die Untersuchung schwerlich begonnen worden wäre, sodann den Herren E. Rieflin und G. Stühmer für Diskussionen und nicht zuletzt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit unterstützte.

<sup>5</sup> R. Stevenson, J. Chem. Phys. **34**, 1757 [1961]; S. A. Zlunitsyn, JEPT (U.S.S.R.) **8**, 724 [1939]; D. Hochheimer, Diss. Regensburg 1973.

<sup>6</sup> P. Brauer, Z. Naturforsch. **13a**, 405 [1958].

<sup>7</sup> H. Bärnighausen (private Mitteilung 1958).