

Über die doppelbrechende Phase der Mischkristalle von NH_4Br mit TiBr , NH_4Br mit CsBr und NH_4Cl mit CsCl

Peter Brauer

Fakultät für Physik der Universität Freiburg i. Br.

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

The Birefringent Phase of the Mixed Crystals of NH_4Br and TiBr , NH_4Br and CsBr , NH_4Cl and CsCl

The range of existence of the birefringent tetragonal phase of mixed crystals of NH_4Br or NH_4Cl and other isomorph halides with the same anion is being examined. Especially, it will be shown that by adding CsCl even NH_4Cl can be caused to change into that phase, i. e. to behave qualitatively like NH_4Br .

Für die im Temperaturbereich von -30°C bis -43°C liegenden Phasenänderungen der Ammoniumhalogenide ist die Wechselwirkung der tetraedrischen NH_4^+ -Ionen verantwortlich. Makroskopisch-phänomenologisch ist jedoch das Verhalten ganz unterschiedlich. So wird NH_4Cl bei $-30,3^\circ\text{C}$ piezoelektrisch¹, bleibt aber optisch isotrop; NH_4Br hingegen wird bei $-37,9^\circ\text{C}$ nicht piezoelektrisch¹, wird aber doppelbrechend^{1, 2}; unterhalb -165°C existiert wieder eine nicht doppelbrechende, mit großer Reaktionshemmung erreichbare Phase³, die vermutlich piezoelektrisch ist. Das unterschiedliche Verhalten war Gegenstand theoretischer Untersuchungen⁴.

Der Verfasser hat versucht, Abstände der wechselwirkenden NH_4^+ -Ionen in einem gegebenen Halogenid nicht durch Druck⁵ sondern durch Verringern der Gitterkonzentration der NH_4^+ zu verändern in der Weise, daß er Mischkristalle eines Ammoniumhalogenids mit einem isomorphen „inerten“ Halogenid herstellte. Er begann mit NH_4Br und TiBr , weil ihm hier bekannt war, daß Mischkristalle⁶ und, wie H. Bärninghausen gezeigt hatte, sogar eine lückenlose Mischkristallreihe⁷ existieren. Es machte Mühe, Kristallchen 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 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 Kristallchen von der Einwaage ganz verschieden (anders ist es bei Abschrecken der Schmelze, wo für Debye-Aufnahmen geeignete, entsprechend der Einwaage zusammengesetzte Mikrokristalle erhalten

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

werden⁷). Jedes optisch im Polarisationsmikroskop, das bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs arbeitete, untersuchte Kristallchen von der Größenordnung 10^{-4} g mußte m. H. einer vom Verf. gebauten heizbaren Torsionswaage auf das Verhältnis Ti/NH_4 analysiert werden. Das Ergebnis zeigt Abb. 1: die doppelbrechende Phase (III) ist stabil in einem mit wachsendem Ti -Gehalt sich verkleinernden Temperaturintervall, um bei $\text{TiBr}/\text{NH}_4\text{Br} = 21/79$ zu verschwinden.

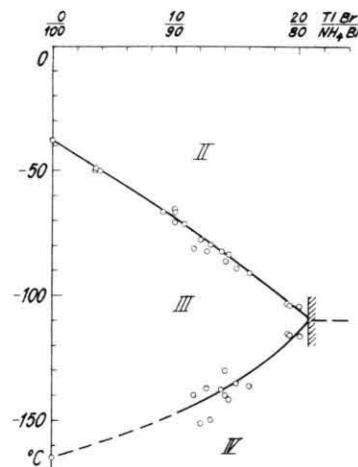


Abb. 1. NH_4Br - TiBr -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend. Gestrichelt: genauer Verlauf durch Messung nicht belegbar. Präparate mit $\text{TiBr}/\text{NH}_4\text{Br} > 21/79$ wurden nicht doppelbrechend.

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

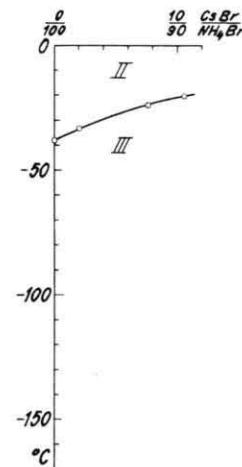


Abb. 2. NH_4Br - CsBr -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend,



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den). Im ersten Fall wird die mittlere Gitterkonstante kleiner, im zweiten größer. Dieser Befund veranlaßte den Verf. nachzusehen, ob nicht vielleicht auch NH_4Cl 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 CsCl

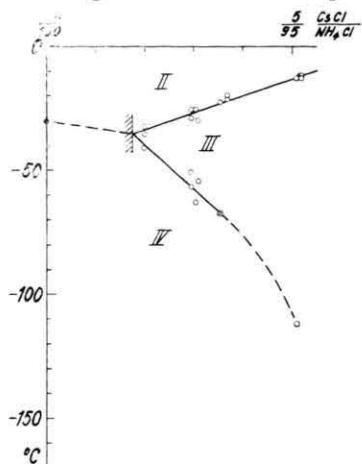


Abb. 3. $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CsCl}$ -Mischkristalle. Phase III ist doppelbrechend. Präparate mit $\text{CsCl}/\text{NH}_4\text{Cl} < 1,8/98,2$ wurden nicht doppelbrechend. Bei ● die bekannte Phasenänderung II → IV¹.

¹ A. Hettich, Z. Phys. Chem. A **168**, 353 [1934].

² J. A. Ketelaar, Nature **134**, 250 [1934].

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

⁴ 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 TlBr).

Die Phasenänderung III – IV erfolgt, wie schon von anderen Autoren (s. insbes. ³) beim NH_4Br 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 NH_4Cl , 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.

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

⁶ P. Brauer, Z. Naturforsch. **13a**, 405 [1958].

⁷ H. Bärnighausen (private Mitteilung 1958).