

Phasendiagramme von $(\text{NH}_4, M)X$ und $(\text{ND}_4, M)X$ mit $M = \text{Tl}$, Rb oder Cs und $X = \text{Cl}$ oder Br

Peter Brauer

Laboratorium des Verfassers, Gundelfingen

Z. Naturforsch. **34a**, 862–866 (1979); eingegangen am 10. Mai 1979

Phase Diagrams of $(\text{NH}_4, M)X$ and $(\text{ND}_4, M)X$ with $M = \text{Tl}$, Rb or Cs and $X = \text{Cl}$ or Br

Phase transitions in $(\text{NH}_4, M)\text{Cl}$ with $M = \text{Tl}$, Rb or Cs and $(\text{ND}_4, \text{Tl})\text{Cl}$ as well as $(\text{NH}_4, M)\text{Br}$ and $(\text{ND}_4, M)\text{Br}$ are measured using birefringence or differential thermal analysis. The phase diagrams of the mixed systems with $M = \text{Tl}$ having decreasing lattice constant with increasing amount of Tl are similar to the well known $T(P)$ diagrams. Therefore the diagrams of the systems with $M = \text{Rb}$ or Cs having increasing lattice constants correspond to $T(P)$ diagrams in the range of fictitious negative pressure P . Substitution of D for H produces an effect similar to reducing the lattice constant. The extraordinary large negative isotope effect of II-III transitions and the appearance of the birefringent phase III in the chlorides are now understood.

Für die verschiedenen Modifikationen der Ammoniumhalogenide [1] bei Temperaturen unterhalb des Existenzbereichs der Hochtemperaturmodifikation I (Steinsalzgitter; $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) ist das Konkurrieren der direkten Wechselwirkung der elektrischen NH_4^+ -Oktopole untereinander (O-O-WW) mit einer indirekten Wechselwirkung, an der Anionen-Dipole entscheidend beteiligt sind (O-D-WW), verantwortlich. Während die Natur der O-O-WW sicher gestellt ist [2, 3], ist die O-D-WW [2, 3, 4] noch nicht vollständig verstanden [5]. Bekannt ist weiter die Struktur der drei mit abnehmender Temperatur nacheinander stabil werdenden Phasen II ($\text{Pm}\bar{3}\text{m}$; die NH_4^+ -Tetraeder sind ungeordnet), III ($\text{P}4/\text{n mm}$; antiparallele Ordnung der Tetraeder) und IV ($\text{P}\bar{4}3\text{m}$; parallele Ordnung der Tetraeder). Überwiegen von O-O-WW führt zu IV, Überwiegen von O-D-WW zu III.

Alle drei Phasen sind bei Atmosphärendruck nur beim NH_4Br zu erhalten. Beim Chlorid gelangt man beim Abkühlen direkt von II nach IV unter Ausschaltung von III, beim Jodid erreicht man IV nicht. Bei Druckerhöhung ändert sich das: beim Jodid wird IV beobachtbar und Bromid kann dazu gebracht werden wie Chlorid die Phase III „auszulassen“. Die Gesamtheit der Erfahrung veranschaulicht für jedes Ammoniumhalogenid dessen Phasendiagramm [6] mit den Variablen Temperatur T und Druck P . Die Diagramme für verschiedene Halogenide ähneln sich aber so sehr, daß es berechtigt ist, ein für alle drei gültiges verallgemeinertes Diagramm

zu zeichnen [6, 7, 4], aus dem durch geeignetes Verschieben längs der P -Achse das für jedes Halogenid gültige qualitativ gewonnen werden kann. In Hinblick auf die vorliegende Arbeit ist anzumerken, daß wegen der Unanwendbarkeit negativer Drucke bei den Chloriden die Existenz der Phase III hypothetisch blieb.

Bei Deuterierung, d.h. Ersetzung von H durch D, erhält man Phasendiagramme ähnlich wie bei einer Druckerhöhung um etwa 1 kbar [5]. Dies ist verständlich, was den II-IV-Übergang anbelangt: ND_4^+ hat wegen seiner kleineren Schwingungsamplitude das größere Oktopolmoment, von dem die O-O-WW abhängt; die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist sogar quantitativ [3]. Nicht zu verstehen ist, daß die Temperatur des II-III-Übergangs sinkt; eine Verkleinerung der Polarisierbarkeit der Anionen in der O-D-WW via Volumenverkleinerung [8] kann nicht zur Deutung herangezogen werden, da eine solche nach Röntgenbefund [5] nicht vorliegt.

Diese Arbeit versucht erstens, einen Beitrag zur Erhellung dieser Unklarheit zu geben.

Ihre zweite Absicht betrifft die verwendete Methode. Bei dieser wird die O-O-WW und die O-D-WW dadurch variiert, daß die Ammoniumionen teilweise durch Ionen ohne Oktopolmoment wie Cs^+ , Rb^+ oder Tl^+ ersetzt werden. Anfangs nur als unvollkommener Ersatz für die dem Verf. nicht erreichbare Hochdruck-Methode gedacht, lieferte sie schnell Resultate wie z.B. die Darstellung der Phase III beim Chlorid [9]; denn sie machte das Gebiet der Wirkung negativer Drucke, d.h. Vergrößerung der Gitterkonstanten, experimentell zugänglich. Sie ist aber mit der immanenten störenden

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Brauer, Schauinslandstr. 16a, D-7803 Gundelfingen.

0340-4811 / 79 / 0700-0862 \$ 01.00/0



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.

Eigenschaft behaftet, die Gitterkonzentration der wechselwirkenden Ammoniumionen durch „Verdünnung“ herabzusetzen. Welchen Einfluß das auf die Phasenumwandlungen haben würde, war zunächst unklar; es wird versucht, die Anteile von Verdünnung und Gitterkonstanten-Änderung zu trennen.

Drittens sollte das Phasendiagramm von $(\text{ND}_4)_{1-x} \text{Tl}_x \text{Br}$ ausgemessen werden und mit dem von $(\text{NH}_4)_{1-x} \text{Tl}_x \text{Br}$ verglichen werden, insbesondere gilt das für die von Hüller und Kane [3] berechneten fiktiven Übergangstemperaturen des II-IV-Übergangs des reinen $\text{N}(\text{H}_{1-y}\text{D}_y)_4\text{Br}$ mit $y=0$ und $y=1$.

Untersucht wurde also $[\text{N}(\text{H}_{1-y}\text{D}_y)_4]_{1-x} \text{M}_x \text{X}$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br ; $\text{M} = \text{Tl}$, Rb oder Cs ; $0 < x < 1$; $0 < y < 1$. Die Meßergebnisse werden in den Abb. 2 bis 4 dargestellt als Temperaturen $T(x)$ einer Phasenänderung für die Parameterwerte M , y und X .

Experimentelles

Zur Herstellung der Mischkristalle wurden Handelspräparate (E. Merck, Darmstadt; ND_4Br von Alfa Ventron, Danvers, Mass.) verwendet. Die Präparate zur Messung wurden in Quarzglasampullen (5 mm Außen-, 3 mm Innen-Durchmesser), die unter Evakuieren und Ausheizen bis zur beginnenden Sublimation des Ammonhalogenids abgeschmolzen worden waren, in einem durchsichtigen Ofen erschmolzen, wobei der Ofen mit Ampulle mehrfach umgekehrt wurde. Die Abkühlung erfolgte entweder langsam etwa einen Tag in dem Temperaturbereich der Phasenänderung erster Ordnung I-II, wenn das Präparat für Doppelbrechungsbeobachtungen verwendet werden sollte, oder sehr schnell durch Abschrecken der Ampulle mit Schmelze in Wasser. Nur das zweite Verfahren lieferte Präparate homogener Zusammensetzung; beim ersten wurden vereinzelt sehr kleine, für qualitative Beobachtung der Doppelbrechung gerade noch brauchbare, Kristalle erzeugt, deren Zusammensetzung oft erheblich von der der Schmelze abwich. Alle Präparate wurden nach ihrer physikalischen Messung auf ihren Gehalt an Fremdionen, Tl , Rb oder Cs gravimetrisch analysiert in der Weise, daß vor und nach Wegsublimieren des Ammonhalogenids gewogen wurde. Dazu diente eine Torsionswaage mit $3 \cdot 10^{-6} \text{ g/Skt}$ Empfindlichkeit, an deren Waagebalken aus Pt-Draht eine Waagschale aus 10^{-2} mm dickem Pt-Blech mit Au

angelötet war. Über letztere konnte ein kleiner elektrischer Ofen gefahren und ein Luftstrom geleitet werden.

Einsetzende bzw. aufhörende Doppelbrechung wurde in einem Polarisationsmikroskop, dessen mit He gefüllter Objektträger-Kühlfinger bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt werden konnte, photographisch bei sich verändernder Temperatur festgehalten.

Meist aber wurde mittels differentieller Thermoanalyse (DTA) bei fallender und steigender Temperatur gearbeitet. Die bei $x=0$ sehr scharfen peaks verbreiterten und erniedrigten sich mit zunehmendem x erheblich, was den Meßbereich auf $x < 0,3$ begrenzte; doch war in den ungünstigsten Fällen die dadurch bedingte Unsicherheit nicht größer als $\pm 1^\circ$. Die Frage, inwieweit die Differenzen zwischen den bei Abkühlung und Erwärmung gemessenen $T(x)$ realen Überschreitungsscheinungen entsprechen oder in der relativ primitiven Meßtechnik begründet sind, kann mit Sicherheit nur bei den III-IV-Übergängen zugunsten der ersteren entschieden werden. Doch war für $x=0$ immer ein Vergleich mit bekannten Daten möglich, was bei Einzeichnung der Kurven berücksichtigt wurde. Für die im folgenden gemachten Aussagen ist es ohne Belang.

Verdünnung und Verengung

Die teilweise Ersetzung der Ammoniumionen durch die Fremdionen Cs^+ , Rb^+ oder Tl^+ bewirkt außer der Änderung der Gitterkonstanten (Ver-

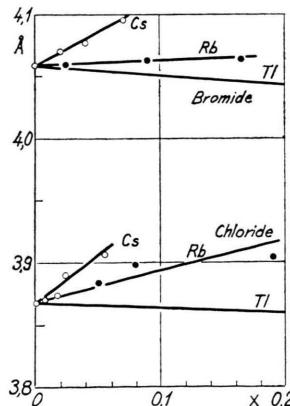


Abb. 1. Gitterkonstanten der Mischkristalle $(\text{NH}_4)_{1-x} \text{M}_x \text{X}$. $\text{X} = \text{Br}$; $\text{M} = \text{Cs}$ [12], Rb [11], Tl [10]. $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{M} = \text{Cs}$ und Rb [12], Tl unter der Voraussetzung einer Vegard-Geraden, die für das Bromid nachgewiesen ist [10].

engung durch Tl^+ bzw. Aufweitung durch Rb^+ oder Cs^+ ; s. Abb. 1) die Verminderung der Gitterkonzentration der Ammoniumionen (Verdünnung). Diese Verdünnung läuft auf eine von der Art des Fremdions unabhängige Schwächung der von der Tetraederstruktur der Ammoniumionen abhängigen Wechselwirkungen hinaus; sie wird folgerichtig sichtbar an einem Absinken von $T(x)$ mit wachsendem x . Sowohl Verengung als auch Verdünnung wirken gleichzeitig auf $T(x)$ ein. Es zeigt sich nun, daß der Anteil beider an der Gesamtwirkung sehr verschieden ist je nachdem, ob bei dem Phasenübergang $T(x)$ die Phase III beteiligt ist oder nicht. So manifestieren sich zwar bei dem direkten II-IV-Übergang (Abb. 2) die individuellen Größen der Fremdionen in etwas verschiedenen Neigungen von $T(x)$ bei $x=0$, aber alle $T(x)$ fallen mit wachsendem x , d.h. wachsender Verdünnung. Andererseits laufen die $T(x)$ für



parallel: die Verdünnung hat also auf den Isotopie-Effekt keinen Einfluß.

Dagegen wird bei Übergängen in oder aus III das Bild durch Verengung bzw. Aufweitung bestimmt, wie Abb. 3 und 4 zeigen: Die Unterschiede der Neigungen der $T(x)$ für unterschiedliche Fremdionen sind sehr groß, so daß die Verdünnungswirkung daneben klein erscheint. So ist z.B.

$$\frac{dT(x)|_{\text{Cs}}}{dx} - \frac{dT(x)|_{\text{Rb}}}{dx}$$

bei den Übergängen aus III (Abb. 3 und 4) rund zehnmal so groß wie bei den II-IV-Übergängen

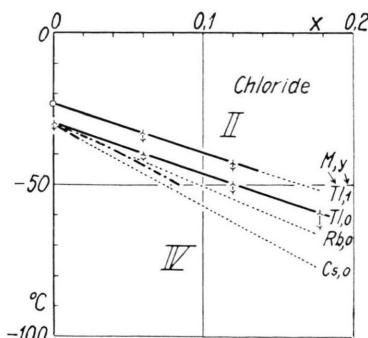


Abb. 2. II-IV-Übergang der Mischkristalle
 $[\text{N}(\text{H}_{1-y}\text{D}_y)_4]_{1-x}\text{M}_x\text{Cl}$.

Kurven ohne eingezogene Meßpunkte aus [13], sie enden rechts am Tripelpunkt. Bezeichnung der Meßpunkte siehe Abbildung 3. Punktiert: Tangenten bei $x=0$.

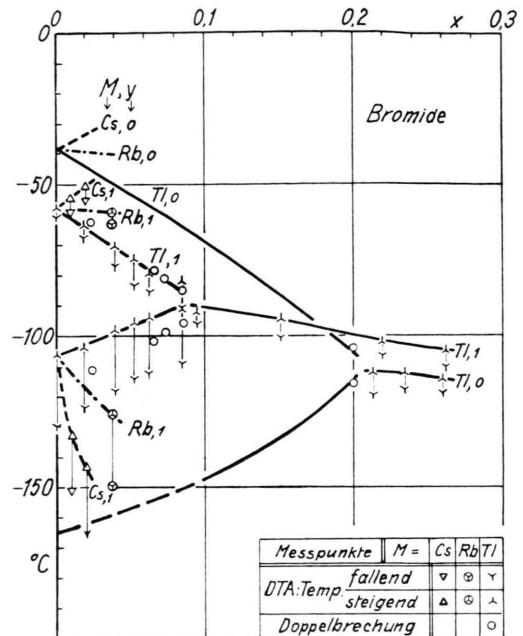


Abb. 3. Bromid-Mischkristalle. Die für $x=0$ bei $T=-38^\circ\text{C}$ bzw. -58°C einlaufenden Kurvenäste sind $T(x)$ für II-III-Übergänge, die bei -106°C bzw. -165°C einlaufenden III-IV-Übergänge, die rechts mit $\text{Tl}, 1$ bzw. $\text{Tl}, 0$ bezeichneten II-IV-Übergänge. Kurven ohne Meßpunkte aus [9, 13, 14].

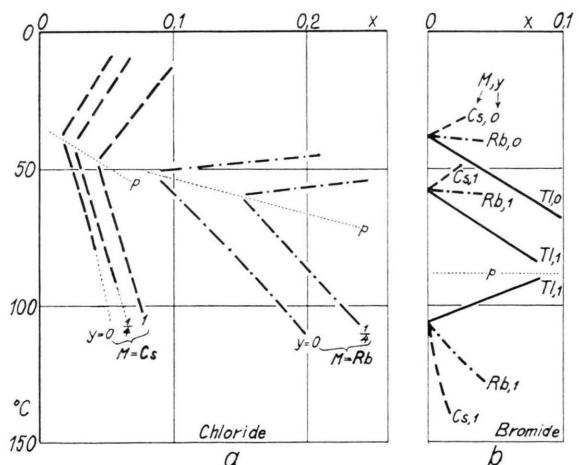


Abb. 4. II-III-IV-Übergänge. Kurvenäste oberhalb der Linie p trennen die Phasen II und III, diejenigen unterhalb p trennen III und IV. a) Chloride aus [13]; b) Bromide aus Abbildung 3. Alle III-IV-Äste sind wegen der großen Hysterese nicht gut definiert.

(Abb. 2). Auch haben die Neigungsunterschiede bei II-III und III-IV oder II-IV-Übergängen entgegengesetztes Vorzeichen. Man findet nun auch mit x steigende $T(x)$ der II-III-Übergänge bei Auf-

weitung mit dem großen Cs^+ und gleichzeitig steil abfallende $T(x)$ der III-IV-Übergänge (Abb. 3 und 4). Weiter kann bei den Chloriden die Phase III erzeugt werden [9, 14], und das um so eher, je mehr D durch H ersetzt wird [13] (Abb. 4a). Das hierzu Entgegengesetzte als Folge von Verengung und Deuterierung läßt sich bei den Bromiden beobachten (Abb. 3).

Offensichtlich besteht eine Entsprechung der $T(x)$ bei Verengung und der $T(P)$ [6]; die Analogie erstreckt sich auch auf die von Press u. Mitarb. [5] diskutierte Rolle der Deuterierung. Aufweitung aber würde dann dem Bereich negativer Drucke entsprechen, was von Yamada u. Mitarb. diskutiert [4] wird und in der vorliegenden Arbeit — wenigstens als Analogen — experimentell verifiziert ist.

Deuterierung und Verengung

Die Untersuchung, welchen Einfluß die Deuterierung auf die Wirkung der Aufweitung hat [13], führte u.a. zur Beobachtung eines auffallend großen negativen Isotopie-Effektes (IE) [15]. Hier folgt die Ergänzung durch Ausdehnung der Untersuchung auf die Verengung (Tl^+ als Fremdion; Abb. 3). Sie ermöglicht eine zusammenfassende Übersicht über alle Resultate einschließlich der früher erhaltenen [9, 14, 13].

Bezeichnet man nach dem Vorschlag von Hüller [15] das Ansteigen einer Phasenumwandlungs-temperatur T bei Deuterierung als positiven Isotopieeffekt (IE) und das Fallen von T bei Deuterierung als negativen IE, so sagen die Experimente:

Der IE ist positiv bei allen Übergängen in die Phase IV, also bei II-IV und III-IV. Der IE ist negativ bei den Übergängen II-III.

Wenn wir in ähnlicher Weise von einem positiven Verengungseffekt sprechen, wenn T bei Verengung steigt und von einem negativen Verengungseffekt (oder positiven Aufweitungseffekt), wenn T bei Verengung fällt, so sagen die Experimente:

Der Verengungseffekt ist positiv bei allen Übergängen in IV, also bei II-IV und III-IV. Der Verengungseffekt ist negativ bei II-III.

Daraus folgt: IE und Verengungseffekt verhalten sich bezüglich ihres Vorzeichens gleich. Dies ist analog dem Verhalten bei Deuterierung und Druckanwendung [6] oder der Ersetzung von Br durch Cl [17]. Abbildung 3 entspricht z.B. der Fig. 8 in der Arbeit von Press u. Mitarb. [5], aus der für

Drucke, bei denen III für deuteriertes und nicht deuteriertes Bromid existieren, ein großer negativer IE für den II-III-Übergang abzulesen ist.

Beispiele für Konsequenzen sind: Ein positiver IE kann durch einen negativen Verengungseffekt kompensiert werden. Oder: Ein negativer IE wird durch einen negativen Verengungseffekt, d.h. durch Aufweiten, vergrößert; das gerade war in einer früheren Arbeit [13] aufgefallen. Nicht sinnlos erscheint dem Verf. auch der Versuch, den am NH_4J ohne Druckanwendung nicht erreichbaren III-IV-Übergang durch Deuterieren und Tl -Zusatz auch bei Atmosphärendruck zu finden oder den direkten I-III-Übergang bei $(\text{NH}_4, \text{Cs})\text{J}$.

Der negative IE und der negative Verengungseffekt sind topologisch eine Folge des Schrumpfens des Existenzbereichs der Phase III, wobei der geschrumpfte Bereich innerhalb des nicht geschrumpften Bereichs liegt. Beim Schrumpfen bewegt sich der II-III-Übergang nach dem Inneren des ungeschrumpften Bereichs d.h. zu tieferen Temperaturen. Physikalisch bedeutet das: Beim Deuterieren verliert die Phase III an Stabilität; beim Erwärmen aus IV ist mehr Energie nötig, III zu erzeugen und III zerfällt bei fortgesetzter Erwärmung in II schon wieder eher, d.h. bei niedrigerer Energie.

Hüller und Kane berechneten für die Ammoniumbromide (wegen III nicht beobachtbare) Temperaturen der II-IV-Übergänge zu 159,7 bzw. 164,1 K mit positivem IE [3]. Lineare Extrapolation der II-IV-Äste in Abb. 3 würde bei $x=0$ etwa 182 bzw. 191 K ergeben. Aus linearer Extrapolation im P-T-Phasendiagramm von Press [5] und Garland [16] nach $P=0$ würde man etwa 190 bzw. 199 K erhalten. Die in vorliegender Arbeit gefundenen Werte liegen also zwischen den beiden anderen und näher dem experimentellen; bezüglich der Größe des positiven IE besteht im letzteren Falle sogar Übereinstimmung. Er ist ca. 2° größer als bei den Chloriden (Abbildung 2).

Die zwanglose Einbeziehung des negativen IE in die Phasendiagramme, d.h. seine phänomenologische Austauschbarkeit gegen einen negativen Verengungseffekt, ändert für den Verf. nichts an seiner Schwerverständlichkeit. Wohl aber scheint ihm der negative IE eine Schlüsselfunktion zu haben, weil die Deuterierung an der Geometrie des Gitters nach dem Befund von Press u. Mitarb. fast nichts ändert [5] und das mit kleiner Amplitude schwingende ND_4^+ nur wenig Möglichkeiten hat,

zum positiven Anteil der Gitterenergie von III verstkt beizutragen. (Siehe dazu die Diskussion in [5].)

Der Verf. mochte den Herren Prof. C. W. Garland (MIT), Dr. A. Hller und Dr. W. Press (Inst. f. Festkörperforschung KFA Jülich), Dr. I. R. Jahn

(Inst. f. Kristallographie d. Universität Tübingen) und Dr. V. Krmer (Kristallographisches Institut der Universität Freiburg) für hilfreiche Diskussionen, dem Max-Planck-Institut für Immunbiologie (Freiburg) aber für den die Arbeit ermöglichen den flüssigen Stickstoff danken.

- [1] H. A. Levy and S. W. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1536 (1952).
- [2] A. Hller, *Z. Physik* **254**, 456 (1972).
- [3] A. Hller and J. W. Kane, *J. Chem. Phys.* **61**, 3599 (1974).
- [4] Y. Yamada, M. Mori, and Y. Noda, *J. Phys. Soc. Japan* **32**, 1565 (1972).
- [5] W. Press, J. Eckert, D. E. Cox, C. Rotter, and W. Kamitakahara, *Phys. Rev. B* **14**, 1983 (1976).
- [6] R. Stevenson, *J. Chem. Phys.* **34**, 1757 (1961).
- [7] J. Itoh and Y. Yamagata, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 481 (1962).
- [8] V. G. Vaks and V. E. Schneider, *phys. stat. sol. (a)* **35**, 61 (1976).
- [9] P. Brauer, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1510 (1974).
- [10] H. Bärnighausen, pers. Mitteilung (1958).
- [11] G. Brauer u. Br. Willaredt, pers. Mitteilung.
- [12] A. Bußmann, Diplomarbeit Freiburg 1976.
- [13] P. Brauer u. I. R. Jahn, *Z. Naturforsch.* **33a**, 1093 (1978).
- [14] P. Brauer u. A. Bußmann, *Z. Naturforsch.* **31a**, 213 (1976).
- [15] A. Hller, persönlicher Hinweis.
- [16] C. W. Garland and R. A. Young, *J. Chem. Phys.* **49**, 5282 (1968).
- [17] I. R. Jahn, I. H. Brunskill, R. Bausch, and H. Dachs, *J. Phys. C* **8**, 3280 (1975).