

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 17 (1944)  
**Heft:** VII

**Artikel:** Röntgenometrische Untersuchungen an Kaliumphosphat bei tiefen Temperaturen  
**Autor:** Quervain, Marcel de  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-111520>

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

#### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 17.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Röntgenometrische Untersuchungen an Kaliumphosphat bei tiefen Temperaturen.

Von Marcel de Quervain.

(4. X. 1944).

## A. Einleitung und Problemstellung.

Über das Problem der Seignettelektrizität liegen bereits zahlreiche experimentelle Arbeiten vor, die sich zur Hauptsache mit den Anomalien der phänomenologisch messbaren Größen wie z. B. der spezifischen Wärme, der Dielektrizitätskonstanten, der elektrischen Polarisation, der elastischen, piezoelektrischen und optischen Konstanten bei der als Curiepunkt bezeichneten Umwandlungstemperatur befassen. Die meisten dieser Arbeiten haben Seignettesalz zum Gegenstand, während die anorganischen Salze  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  erst in neuerer Zeit in den Vordergrund gerückt sind. Bekanntlich lehnten sich die ersten theoretischen Ansätze zur Deutung der Erscheinungen an die Theorie des Ferromagnetismus an und waren vor allem darauf gerichtet, die beobachteten Effekte *formal* richtig wiederzugeben. Die Vorgänge bei der spontanen Polarisation des Kristalles aus der Kristallstruktur *modellmäßig* zu beschreiben, war für Seignettesalz nicht möglich, da eine Strukturbestimmung fehlte. Auch heute erscheint eine Behandlung des Problems von dieser Seite her aussichtslos, trotzdem inzwischen durch die Fourieranalyse von BEEVERS und HUGHES<sup>1)</sup> die Struktur aufgeklärt worden ist. Bei Kaliumphosphat sind wir dagegen über die relativ einfache Struktur durch eine Arbeit von WEST<sup>2)</sup> gut orientiert. SLATER<sup>3)</sup> hat, von dieser Struktur ausgehend, eine statistische Theorie der Umwandlung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entwickelt, welche imstande ist, die bemerkenswerteste Erscheinung, nämlich die spontane Polarisation des Kristalls unterhalb einer Temperatur von  $123^\circ \text{K}$  durch passende Wahl der Parameter und der Energiefunktion zu erklären.

Alle Theorien führen die Polarisation der Seignettelektrika auf Elemente des Kristallgitters zurück, welche ein Dipolmoment besitzen. Oberhalb des Curiepunktes mittelt sich eine makroskopisch feststellbare Polarisation wegen der statistischen Orientierung

\*

der Dipole heraus; unterhalb dieser Temperatur dagegen tritt sie zufolge einer spontanen Parallelorientierung in Erscheinung. In den Annahmen über die kausalen Zusammenhänge bei der Umwandlung gehen indessen die einzelnen Theorien, von denen wir die hauptsächlichsten kurz charakterisieren wollen, auseinander.

Die Theorie von KURTSCHATOV<sup>4)</sup> und FOWLER<sup>5)</sup> arbeitet mit frei drehbaren Dipolen von einem fest vorgegebenen Moment ohne mechanische Kopplung. Die gegenseitige Beeinflussung besteht in einem *inneren Lorentz'schen Feld*, das bei der Curietemperatur eine Parallelstellung der Dipole gegen die Wärmebewegung erzwingt. Diese Darstellung der Seignettelektrizität entspricht der Langevin-Weiss'schen Theorie des Ferromagnetismus. Hysteresiseffekte und die Existenz von einheitlich polarisierten Elementarbezirken scheinen die Analogie zu bestärken.

Nach MÜLLER<sup>6)</sup> ist eine *mechanische* Kopplung zwischen den Dipolen am Zustandekommen der Polarisation entscheidend beteiligt. Sie äussert sich in einer Deformation, welche der piezoelektrischen Deformation des Kristalls oberhalb des Curiepunktes entspricht. Deformation und Polarisation steigern sich gegenseitig bis zur Sättigung nach der Art eines autokatalytischen Vorganges.

JAFFE<sup>7)</sup> vergleicht die seignettelektrische Umwandlung mit derjenigen des Quarzes bei 575° und kommt zum Schluss, dass der Polarisation nicht massgebende Bedeutung zukommt. Diese ist vielmehr als *echte Pyroelektrizität* zu deuten, und bildet eine symmetribedingte Begleiterscheinung.

Im Zentrum der Theorie von SLATER steht die Hydrogenbindung OH-O, die nach PAULING<sup>8)</sup> und BERNAL und MEGAW<sup>9)</sup> wegen der Einwertigkeit des Wasserstoffions asymmetrischen Charakter besitzt. Je zwei Wasserstoffatome bilden zusammen mit einer PO<sub>4</sub>-Gruppe einen Dipol, der nach den sechs Koordinatenrichtungen orientiert sein kann. Oberhalb des Curiepunktes sind je zwei entgegengesetzte Richtungen im Mittel gleich stark vertreten, während unterhalb des Curiepunktes die Parallelstellung der Dipole in der Richtung der c-Achse aus energetischen Gründen eintreten muss. Die Orientierung *eines* Dipols bestimmt wegen des strukturellen Zusammenhangs sofort die Lage der benachbarten. Daher pflanzt sich die Polarisation schlagartig durch den ganzen Kristall resp. durch einen Mosaikblock fort im Sinn einer Umwandlung erster Art. Im Gegensatz zur Müller'schen Theorie ist hier eine Deformation am Vorgang nicht beteiligt. Auch das „innere Feld“ wird nicht genannt, obwohl es in den für die verschiedenen Dipolanordnungen aufgestellten Energietermen enthalten sein muss.

In dieser Situation wäre es nun wertvoll, weitere Anhaltspunkte über das kristallographische Verhalten der Seignettelektrika, insbesondere von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zu erhalten. Die Polarisation muss mit einer gegenseitigen Verschiebung von Gitterbestandteilen entgegengesetzter Polarität, also mit einer Strukturänderung verbunden sein. Wichtig wäre es vor allem zu wissen, ob diese Verschiebungen das ganze Gitter umfassen, oder ob sie nur auf bestimmte Ionensorten, z. B. den Wasserstoff, beschränkt sind. Bei Seignettesalz sind folgende kristallographische Veränderungen am Curiepunkt bekannt: Nach MÜLLER<sup>6)</sup> erleidet die Elementarzelle eine Winkeländerung  $y_z$  von 2,75' und nach VIGNESS<sup>10)</sup> eine Ausweitung von ca. 0,3%. STAUB<sup>11)</sup> und NÉMET<sup>12)</sup>, ferner KRUTTER und WARREN<sup>13)</sup> untersuchten an der gleichen Substanz die Intensitäten von Röntgenreflexionen, die Erstgenannten im besonderen ihre Abhängigkeit von einem elektrischen Feld. Anzeichen von strukturellen Änderungen konnten auf diesem Weg nachgewiesen werden. Entsprechende Messungen an Kaliumphosphat fehlen bis dahin und sollen hier durchgeführt werden.

Unklarheit herrscht ferner über die Grösse und Anordnung der „Weiss'schen Elementarbezirke“. Ihre Existenz wird aus der Diskrepanz zwischen der mit einem elektrischen Feld erreichbaren Sättigungspolarisation und der sich beim Abkühlen ohne Feld einstellenden spontanen Polarisation abgeleitet. Auch die Hysteresis der Polarisation und die dabei auftretenden Barkhausen-Sprünge werden darauf zurückgeführt. Abschätzungen über die Grösse fallen bei den verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich aus. KOBEKO und KURTSCHATOV<sup>14)</sup> nehmen kleine Bereiche an, die nur je ca.  $10^5$  Moleküle enthalten. DAVID<sup>15)</sup> schliesst ebenfalls auf kleine Bereiche; MÜLLER dagegen fordert auf Grund von beobachteten Barkhausensprüngen grosse makroskopisch sichtbare Bereiche. Wir haben in einer kurzen Mitteilung bereits über einzelne diesbezügliche Beobachtungen berichtet<sup>16)</sup><sup>17)</sup>.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, mit Hilfe von röntgenometrischen Messungen die *kristallographischen Veränderungen der Elementarzelle* von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und soweit als möglich auch der Struktur zwischen Zimmertemperatur und der Curietemperatur, vor allem aber bei der seignettelektrischen Umwandlung am Curiepunkt  $\Theta = 123^\circ \text{K}$  zu ermitteln. (Einzelne Untersuchungen sind auch auf  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  übertragen worden, dessen hochliegender Curiepunkt [ca.  $213^\circ \text{K}$ ] dem Experiment leichter zugänglich ist als derjenige von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .) Ferner sollen weitere Untersuchungen über die *Elementarbezirke* mitgeteilt werden.

Die *röntgenometrischen Methoden* dürfen für die Bestimmung von Strukturänderungen in dem speziell vorliegenden Fall nur mit gewissen Vorbehalten angewandt werden. Erstens kann über die *Lage und Verschiebung von Wasserstoffatomen* kaum etwas ausgesagt werden, was gerade im Hinblick auf die Theorie von Slater ausserordentlich wichtig wäre. Zweitens muss berücksichtigt werden, dass die Intensitäten der Röntgenreflexionen, welche als Basis für die Strukturbestimmung dienen, nicht allein von der *Geometrie des Gitters*, sondern auch von dessen Schwingungszustand abhängen. (Debye'scher Wärmefaktor). Dass dieser bei der Umwandlung unverändert bleibt, steht nicht fest und ist auch nicht zu erwarten. STAUB<sup>18)</sup> hat direkt versucht, die spontanen Intensitätsänderungen von Röntgenreflexionen ausschliesslich auf Veränderungen des Wärmefaktors zurückzuführen unter der Annahme, dass keine Strukturänderungen beteiligt sind. Schliesslich ist der *Mosaikaufbau* des Kristalls noch von Bedeutung für die Intensitäten der Reflexionen. Die bereits publizierten Resultate zeigen, dass auch hier mit Änderungen gerechnet werden muss. Bei der Diskussion der Messungen werden wir näher auf diese störenden Einflüsse eingehen.

## B. Messungen und Resultate.

### 1. Die Elementarzelle von $KH_2PO_4$ und ihre Temperaturabhängigkeit.

Die Grundlage für unsere Messungen bildet die Strukturbestimmung von WEST. Alle strukturellen Änderungen werden auf die dort angegebenen und für Zimmertemperatur als richtig angenommenen Werte der Elementarabstände und Basisparameter bezogen. Die Genauigkeit unserer relativen Messungen übertrifft diejenigen der genannten Absolutwerte. Weil in erster Linie die Änderungen interessieren, stört die willkürliche Normierung auf die West'schen Angaben weiter nicht.

Für den tetragonalen Kristall der Klasse  $D_{2d}$  ist eine kristallographische Aufstellung gewählt worden, die gegenüber der üblichen um  $45^\circ$  in der  $c$ -Achse gedreht ist. Die flächenzentrierte Elementarzelle umfasst damit das doppelte Volumen der von West verwendeten innenzentrierten und enthält 8 Moleküle. Alle Angaben, also auch die Indices der Reflexionen, beziehen sich auf dieses gedrehte System.

Bei Zimmertemperatur ( $290^\circ$  K) betragen die Elementarabstände:

$$\begin{aligned}a_1 &= a_2 = 10,508 \text{ \AA} \\c &= 6,970 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Die ersten größeren Untersuchungen der Streuwinkel  $2\vartheta$  zwischen Zimmertemperatur und ca.  $110^\circ$  K ergaben, dass die Zelle, abgesehen von der thermischen Schrumpfung, keine bedeutenden Veränderungen erleidet. Auch die Linienintensitäten von Pulverdiagrammen erscheinen auf den ersten Blick in ihrem gegenseitigen Verhältnis unverändert, wie das bei  $293^\circ$  und ca.  $110^\circ$  aufgenommene Doppeldiagramm (Fig. 1) zeigt.

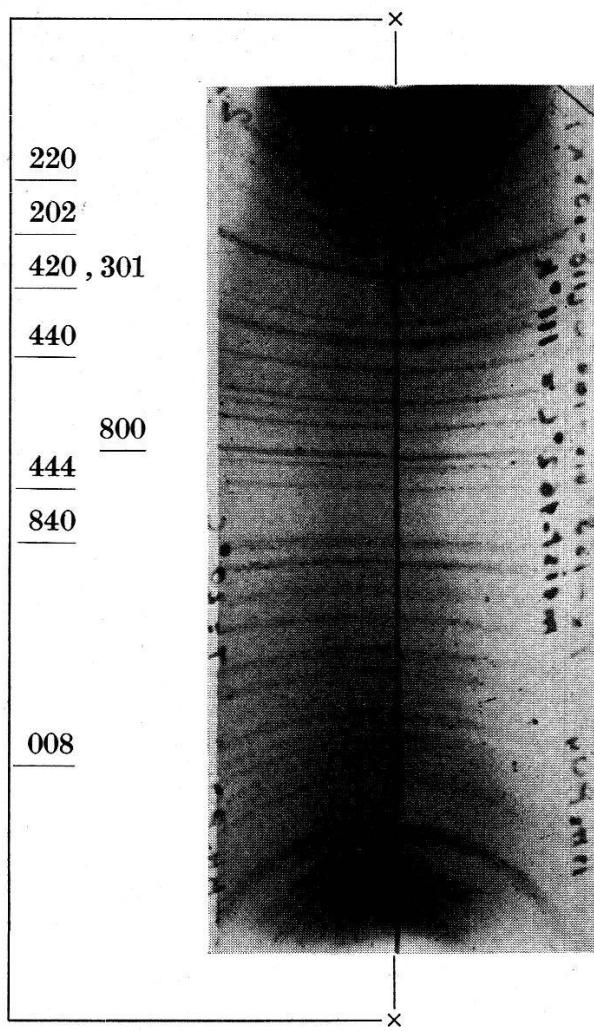


Fig. 1.

Debye-Scherrer-Aufnahme von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Linke Bildhälfte bei Zimmertemperatur ( $293^\circ$ ), rechte Hälfte bei  $T = 110^\circ$  K.

Die seignettelektrische Umwandlung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ist also *nicht* mit tiefgreifenden strukturellen Veränderungen verbunden. Dies wird der Grund dafür sein, dass WEST die Anomalie bei  $123^\circ$  K nicht bemerkt hat, als er Reflexionen zur Bestimmung des Temperaturfaktors bis zur Temperatur der flüssigen Luft verfolgte. Erst genauere Messungen mit einem Ionisationsspektrographen ( $\text{Cu}-\text{K}_\alpha$ -Strahlung) an Reflexionen höherer Ordnung haben am Curiepunkt

eine geringe Deformation der Elementarzelle zutage gefördert, ähnlich wie sie bei Seignettesalz beobachtet wurde. Sie besteht in einer Ausweitung der  $a_1$ -Achse und einer Kontraktion der  $a_2$ -Achse, nebst einer geringeren Ausweitung in der  $c$ -Richtung. Im spontan polarisierten Zustand ist  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  also *orthorhombisch*, und zwar kommt als einzige polare Klasse nur  $C_{2v}$  in Frage. Infolge der Deformation reduziert sich die vierzählige Drehspiegelachse zu einer Digyre, und damit fallen die Digyren senkrecht zur  $c$ -Achse weg. Um für den deformierten Kristall das gleiche rechtwinklige Achsenkreuz und damit die gleiche Indizierung beibehalten zu können, ist die flächenzentrierte Aufstellung gewählt worden. In den Pulverdiagrammen kann die geringe Abweichung vom tetragonalen System bei Verwendung gedrehter Präparate nicht erkannt werden. Aufnahmen mit ruhenden Pulverstäbchen dagegen, welche die einzelnen Pulverkörper wiedergeben, zeigen an den in Frage kommenden Linien eine Aufspaltung.

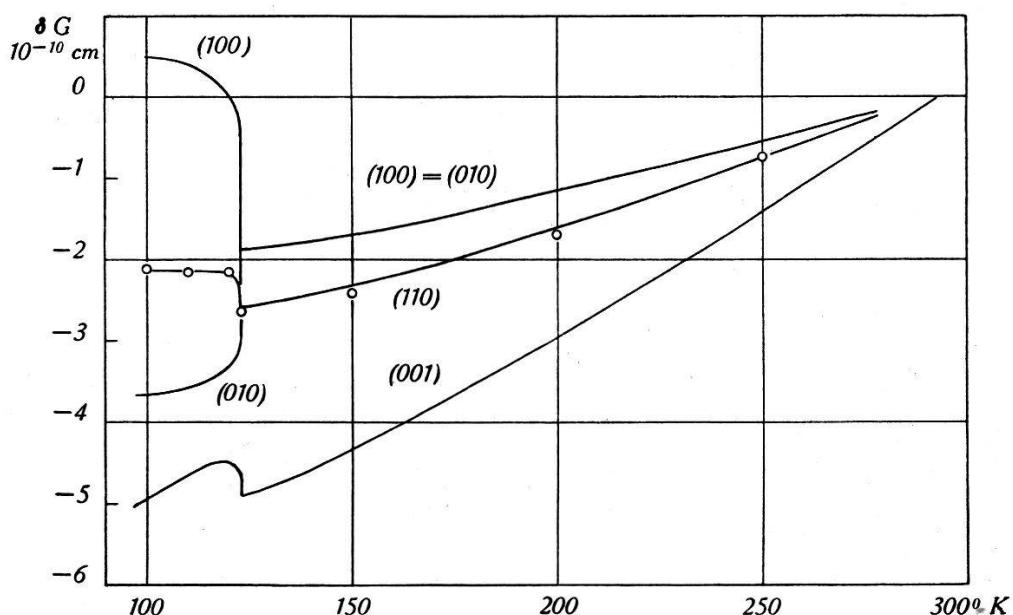


Fig. 2.

Temperaturabhängigkeit der Elementarabstände von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Kurven geschlossen bei 293 an Werte von West.  $\circ$  = Berechnete Punkte aus (100).

Aus der Fig. 2 ist der Temperaturverlauf der Identitätsabstände in der  $a$ - und  $c$ -Richtung wiedergegeben. Zur Kontrolle ist auch der Elementarabstand von Ebenen (110) gemessen und mit den anderen Resultaten verglichen worden.

Die Übereinstimmung zwischen der gemessenen und berechneten Kurve von (110) bestätigt, dass  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bis hinunter zum

Curiepunkt tetragonal bleibt. Aus den Messungen können noch folgende Zahlenwerte entnommen werden:

$$\begin{array}{l} \text{Mittlerer linearer Ausdehnungs-} \\ \text{koeffizient für } T > \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1/a \cdot da/dT = 2,0 \cdot 10^{-5} \\ 1/c \cdot dc/dT = 4,2 \cdot 10^{-5} \end{array} \right.$$

$$\begin{array}{l} \text{Mittlerer kubischer Ausdehnungs-} \\ \text{koeffizient für } T > \Theta \end{array} \left\{ \begin{array}{l} 1/V \cdot dV/dT = 8,2 \cdot 10^{-5} \end{array} \right.$$

$$\text{Achsenverhältnis } a:c \text{ für } T = 293^{\circ}\text{K} = 1 : 0,6634$$

$$\text{Achsenverhältnis } a:c \text{ für } T = 125^{\circ}\text{K} = 1 : 0,6607$$

$$\text{Achsenverhältnis } a:b:c \text{ für } T = 110^{\circ}\text{K} = 1 : 0,9924 : 0,6582$$

(Am orthorhombischen Kristall bezeichnen wir die verkürzte *a*-Achse als *b*-Achse.)

Die Winkeländerung  $\Delta\gamma$  zwischen zwei Ebenen (110) und (110) des Wachstumsprismas beträgt bei Abkühlung von 123° bis 100° K 27', also ca. zehnmal soviel wie bei Seignettesalz. Wie später gezeigt wird, lassen sich die Veränderungen der Elementarzelle nicht ohne weiteres auf einen makroskopischen Kristall übertragen, sodass die Winkeländerung am Wachstumsprisma (110) unter Umständen nicht zu erkennen ist.

Bemerkenswert ist die Ähnlichkeit zwischen dem Temperaturverlauf der Deformation und der spontanen Polarisation unterhalb des Curiepunktes. Besonders augenfällig wird die Parallelität, wenn man die Polarisation, gemessen von BANTLE und von ARX<sup>19</sup>), mit der Winkeländerung  $\Delta\gamma$  vergleicht (Fig. 3). Die Kurven sind bei 100° und 123° zur Deckung gebracht.

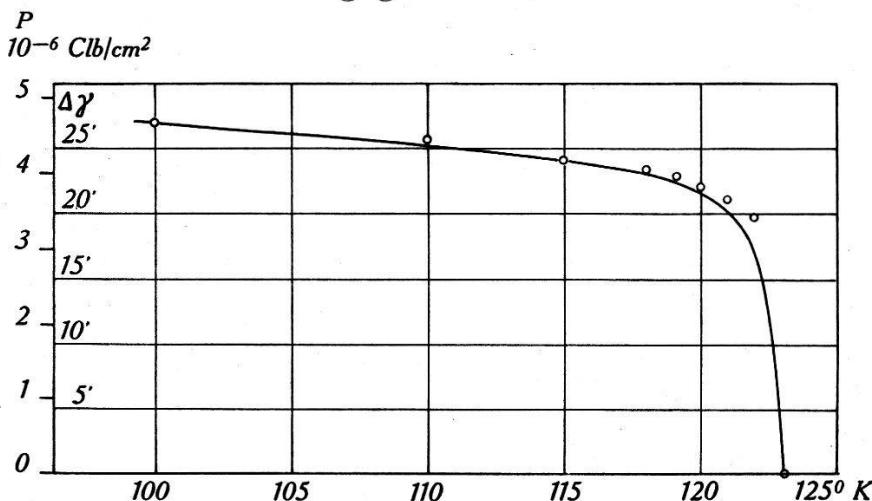


Fig. 3.

Temperaturverlauf der Polarisation nach Bantle und von Arx (ausgezogene Kurve). Winkeländerung  $\Delta\gamma$  zwischen den Ebenen (110) und (110) (Kreise).

Es fragt sich nun, ob für die Proportionalität zwischen Polarisation und Deformation die gleiche Konstante gilt, wie beim Piezo-

effekt oberhalb des Curiepunktes. MÜLLER<sup>6)</sup> hat bereits darauf hingewiesen, dass dies bei Seignettesalz zutrifft. Direkte Messungen der Polarisation als Funktion der Deformation oberhalb des Curiepunktes fehlen leider. Der Zusammenhang lässt sich aber auf zwei verschiedene Arten indirekt ermitteln: Einerseits aus den piezoelektrischen und elastischen Gleichungen unter Elimination der Kraft und anderseits aus den Gleichungen des inversen Piezoeffekts und der Feldabhängigkeit der Polarisation (Suszeptibilität) unter Elimination des Feldes.

In der von uns gewählten Aufstellung lautet das Schema der Piezomoduln für die Klasse  $D_{2d}$ :

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} - d_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

Die uns interessierenden piezoelektrischen und elastischen Gleichungen heissen also:

$$P_z = d_{31}X_x + k_3E_z$$

$$x_x = s_{11}X_x + d_{31}E_z$$

$$y_y = s_{12}X_x - d_{31}E_z$$

$P$  = Polarisation

$X$  = Druck

$k$  = el. Suszeptibilität

$E$  = el. Feldstärke

$x \left. \right\} =$  spez. Längenänderung

$y \left. \right\} =$  Elastizitätskonstante

In diesen Gleichungen ist der Einfluss eines elektrischen Feldes enthalten. Setzt man  $E_z = 0$ , so folgt

$$P_z = \frac{d_{31}}{s_{11} + s_{12}} (x_x + y_y)$$

In der West'schen Aufstellung wird diese Gleichung einfacher dargestellt durch  $P_z = d'_{36}/s'_{66} \cdot x'_y$ , denn es gilt  $d'_{36} = 2d_{31}$  und  $s'_{66} = 2(s_{11} + s_{12})$ , ferner  $x'_y = x_x + y_y$ .

Die andere Beziehung gewinnt man, wenn man  $X_x = 0$  setzt und das Feld eliminiert:

$$P_z = \frac{k_3}{2d_{31}} (x_x + y_y)$$

Ist wirklich die seignetteelektrische und die piezoelektrische Polarisation in gleicher Weise eine Funktion der Deformation ( $x_x + y_y$ ), so müssen die Quotienten  $d_{31}/(s_{11} + s_{12})$  bzw.  $k_3/2d_{31}$  den gleichen Wert besitzen wie  $P_z/(x_x + y_y)$  unterhalb des Curiepunktes.

Nach Messungen von BANTLE und CAFLISCH<sup>20)</sup> und v. ARX<sup>21)</sup> kennen wir den Temperaturverlauf von  $d_{31}$  bzw.  $d'_{36}$ . Er ist charakterisiert durch einen *enormen* Anstieg auf den tausendfachen Betrag gegen den Curiepunkt hin. Die Konstante  $s_{11} + s_{12}$  bzw.  $s'_{66}$  kann aus Resonanzmessungen von LÜDY<sup>22)</sup> angenähert berechnet werden. Auch hier ist eine Zunahme gegen den Curiepunkt festzustellen. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $k_3$  entnehmen wir der Arbeit von BUSCH<sup>21)</sup>.

Aus den in Fig. 3 wiedergegebenen Messungen folgt als Proportionalitätskonstante zwischen spontaner Polarisation und Deformation:

$$\left( \frac{P_z}{(x_x + y_y)} \right)_{T=110^\circ} = \begin{cases} 6,15 \cdot 10^{-4} \text{ Clb/cm}^2 \\ = 1,85 \cdot 10^6 \text{ CGS} \end{cases}$$

Während die Berechnung aus Piezomodul und Elastizitätskonstanten für  $T = 133^\circ \text{ K}$  bei einer starken Temperaturabhängigkeit einen abweichenden Wert von  $0,88 \cdot 10^6 \text{ CGS}^*$ ) ergibt, folgt aus der Suszeptibilität und dem Piezomodul

$$\left( \frac{k_3}{2d_{31}} \right)_{T=133^\circ} = 1,95 \cdot 10^6 \text{ CGS}$$

eine bemerkenswerte Übereinstimmung, wenn man berücksichtigt, dass Zähler und Nenner für sich im Bereich von Zehnerpotenzen variieren.

BANTLE und CAFLISCH<sup>20)</sup> haben einerseits auf den weitgehend parallelen Verlauf von  $k_3$  und  $d'_{36}$  oberhalb  $\Theta$  hingewiesen und andererseits gezeigt, dass der Quotient noch etwas temperaturabhängig bleibt. Aus Fig. 4 ist ersichtlich, dass  $k_3/d'_{36}$  eine beinahe lineare Temperaturfunktion ist.

Unser Messpunkt bei  $110^\circ$  liegt in der allgemeinen Richtung, welche die Kurve oberhalb des Curiepunktes hat. Wir vermuten daher, dass am Curiepunkt, trotz der extremen Werte, welche  $k_3$  und  $d'_{36}$  für sich annehmen, keine wesentliche Unstetigkeit für den Quotienten  $k_3/d'_{36}$  vorhanden ist.

Streng genommen ist unterhalb des Curiepunktes für die Elastizitätskonstanten und Piezomodulen nicht mehr das der Klasse  $D_{2d}$  zugehörige Schema anzuwenden, sondern das für  $C_{2v}$  gültige. Es lautet:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array}$$

\*) Die Werte für  $s'_{66}$  verdanke ich Herrn Dr. B. MATHIAS.

Aus der untersten Zeile, die uns allein interessiert, geht hervor, dass  $d_{31} \neq d_{32}$ . Ähnliches gilt für die Elastizitätskonstanten. Ferner tritt als neuer Modul  $d_{33}$  auf. Durch Druck in der  $c$ -Achse kann demnach die Polarisation verändert, offenbar vermindert, werden. Dieser Effekt ist in der höheren Symmetrieklasse als quadratischer Piezoeffekt bezeichnet und auf Modulen höherer Ordnung zurückgeführt worden. JAFFE<sup>7)</sup> hat bereits richtig darauf aufmerksam gemacht, dass infolge der Deformation neue Modulen in Erscheinung treten müssen. Wegen der Umklappung der Polarisation in einem elektrischen Feld muss die Elektrostriktion  $z_z = d_{33} \cdot E_z$  bilinear verlaufen ( $d_{33}$  ändert mit dem Feld das Vorzeichen).

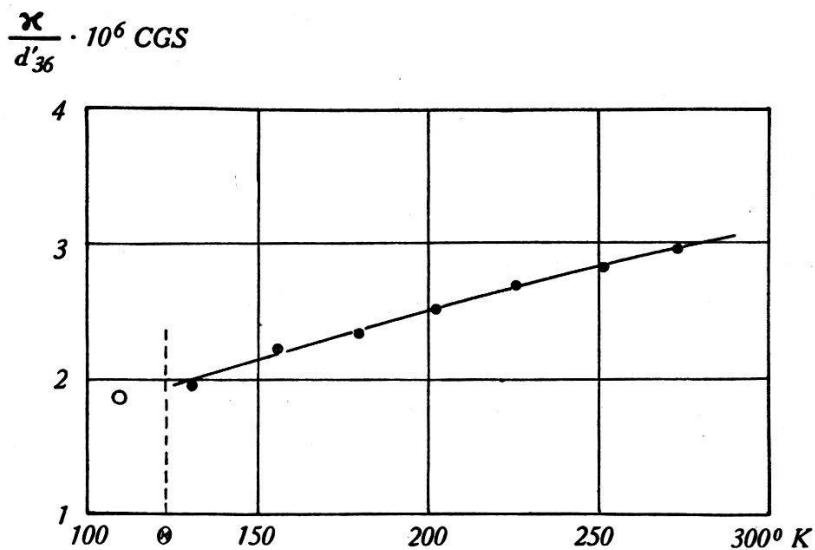


Fig. 4.

Temperaturverlauf des Quotienten  $\frac{k_3}{d'_{36}}$ .

- Werte nach Messungen von Busch, Bantle und v. Arx.
- Quotient  $P_z/(x_x + y_y)$  aus röntgenometrischen Messungen.

Die Messungen der Identitätsabstände zeigen zusammenfassend, dass *piezoelektrische* und *spontane* Polarisation der Symmetrie und Größenordnung nach mit *derselben* Deformation der Elementarzelle verknüpft sind. Wir schliessen daraus, dass beide in der Geometrie des Kristallgitters begründet sind und auf den gleichen strukturellen Verschiebungen beruhen.

Mit unserer Apparatur konnte die Temperatur um höchstens  $20^\circ$  unter den Curiepunkt von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gesenkt werden. Über das kristallographische Verhalten dieses Salzes am sog. „unteren Curiepunkt“ bei ca.  $90^\circ$  K, kann daher nichts ausgesagt werden. Hingegen ist der entsprechende Temperaturbereich bei  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  leicht zugänglich. Wie erwartet, bleibt  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bis hinunter zur Temperatur der flüssigen Luft orthorhombisch und damit auch polari-

siert. Übereinstimmend mit Messungen von BANTLE<sup>24)</sup> kann die Umorientierung der Polarisation durch ein elektrisches Feld unterhalb 140° nur noch schwer erzwungen werden. Zweifellos verhält sich auch KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> bei tieferen Temperaturen entsprechend. (Siehe auch BUSCH und GANZ<sup>25)</sup>.)

## 2. Die seignettelektrischen Elementarbezirke.

Über die Grösse der in KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> vorhandenen einheitlich polarisierten Elementarbezirke scheinen die grossen Barkhausensprünge, welche in elektrischen Hysteresiskurven auftreten, eindeutig Aufschluss zu geben (v. ARX<sup>21</sup>), ZWICKER<sup>26</sup>) u. a.). Aus der geringen Zahl von Sprüngen gelangt man zu Abmessungen von Millimetern. Damit ist aber ein Teil der elektrooptischen Messungen von ZWICKER nicht in Übereinstimmung zu bringen. Unterhalb des Curiepunktes fällt nämlich die Doppelbrechung eines feldfrei abgekühlten Kristalls bei transversaler Blickrichtung (parallel *a* oder *b*) genau zusammen mit dem Mittelwert aus der Doppelbrechung des nach +*c* und -*c* einheitlich polarisierten Kristalls

$$\frac{n'_a - n_c}{\lambda} = \frac{(n_a + n_b)/2 - n_c}{\lambda}$$

Das lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass der feldfrei abgekühlte Kristall *zu gleichen Teilen* aus einer grossen Zahl positiver und negativer Bereiche besteht. Dann nämlich muss der Kristall makroskopisch optisch einachsig bleiben und wird nur eine geringe, mit der allgemeinen Gitterausweitung zusammenhängende Doppelbrechungsänderung zeigen. Der Einfluss des elektrischen Feldes auf die Doppelbrechung liegt hauptsächlich in der Parallelorientierung der Bereiche und nur zu einem Bruchteil in einer wirklichen Veränderung der Brechungsindices. Aus der Streuung der spontanen Doppelbrechung gegenüber dem oben erwähnten Mittelwert kann statistisch die Anzahl der Bereiche berechnet werden. Nimmt man eine mittlere Streuung  $\delta$  von 0,5% an, so müsste das untersuchte Kristallvolumen von ca. 1 cm<sup>3</sup> aus  $N = 1/\sqrt{\delta^2} = 4 \cdot 10^4$  Bezirken bestehen, vorausgesetzt, dass sie gleich gross und in ihrer Orientierung unabhängig sind. Diese beiden Voraussetzungen sind allerdings nicht begründet. Immerhin fordern die Beobachtungen von ZWICKER gleiche Volumen von beiden Bereichsorten in ungefähr gleichmässiger Durchmischung. Die Frage nach der Grösse der Bezirke ist also noch durchaus offen.

Bei den Untersuchungen von Röntgenreflexionen am Einkristall konnte eine Erscheinung beobachtet werden, welche die letztgenannte Beobachtung von ZWICKER zu stützen scheint.

Zerfällt ein  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Kristall in Bereiche von entgegengesetzter Polarisationsrichtung, so sind die kristallographischen Achsen-Systeme der beiden Bereicharten gegeneinander um  $90^\circ$  in der  $c$ -Achse gedreht und an der  $a - b$ -Ebene gespiegelt. Kristallographisch gesprochen, wäre also  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in sich verzwillingt nach der Achse [001] und der Ebene (001). Weil die Drehung um  $c$   $90^\circ$  und nicht  $180^\circ$  beträgt, würde man von Wendezwillingen sprechen (NIGGLI<sup>27</sup>). Parallel zu einer am unpolarisierten tetragonalen Kristall nach (100) geschnittenen Fläche liegen also im bereichsweise polarisierten, orthorhombischen Zustand gleichzeitig Netzebenen (100) und (010). Die Netzebenenabstände von (100) und (010) unterscheiden sich nur wenig voneinander. Also sollten die Reflexionen  $(h00)$  und  $(0h0)$  gleichzeitig an einer Fläche erhalten werden, wenn der primäre Röntgenstrahl auf beiderlei Bereiche trifft und der Kristall um die geringe Differenz der Glanzwinkel gedreht wird. Wie Fig. 5

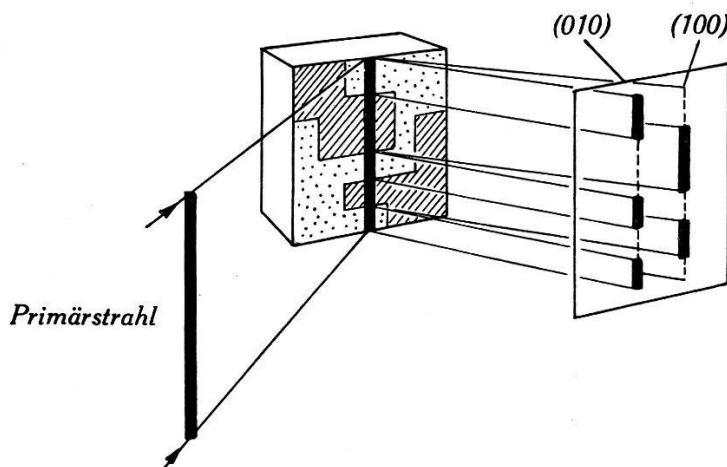


Fig. 5.

Gleichzeitiges Auftreten der Reflexionen  $(h00)$  und  $(0h0)$  an der gleichen Fläche infolge entgegengesetzter polarisierter Elementarbereiche.

veranschaulicht, müssen sich die Bereiche in der Struktur der photographisch aufgenommenen Reflexionen abzeichnen, so dass sich ihre Ausdehnung parallel zur Primärstrahlblende direkt messen lässt. Dreht man den Kristall um  $90^\circ$  in der Reflexionsebene, bekommt man die Ausdehnung senkrecht dazu.

Wie gross müssen die Bereiche mindestens sein, damit sie sich noch abzeichnen? Durch Abdecken des Kristalls mit dünnen Drähten und Metallbändern konnte ermittelt werden, dass Bereiche von ca. 0,1 mm Ausdehnung noch erkennbar sein sollten.

Fig. 6a zeigt die Reflexionen (800) und (080) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , aufgenommen an der gleichen Fläche eines feldfrei auf  $113^\circ\text{K}$  abgekühlten Kristalls. Die Linien sind von gleicher Intensität und entbehren jeder alternierenden Struktur.

Dass sie wirklich entgegengesetzt polarisierten Bereichen zuordnen sind, beweisen Fig. 6b und 6c, welche nach Anlegen eines elektrischen Feldes von  $200\text{ V/cm}$  in der  $+c$ - und  $-c$ -Richtung (senkrecht zur Längenausdehnung der Linien) aufgenommen wurden. Eine Linie ist jeweils auf Kosten der anderen geschwächt. Dasselbe gilt für die Reflexionen (12 0 0) und (0 12 0). Bei diesen sind die Linien  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  ganz aufgespalten (Fig. 6d).

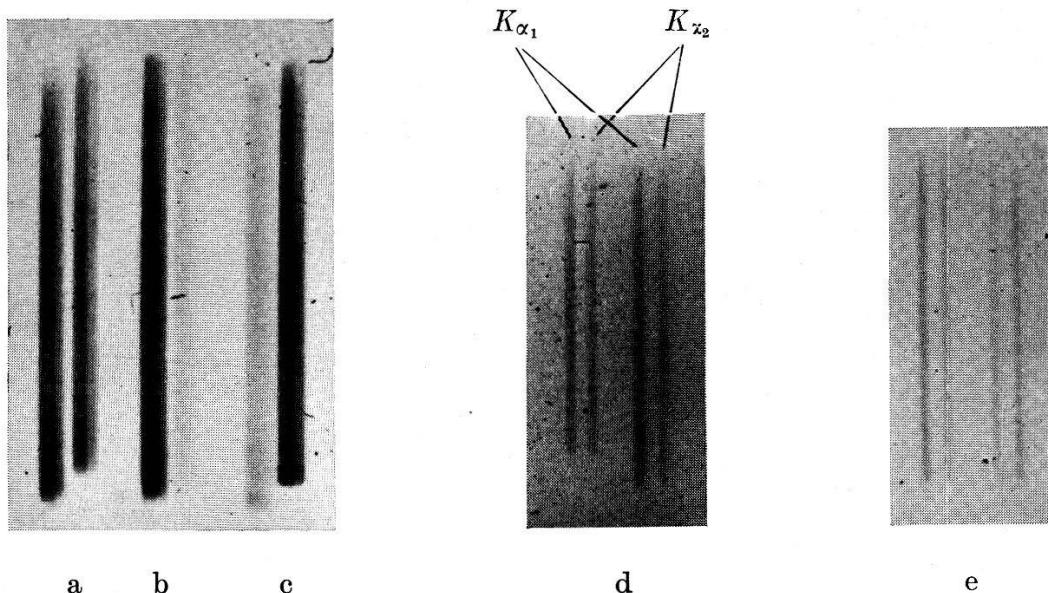


Fig. 6.

a Reflexion (800) bzw. (080) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei  $T = 113^\circ\text{K}$  ohne elektr. Feld  $E_z$ ; b und c Reflexion (800) bzw. (080) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei  $T = 113^\circ\text{K}$  mit elektr. Feld  $E_z$ ; d Reflexion (12 0 0) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei  $T = 110^\circ\text{K}$ . c-Achse senkrecht zur Linie; e Reflexion (12 0 0) von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei  $T = 110^\circ\text{K}$ . c-Achse parallel zur Linie.

Wir ziehen den Schluss, dass die Elementarbereiche tatsächlich klein (unter  $0,1\text{ mm}$ ), und über den Kristall gleichmässig verteilt sind. Dazu ist allerdings zu bemerken, dass die Cu-Strahlung im Gegensatz zu den optischen Messungen nur eine dünne Oberflächenschicht von ca.  $0,1\text{ mm}$  Stärke erfasst. Es fragt sich nun, wie die grossen Barkhausensprünge zustande kommen. Man hat offenbar zu unterscheiden zwischen Kristallbereichen, die in einem elektrischen Wechselfeld als Ganzes umklappen und den Elementarbereichen, in die der Kristall am Curiepunkt spontan zerfällt. Wir stellen uns vor, dass eine grosse Zahl von Elementarbezirken zu einem *übergeordneten Verband* zusammengeschlossen sein kann, der wegen verschiedener mechanischer Verspannung oder wegen

Wachstumsstörungen gegen einen Nachbarverband abgegrenzt ist und ein etwas anderes Koerzitivfeld benötigt. Die Barkhausen-sprünge werden also durch sprunghafte Parallelorientierung in den übergeordneten Verbänden verursacht.

An den Aufnahmen Fig. 6a – 6d, bei denen die Linien senkrecht zur  $c$ -Richtung verlaufen, fällt eine Höhenverschiebung zwischen  $(h00)$  und  $(0h0)$  auf. Fehler in der Justierung des Kristalls kommen als Ursache nicht in Frage, denn die Verschiebung erhält sich konstant nach wiederholtem Neujustieren, verschwindet aber, wenn man die Linien parallel zu  $c$  aufnimmt (Fig. 6e). Es gibt nur die eine Erklärung, dass alle positiv polarisierten Bereiche gegen die negativ polarisierten um die  $c$ -Richtung etwas verdreht sind. Die eine Sorte streut also etwas mehr nach oben, die andere mehr nach unten. Aus der Höhenverschiebung berechnet sich die Verdrehung  $\Delta\alpha$  zu  $26'$ . Vergleicht man diesen Winkel mit der Winkeländerung  $\Delta\gamma$  am Prisma  $(110)$ , so zeigt sich, dass

$$\Delta\alpha \approx \Delta\gamma \text{ (Vergl. Fig. 3)}$$

Nehmen wir an, dass die Bereiche durch Prismen von der Form  $\{110\}$  begrenzt sind, dann folgt die beobachtete Verdrehung zwangslässig, wenn wir die entgegengesetzten Bereiche zu einer alternierenden Struktur zusammenfügen (Fig. 7).

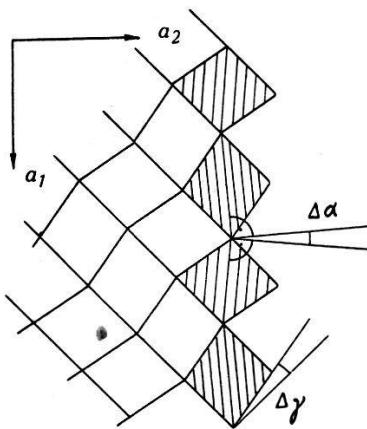


Fig. 7.  
Anordnung der Elementarbereiche in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (schematisch).

Solche *Wechselstrukturen*, welche aus Kristalliten von niedrigerer Symmetrie als die des Makrokristalls zusammengesetzt sind und sich bei einer bestimmten Temperatur auflösen, sind bekannt. Leucit z. B. besteht unterhalb  $600^\circ\text{C}$  aus einer pseudokubischen Wechselstruktur tetragonaler Lamellen und geht oberhalb dieser Temperatur in eine echt kubische Modifikation über. Boracit

verhält sich gleich bei  $265^{\circ}\text{C}$ . Wie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  gehört auch Boracit einer azentrischen Kristallklasse an ( $T_d$ )

NIGGLI<sup>27)</sup> bezeichnet Modifikation einer Substanz, die durch geringe struktursymmetrische Unterschiede charakterisiert sind als „Unterarten“. Hoch- und Tieftemperaturquarz gehören dazu. Die bei höherer Temperatur stabile Unterart besitzt gewöhnlich die höhere (vollkommene) Symmetrie.

Im ganzen kristallographischen Verhalten fällt also die Umwandlung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  trotz ihrer elektrischen Besonderheiten nicht aus der Reihe der als „gewöhnlich“ bezeichneten bekannten Kristallumwandlungen.

In der erwähnten ersten Publikation<sup>16)</sup> finden sich zwei Aufnahmen von (800) bzw. (080) an  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , die ein starkes Alternieren der Intensität zwischen den beiden Linien zeigen, wie es zu erwarten wäre, wenn die Bereiche von der Größenordnung von Millimetern sind. Weitere Aufnahmen haben indessen diesen Schluss nicht bestätigt. Der Effekt ist allein auf Verwerfungen und Verdrehungen der oben erwähnten Makrobezirke zurückzuführen. Sind

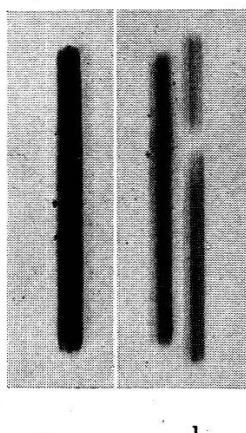


Fig. 8.  
a              b

- a Reflexion (800) von  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bei Zimmertemperatur ( $293^{\circ}\text{K}$ );  
b Reflexionen (800) und (080) bei  $T=205^{\circ}\text{K}$ . (Linien senkrecht zur  $c$ -Richtung).

diese Verdrehungen grösser als die Schwenkung des Kristalls während der Aufnahme, kann die eine oder andere Linie bereichweise ausgelöscht werden. Je nach der Richtung der Verdrehung treten auch Lücken und Überdeckungen auf. Ein Beispiel zeigt Fig. 8b (Reflexionen (800) und (080) an  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  bei  $T = 205^{\circ}\text{K}$ . Linien senkrecht zur  $c$ -Richtung). Schliesst man die unterbrochene Linie zusammen und zieht die sich überdeckende auseinander, so erhalten beide gleiche Länge wie die bei Zimmertemperatur aufgenommene Linie (Fig. 8a). Oberhalb der Nahtstelle sind offenbar die Bereiche (800) nach oben und die Bereiche (080) nach unten gedreht, unter-

halb der Naht umgekehrt. Sind mehrere Knickstellen vorhanden, können grosse Elementarbereiche vorgetäuscht werden.

Eigenartig ist das Verhalten der Elementarbereiche in einem elektrischen Feld. Wir legen in die *c*-Richtung eines polarisierten  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Kristalls ein variables elektrisches Feld und verfolgen mit dem Ionisationsspektrographen einerseits die Veränderung der Streuwinkel von  $(h00)$  und  $(0h0)$  und andererseits die Stellung des Kristalls, welche maximale Reflexionsintensität ergibt, in Funktion der Feldstärke. Die *c*-Richtung des Präparates liegt bei diesem Versuch parallel zur Spektrographenachse. Normalerweise sind Streuwinkel und Kristallstellung fest miteinander gekoppelt, indem z. B. bei einer thermischen Gitterkonstantenänderung der Kristall um den halben Winkelwert der Verschiebung der Reflexion nachjustiert werden muss. Wir müssen hingegen mit zunehmender Feldstärke an der Kristallstellung erhebliche Korrekturen vorneh-

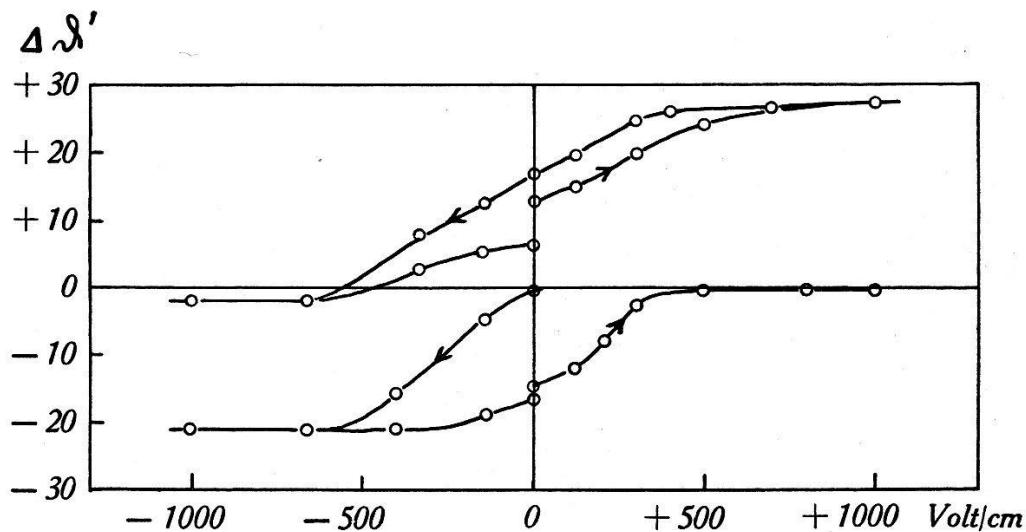


Fig. 9.

Verdrehung der Elementarbereiche gegen die Schnittfläche des Kristalls in Abhängigkeit von einem elektrischen Feld.

men, ohne dass sich überhaupt die Reflexion merklich verschiebt. Das bedeutet, dass sich die Elementarbereiche unter der Wirkung des elektrischen Feldes um die *c*-Achse drehen, ohne sich in ihrer Gestalt messbar zu verändern. (Die Veränderung des Elementarabstandes muss bei einer Feldstärke von 5000 Volt/cm kleiner als 0,001 Å sein). Die Verdrehung  $\Delta\vartheta'$  der Netzebenennormalen von  $(100)$  und  $(010)$  als Funktion der Feldstärke ist in Fig. 9 dargestellt.

Als Bezugsebene dient die rückwärtige Auflagefläche des Kristalls. Das Feld bewirkt natürlich auch ein Umklappen der Polarisierung in den Bereichen und hat Schwächung der einen und Verstärkung der anderen Linie zur Folge. Nach Fig. 9 stellt sich die

jeweils zahlenmässig vorherrschende Bereichsorte der Auflagefläche des Kristalls parallel, während die restlichen, noch nicht umgeklappten Bereiche, welche an der Oberfläche kleben gegen die Bezugsfläche um den Winkel  $\Delta\alpha = 20' - 28'$  verdreht sind, in Übereinstimmung mit der Höhenverschiebung der Linien auf den photographischen Aufnahmen. Bemerkenswert ist noch, dass eine Reflexion ( $h00$ ) oder ( $0h0$ ), welche durch ein elektrisches Feld zum Verschwinden gebracht wird, nach Abschalten des Feldes und Kurzschliessen des Kristalls im Verlauf von ca. 15 Minuten wieder erscheint, ohne aber die Hälfte der Maximalintensität wieder zu erlangen.

Die photographischen Aufnahmen liefern einmal eine obere Grenze für die Grösse der Bereiche. Es gelingt auf anderem Wege, diese Grenze noch herunterzudrücken. An Pulveraufnahmen, bei denen das Präparat nicht gedreht wird, kann nämlich kontrolliert werden, ob die einzelnen Körner sich homogen als Elementarbereiche polarisieren, oder ob sie nochmals in kleinere, entgegengesetzt polarisierte Bereiche zerfallen. Solche Diagramme, aufgenommen bei  $T < \Theta$  zeigen in der Tat, dass in Reflexionen ( $hkl$ ) mit  $h \neq k$  gelegentlich einzelne Körner doppelt abgezeichnet sind (nicht zu verwechseln mit dem  $K_\alpha$ -Doublett). Damit ist erwiesen, dass mindestens diese Körner von ca. 0,05 mm Durchmesser aus mehreren Elementarbezirken bestehen. Die untere Grenze für die Grösse der Bereiche kann wegen der Tatsache, dass die Linien oberhalb und unterhalb  $\Theta$  gleich scharf erscheinen, ca. zu  $10^{-4}$  cm angenommen werden.

### 3. Die Basisstruktur von $KH_2PO_4$ .

Nach WEST ist die Basis von  $KH_2PO_4$  durch folgende, auf die flächenzentrierte Aufstellung umgerechneten Daten gekennzeichnet:

Raumgruppe:  $D_{2d}^{12}$

Punktlagen: 8 P in 000;  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$   
               8 K in  $00\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$   
               32 O in  $xyz$ ;  $\frac{1}{4} - x \frac{1}{4} + y \frac{1}{4} + z$ ;  
                    $\bar{x} \bar{y} z$ ;  $\frac{1}{4} + x \frac{1}{4} - y \frac{1}{4} + z$ ;  
                    $\bar{y} x \bar{z}$ ;  $\frac{1}{4} + y \frac{1}{4} + x \frac{1}{4} - z$ ;  
                    $y \bar{x} \bar{z}$ ;  $\frac{1}{4} - y \frac{1}{4} - x \frac{1}{4} - z$  }  $+ \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

\*

Mit den Parameterwerten:  $x_o = 0,112$      $y_o = 0,032$      $z_o = 0,139$  } Einheiten der Elementarabstände

Für die 16 H-Atome ist die wahrscheinlichere der zwei 16-zähligen Punktlagen gewählt worden, nämlich

$$\left( x \frac{1}{4} - x \frac{1}{8}; x \frac{3}{4} + x \frac{1}{8}; \frac{1}{4} - x \frac{7}{8}; \frac{3}{4} + x x \frac{7}{8} \right) + \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

mit  $x_H = \frac{1}{8} - \frac{x_o + y_o}{2} = 0,050$ .

Fig. 10 stellt die Vertikalprojektion der Elementarzelle auf die Ebenen der  $a$ -Achsen dar.

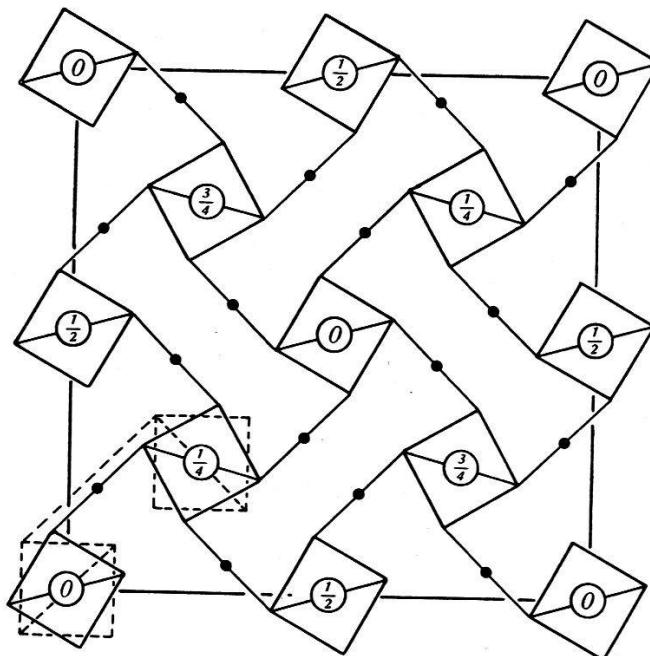


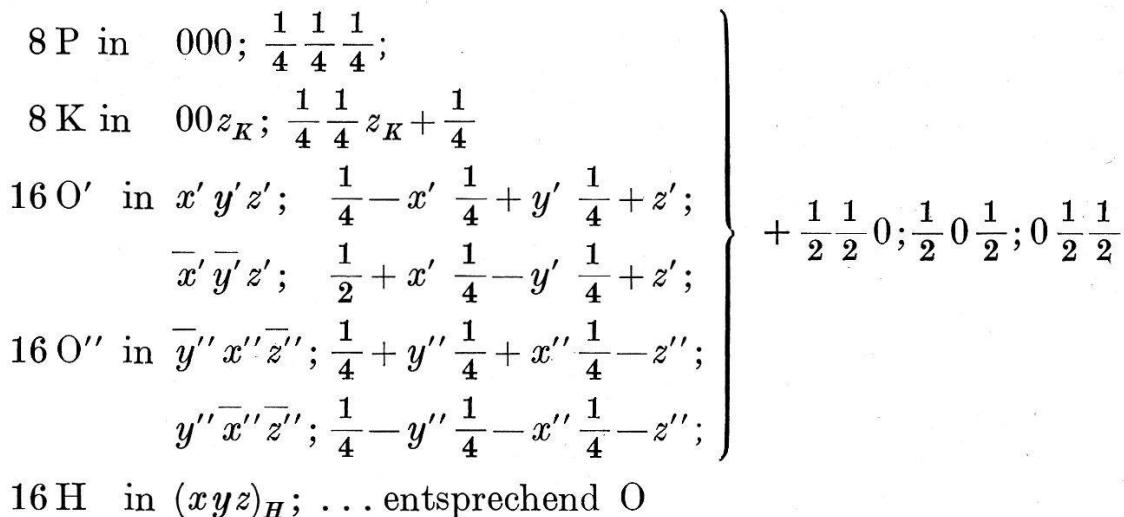
Fig. 10.

Struktur von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bei Zimmertemperatur. Projektion parallel zur  $c$ -Richtung. Gestrichelt: Lage der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder in  $\text{YPO}_4$ . Kreise mit Zahlen: P-Atome mit  $z$ -Koordinaten. Punkte: H-Atome.

Auffallend ist die gegenseitige Verdrehung der  $\text{PO}_4$ -Tetraeder, die der kontrahierenden Wirkung des Wasserstoffs zwischen den Sauerstoffatomen benachbarter Tetraeder zuzuschreiben ist. zieht man zum Vergleich die entsprechende Struktur einer Verbindung  $\text{RXO}_4$  ohne Wasserstoff bei, wie sie beispielsweise in Zirkon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) oder  $\text{YPO}_4$  verwirklicht ist, wird dieser Einfluss deutlich sichtbar. In der Figur ist die Lage der Tetraeder von  $\text{YPO}_4$  im richtigen Größenverhältnis gestrichelt angedeutet.

Welches ist nun die Folge der allgemeinen Symmetriereduktion von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  am Curiepunkt für die Basisparameter? In der Klasse

$C_{2v}$  gibt es keine Raumgruppe, welche 32 identische Punktlagen enthält. Die Sauerstoffatome müssen sich also auf zwei Gruppen von je 16 identischen Punktlagen verteilen. Am nächsten verwandt mit  $D_{2d}^{12}$  ist die Raumgruppe  $C_{2v}^{19}$  mit folgender Punktbesetzung:



Nehmen wir an, dass sich die orthorhombische Struktur durch geringe Parameterverschiebungen aus der tetragonalen ableiten lässt, dann können wir die neuen Parameter wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} z_K &= \frac{1}{2} + \Delta z_K \\ x'_o &= x_o + \Delta x'_o \\ y'_o &= y_o + \Delta y'_o \\ z'_o &= z_o + \Delta z'_o \\ x''_o &= -(y_o + \Delta x''_o) \\ y''_o &= x_o + \Delta y''_o \\ z''_o &= -(z_o + \Delta z''_o) \\ (xyz)_H &= \text{entsprechend} \end{aligned}$$

Die Struktur hat also im ganzen 10 Freiheitsgrade gegenüber 3 oberhalb des Curiepunktes! Davon sind sicher 7 für die Intensitäten der Röntgenreflexionen von Bedeutung. Fig. 11 zeigt schematisch die orthorhombisch deformierte Struktur.

Aus der Figur ist sofort ersichtlich, dass sie das Pauling'sche Modell der asymmetrischen OHO-Bindung enthält. Die Mittelstellung der Wasserstoffatome ist im Hinblick auf die Gesamtstruktur keine Gleichgewichtslage. Eine Annäherung an die eine oder andere Gruppe der Sauerstoffatome wird durch die orthorhombische Symmetrie direkt gefordert, oder in umgekehrter kausaler Folge: Die geordnete azentrische Lage der Wasserstoffatome zieht eine ortho-

rhombische Deformation der Struktur nach sich. Weil die Hydrogenbindung an sich asymmetrischen Charakter hat, kann die tetragonale Struktur oberhalb des Curiepunktes nur erklärt werden, wenn man die Wasserstoffatome innerhalb eines Raumes von wenigen Elementarzellen den Sauerstoffatomen nach einer statistischen Verteilung zuordnet, oder noch einfacher, wenn man einen ständigen Platzwechsel annimmt. Von dieser Vorstellung geht die Theorie von SLATER aus. Im polarisierten Zustand ist der Platzwechsel eingestellt und die Wasserstoffatome sind zu je zweien einer  $\text{PO}_4$ -Gruppe zugeordnet. Eine allgemeine Gitterdeformation folgert SLATER zwar nicht, doch ist sie mit seiner Annahme durchaus verträglich.

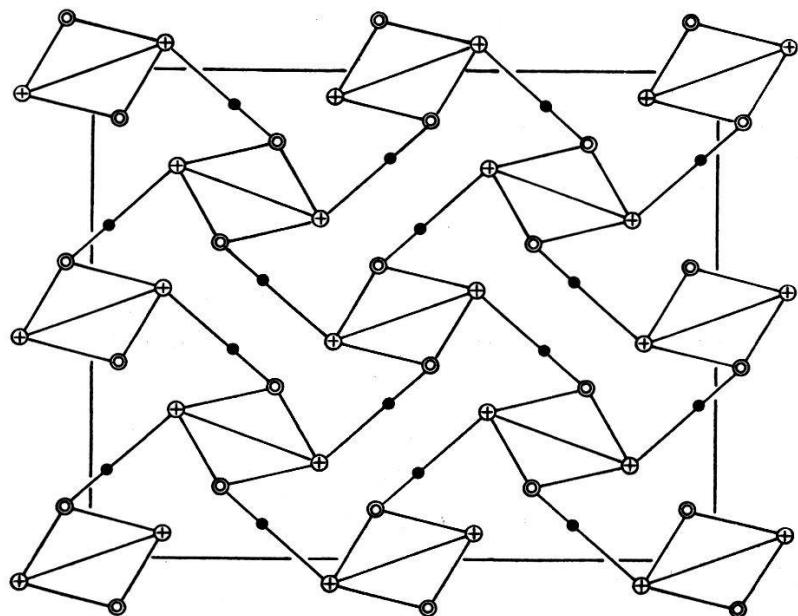


Fig. 11.

Die orthorhombisch deformierte Elementarzelle von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (schematisch) Projektion parallel zur c-Richtung. Kreise und Kreuze: ungleichwertige Sauerstofflagen.

Es fragt sich, wie in dem deformierten Strukturmodell eine elektrische Polarisation zustande kommen kann. SLATER stellt fest, dass, wenn je zwei H-Atome einer  $\text{PO}_4$ -Gruppe zugehören, diese dann ein Dipolmoment besitzt. Wenn die Zuordnung lückenlos durch die ganze Struktur geht, wie Fig. 11 veranschaulicht, dann liegen sämtliche Dipole parallel zur c-Richtung (entweder + oder -), und der ganze Kristall ist polarisiert. Demgegenüber muss bemerkt werden, dass es eigentlich nur angeht von Dipolgruppen zu sprechen, wenn ihre Ausdehnung kleiner ist als die Entfernung zu den umliegenden entsprechenden Gruppen. Andernfalls könnten auch bei der Steinsalzstruktur parallel orientierte Dipole herausgegriffen

werden. Ferner kann der Vorgang einer Polarisation nur mit einer gegenseitigen Verschiebung von positiver gegen negative Ladung verbunden sein, denn  $P_z = \sum e_i \Delta z_i$ . Nimmt man an, dass sich die Wasserstoffkerne nur in der Verbindungsgeraden der Sauerstoffatome verschieben können und schliesst jegliche weitere Deformation des Gitters aus, dann wäre allein die zufällige geringe Neigung der Hydrogenbindungen gegen die *ab*-Ebene massgebend für die Polarisation, denn ohne Neigung hätte die Ladungsverschiebung keine *z*-Komponente. Die Betrachtung der orthorhombischen Struktur besagt aber, dass erstens eine symmetrieebedingte Bindung des Wasserstoffs an die O—O-Achse nicht besteht, und zweitens die allgemeine Deformation auch die  $\text{PO}_4$ -Tetraeder polarisieren wird. Aus Fig. 12 ist sofort ersichtlich, dass sich die zentrale positive Ladung eines Tetraeders hebt oder senkt, wenn man die Ecken zusammenschiebt bzw. auseinanderzieht, vorausgesetzt, dass sich die Abstände ausgleichen.

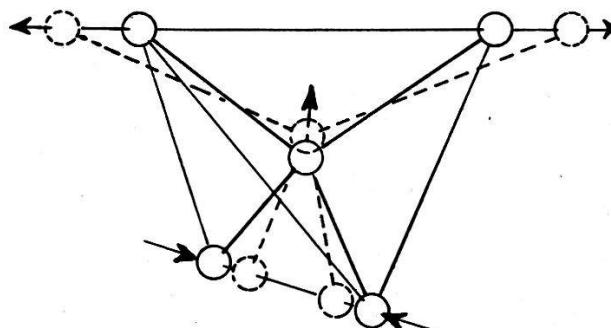


Fig. 12.  
Polarisation des  $\text{PO}_4$ -Tetraeders durch Deformation.

Schliesslich ist das Kaliumatom in seiner *z*-Koordinate frei und kann auch zur Polarisation beitragen. Eine überschlagsmässige Schätzung zeigt, von welcher Grössenordnung die strukturellen Verschiebungen sein müssen, um die beobachtete spontane Polarisation von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Clb/cm}^2$  hervorzubringen. Denkt man sich das Kalium- und Phosphorgitter ortsfest, alle Wasserstoffatome um einen Betrag  $\Delta z$  in der positiven *c*-Richtung und die Sauerstoffatome um denselben Betrag in der negativen *c*-Richtung verschoben, so wird

$$P_z = (2e_H + 4e_o) \cdot \Delta z \cdot 10^{22} \text{ Clb/cm}^2$$

( $1 \text{ cm}^3 \text{ KH}_2\text{PO}_4$  enthält  $10^{22}$  Moleküle).

Daraus folgt:

$$\Delta z \approx 0,03 \text{ Å}$$

Lässt man nur eine Verschiebung der H-Atome aus ihrer Mittellage in die stabile asymmetrische Lage zu, so resultiert eine Polarisierung, welche ca. 14 % der tatsächlich gemessenen ausmacht. PAULING gibt als stabile Entfernung des Wasserstoffkerns vom Schwerpunkt des einen Sauerstoffatoms für den vorliegenden Fall 1 Å an. Bei einer Neigung der Hydrogenbindung von ca. 4° wird  $\Delta z = 0,02 \text{ Å}$  und  $P_z \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ Clb/cm}^2$ .

Das Verhalten der Elektronen in bezug auf die Verschiebung des Wasserstoffkerns haben wir bisher nicht berücksichtigt. Solange die Hydrogenbindung als statistisch symmetrisch betrachtet werden kann, wird die Elektronenanordnung aller 4 Sauerstoffionen eines  $\text{PO}_4$ -Tetraeders identisch sein. Begeben sich die Wasserstoffkerne hingegen dauernd in die asymmetrische Lage, wird vermutlich die Elektronenkonfiguration der beiden nun ungleichwertigen Sauerstoffsorten in verschiedener Weise geändert werden. zieht der Wasserstoffkern gleichsam ein Elektron mit sich, folgt natürlich bei einer gegebenen Verschiebung ein kleineres Dipolmoment, als wenn sich nur der Kern verschiebt. Im nächsten Abschnitt wird untersucht, welches die Folgen einer solchen Verlagerung der Elektronen auf die Röntgeninterferenzen sein können.

#### *4. Intensitätsänderungen von Röntgenreflexionen.*

##### a) Messresultate.

Die relativen Intensitäten einer Reihe von Reflexionen wurden mit dem Ionisationsspektrographen an orientiert geschnittenen Kristallen ohne äusseres elektrisches Feld zwischen Zimmertemperatur und ca. 100° K untersucht. In erster Linie wurden Reflexionen gewählt, welche die Strukturparameter in möglichst einfacher Form enthalten, also solche mit einfachen Indices. Bei einer speziellen Gruppe von meist schwachen Reflexionen sind für  $D_{2d}^{12}$  die Beiträge der P- und K-Atome ausgelöscht. Es handelt sich um die Reflexionen, für welche

$$\left. \begin{array}{c} h+k \\ k+l \\ l+h \end{array} \right\} = 2n \text{ und zusätzlich } h+k+l \neq \left\{ \begin{array}{c} 2n+l \\ 4n \end{array} \right.$$

Weil sich hier Verschiebungen der Sauerstoffatome am deutlichsten äussern werden, sind diese Reflexionen besonders eingehend untersucht worden.

Die Intensität aller Reflexionen ist für Zimmertemperatur = 100 gesetzt. Obgleich die Apparatur gestattet, auch bei schwa-

chen Reflexionen Intensitätsänderungen von 1% zu messen, darf die Genauigkeit der Messungen unmittelbar unter dem Curiepunkt nicht so hoch veranschlagt werden. Zwischen verschiedenen Messreihen, an verschiedenen Kristallen und auch am gleichen Kristall aufgenommen, ergaben sich gelegentlich Differenzen bis zu 10%. Die nachfolgend wiedergegebenen Kurven stellen daher Mittelwerte dar und charakterisieren den allgemeinen Verlauf.

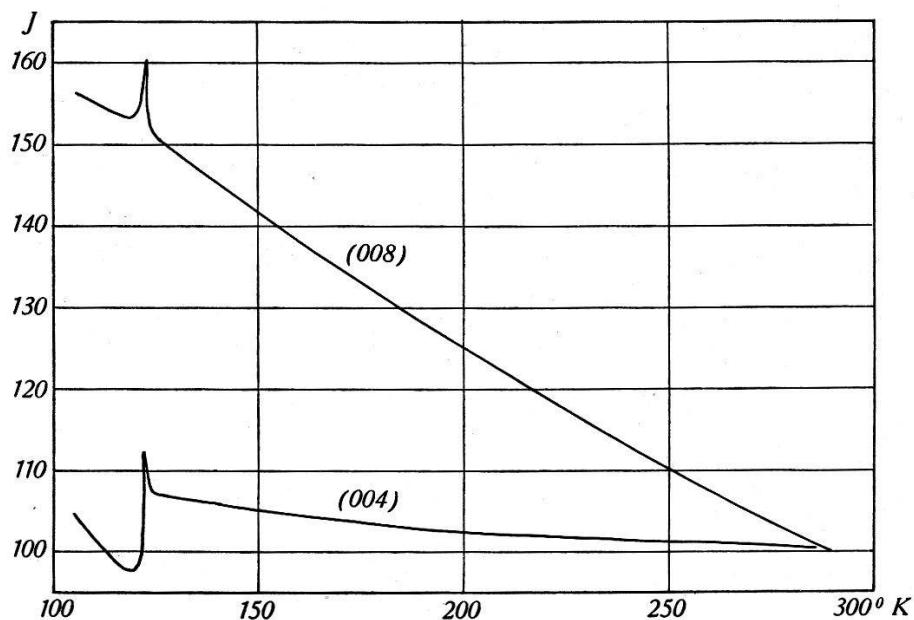


Fig. 13.  
Intensitätsverlauf der Reflexionen (008) und (004).

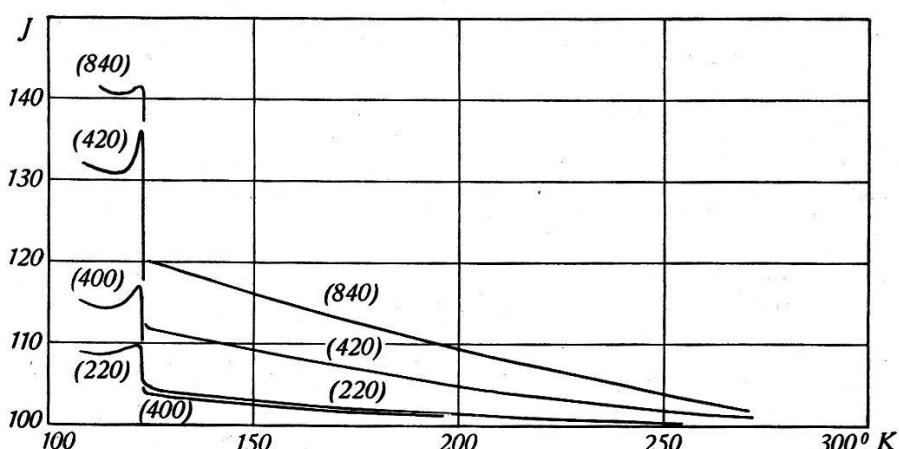


Fig. 14.  
Intensitätsverlauf der Reflexionen (220), (420) und (840).

### Reflexionen (001).

Fig. 13 zeigt den Temperaturverlauf von (004) und (008).

Reflexion ( $hk0$ ).

Wegen der Linienaufspaltung müssen Messungen an ( $h00$ ) mit  $h > 4$  ausgeschieden werden. Es bleiben (400), (220), (420) und (840). Die Reflexion (420) gehört zu der erwähnten Gruppe von Reflexionen, bei denen die Beiträge von K und P ausgelöscht sind. Die Messungen sind aus Fig. 14 und 15 ersichtlich.

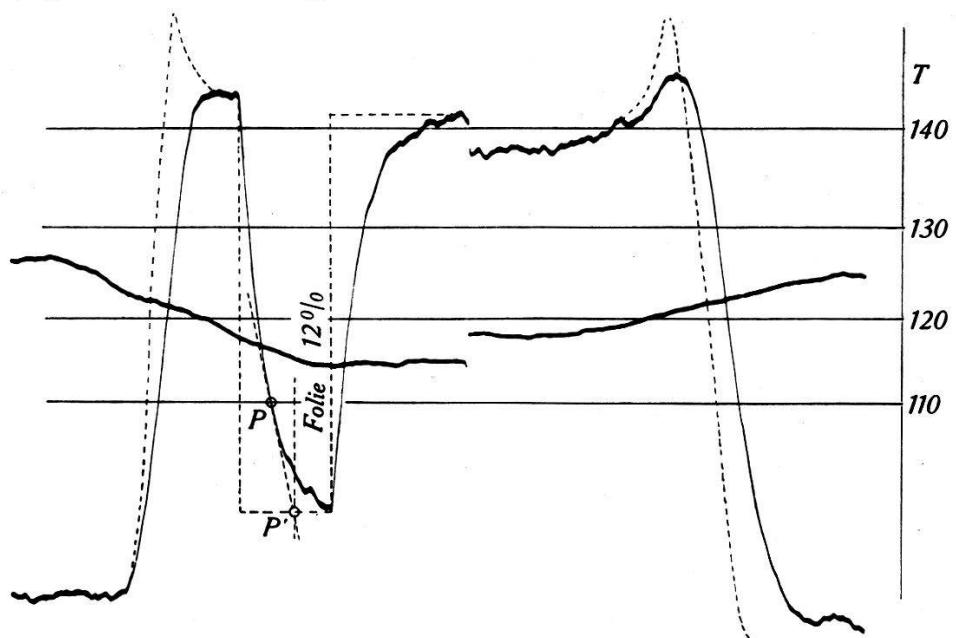


Fig. 15.  
Intensitätsverlauf der Reflexion (420), gleichzeitig mit der Temperatur registriert.  
(Wiedergabe des Registrierstreifens)

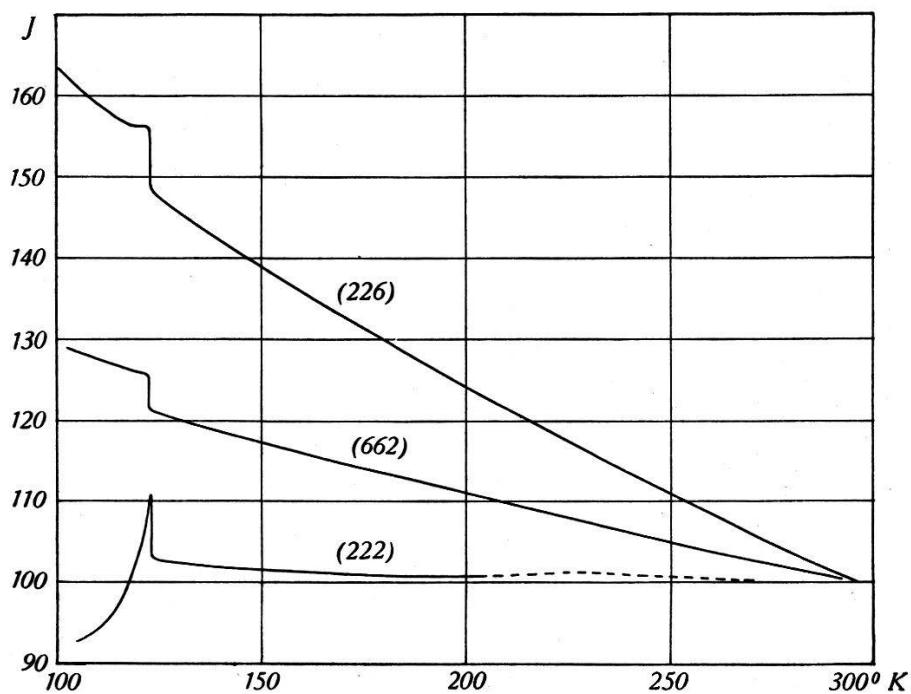


Fig. 16.  
Intensitätsverlauf der Reflexionen (222), (662) und (226).

Reflexionen ( $hkl$ ) nur von Sauerstoff.

Darstellung des Temperaturverlaufs von (222), (226) und (662) in Fig. 16.

### Übrige Reflexionen ( $hkl$ ).

Untersucht wurden nur die starken Reflexionen (202) und (444). Siehe Fig. 17.

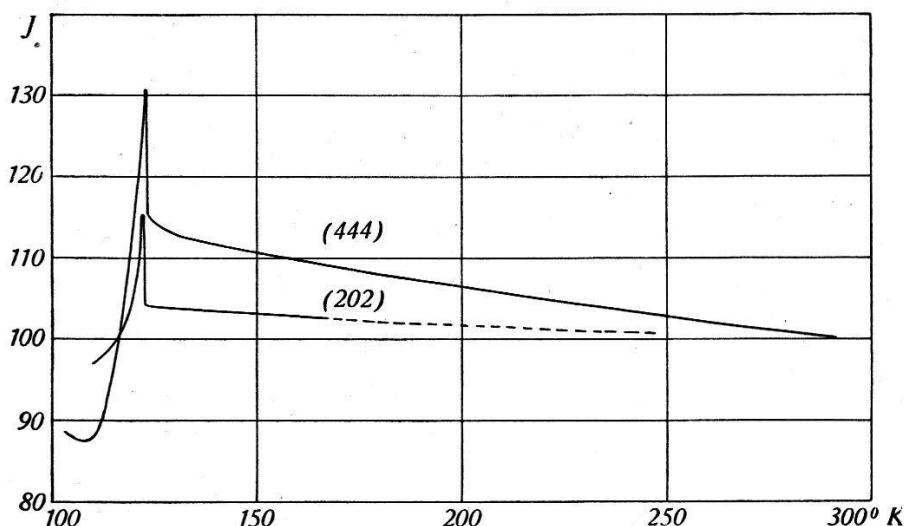


Fig. 17.  
Intensitätsverlauf der Reflexionen (202) und (444).

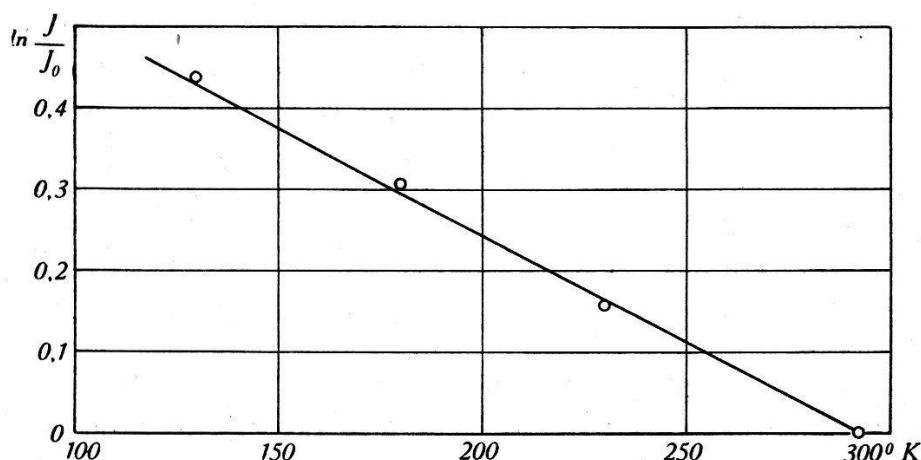


Fig. 18.  
Temperaturverlauf der Reflexion (600) von NaCl. Gerade berechnet mit  $\Theta_{ch} = 281^\circ$ .  
○ experimentelle Punkte.

Am Curiepunkt ändern sich die Intensitäten nahezu sprunghaft, jedoch nicht nach der Art einer Stufe. Bei den meisten Reflexionen wird nach einer anfänglichen Intensitätszunahme und nach Durchlaufen einer mehr oder weniger hohen Spitze ein Intensitätsabfall auf einen stationären Endwert beobachtet. Der ganze Vorgang spielt sich in einem Temperaturbereich von ca.  $10^\circ$  ab.

Wenn man als bleibende Intensitätsänderung die Differenz zwischen dem bei  $110^\circ$  gemessenen Intensitätswert und dem bis zu dieser Temperatur extrapolierten ungestörten Verlauf bezeichnet, ergibt sich für die relativen Intensitätsänderungen  $\Delta J/J$  folgende Tabelle:

Tabelle 1.

Reflexion	$\Delta J/J\%$	$\Delta J'/J\%$	Bemerkungen
004	- 5	- 24	nur $z$ -Parameter
008	+ 1	$\pm 1$	nur $z$ -Parameter
400	+ 8	+ 8; - 9	nur $x$ - ( $y$ )-Parameter
220	+ 5	+ 1,5	$x$ und $y$ -Parameter
420	+ 17	+ 10; - 3	$x$ - und $y$ -Parameter
840	+ 18	0; $\pm 2,5$	$x$ - und $y$ -Parameter
222	- 12	+ 5	nur Sauerstoff
226	+ 5	$\pm 1$	nur Sauerstoff
662	+ 4	+ 3,5	nur Sauerstoff
202	- 8	+ 2; - 1	$x$ - ( $y$ )- und $z$ -Parameter
444	- 25	+ 1,5	Spitze ca. + 30% !

Zur Prüfung der Apparatur und der Messmethode ist die Reflexion (600) von NaCl zwischen Zimmertemperatur und  $130^\circ$  K untersucht worden (Fig. 18). Zum Vergleich ist der Intensitätsverlauf, berechnet nach DEBYE-WALLER mit der bekannten charakteristischen Temperatur von  $281^\circ$ , aufgetragen. Praktisch herrscht Übereinstimmung.

### b) Ansätze zur Auswertung.

Es stehen vier grundsätzlich verschiedene Wege offen, die Intensitätsänderungen zu deuten. Wir werden im Folgenden diskutieren, welche Möglichkeiten im Vordergrund stehen und wie sich entsprechende Ansätze zum experimentellen Befund verhalten.

Die Intensität einer nach der Bragg'schen Methode erzeugten Reflexion wird nach Abzug des Streugrundes dargestellt durch

$$J = K \cdot E \cdot L \cdot Th \cdot F^2$$

$K$  = Konstante;  $E$  = Extinktionsfaktor;  $L$  = Lorentzfaktor;  
 $Th$  = Thomsonfaktor;  $F$  = Strukturfaktor.

$E$ ,  $L$  und  $Th$  sind Funktionen der Wellenlänge, des Streuwinkels der Kristalldichte und der Absorption, also von Größen, die sich

bei der Umwandlung gar nicht oder nur geringfügig ändern. Wir können sie bei unseren relativen Messungen ausser Acht lassen und für die Intensitätsänderungen direkt ansetzen:

$$\Delta J/J = \Delta F^2/F^2$$

Der Strukturfaktor zerfällt wiederum in den Atomfaktor  $\psi_m$ , den Temperaturfaktor  $e^{-M_m}$  und die durch die Gittergeometrie bestimmte Phasenfunktion

$$F_{hkl} = \sum_{mn} \psi_m \cdot e^{-M_m} \cdot e^{2\pi i} \left( h \frac{x_{mn}}{a} + k \frac{y_{mn}}{b} + l \frac{z_{mn}}{c} \right)$$

Die erste Möglichkeit, Intensitätsänderungen zu erklären, besteht darin, dass eine Verschiebung der Wasserstoffkerne die Elektronenanordnung um die Sauerstoffionen und damit deren Atomfaktoren  $\psi_o$  beeinflusst. Zweitens sind Änderungen der Temperaturfaktoren ins Auge zu fassen.

Die dritte, nächstliegende Möglichkeit besteht in Änderungen der freien Strukturparameter  $xyz$ , und schliesslich ist noch in Erwägung zu ziehen, dass Änderungen in der Mosaikstruktur, wie sie im Abschnitt 2 nachgewiesen wurden, das Reflexionsvermögen des Kristalls beeinflussen können.

### a) Änderungen des Atomfaktors.

Die polarisierte Hydrogenbindung kann aufgefasst werden als  $O-H+O^{-3}$ ,  $O^{-2}(HO)^-$  oder  $O-(HO)^{-2}$ , je nachdem wie die Verlagerung der Elektronenhüllen und die Annäherung des H-Kerns an ein O-Ion angenommen werden. Für die beiden in der orthorhomischen Struktur ungleichwertigen Sauerstofflagen sind also  $\psi'_o$  und  $\psi''_o$  verschieden anzusetzen. Die Streuwinkelabhängigkeit der Atomfaktoren ist für die normalen Ionisationsstufen der Ionen bekannt<sup>28)</sup>. Im Fall der hier in Frage kommenden Gebilde kann sie zum Zweck einer rohen Abschätzung der möglichen Effekte interpoliert werden. Nehmen wir an, dass bei der Umwandlung keine Verschiebungen der Strukturparameter vorkommen, dann können wir die Strukturfaktoren der einzelnen untersuchten Reflexionen in folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} F_{(00l)} &= \psi_P + \psi_K + 2(\psi'_o + \psi''_o) \cos 2\pi l z_o \\ F_{(h00)} &= \psi_P + \psi_K + 2\psi'_o \cos 2\pi h x_o + 2\psi''_o \cos 2\pi h y_o \\ F_{(0h0)} &= \psi_P + \psi_K + 2\psi'_o \cos 2\pi h y_o + 2\psi''_o \cos 2\pi h x_o \\ F_{(hh0)} &= \psi_P + \psi_K + 2(\psi'_o + \psi''_o) \cos 2\pi h x_o \cdot \cos 2\pi h y_o \\ F_{(420)} &= \psi'_o \cdot \sin 8\pi x_o \cdot \sin 4\pi y_o - \psi''_o \sin 4\pi x_o \cdot \sin 8\pi y_o \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F_{(840)} &= \psi_P + \psi_K + 2\psi'_o \cos 16\pi x_o \cdot \cos 8\pi y_o + 2\psi''_o \cos 8\pi x_o \cdot \cos 16\pi y_o \\
 A_{(hh\bar{l})} &= (\psi'_o - \psi''_o) \sin 2\pi h x_o \cdot \sin 2\pi h y_o \cdot \cos 2\pi l z_o \\
 B_{(hh\bar{l})} &= (\psi'_o + \psi''_o) \sin 2\pi h x_o \cdot \sin 2\pi h y_o \cdot \sin 2\pi l z_o \\
 A_{(202)} &= \psi_P + \psi_K + 2(\psi'_o \cdot \cos 4\pi x_o + \psi''_o \cos 4\pi y_o) \cos 4\pi z_o \\
 B_{(202)} &= 2(\psi'_o \cdot \cos 4\pi x_o - \psi''_o \cos 4\pi y_o) \sin 4\pi z_o \\
 A_{(444)} &= \psi_P + \psi_K + 2(\psi'_o + \psi''_o) \cos 8\pi x_o \cdot \cos 8\pi y_o \cdot \cos 8\pi z_o \\
 B_{(444)} &= 2(\psi'_o - \psi''_o) \cos 8\pi x_o \cdot \cos 8\pi y_o \cdot \sin 8\pi z_o
 \end{aligned}$$

wobei  $J \sim F^2$ , bzw.  $\sim A^2 + B^2$

Mit den bekannten Parameterwerten und den variierenden Atomfaktoren berechnen sich Intensitätsänderungen wie sie unter  $\Delta J'/J$  in Tabelle 1 angeführt sind. Dort, wo zwei Zahlen stehen, beziehen sie sich auf die beiden ungleichwertigen Reflexionen  $(hkl)$  und  $(\bar{k}\bar{h}l)$ . Der Berechnung ist die Annahme zugrunde gelegt, dass die beiden Sauerstoffionen als  $0^-$  und  $0^{-3}$  streuen. Die Unterscheidung zwischen  $\psi'_o$  und  $\psi''_o$  macht sich vor allem in den niedrigen Ordnungen geltend. Wenn auch die gemessenen und berechneten Intensitätsänderungen in einzelnen Fällen von gleicher Grösse sind, genügt der Ansatz keineswegs zur Erklärung der Beobachtungen. Immerhin zeigt die Gegenüberstellung, dass Veränderungen in der Elektronenordnung teilweise die Ursache für die Intensitätsänderungen bilden können.

### $\beta)$ Änderungen des Temperaturfaktors.

Im Exponenten des Temperaturfaktors sind die mittleren quadratischen Verrückungen der Atome aus der Ruhelage enthalten  $M_m = 2\bar{u}_m^2 k^2 \cdot \sin^2 \vartheta$  ( $\bar{u}_m^2$  = mittlere quadratische Verrückung der Atomsorte  $m$ ). Diese hängen von der kinetischen und potentiellen Schwingungsenergie ab, also von der Temperatur und vom Kraftfeld. Änderungen des Kraftfeldes, in dem die Ionen schwingen, sind bei der seignettelektrischen Umwandlung nicht ausgeschlossen.

Weil  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ein nichtkubisches Gitter besitzt, sind die Amplituden der thermischen Gitterschwingungen richtungsabhängig. Der Temperaturfaktor wird daher von Reflexion zu Reflexion von vornherein verschieden sein. Direkt miteinander vergleichen lassen sich nur die Temperaturfaktoren von Reflexionen verschiedener Ordnung an derselben Fläche, z. B. von (004) und (008). Setzt man vereinfachend

$$J_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot e^{-M_{hkl}} = F^2 \cdot e^{-a \cdot \sin^2 \vartheta}$$

so folgt  $\Delta J/J_{hkl} = -\Delta a \cdot \sin^2 \vartheta$ .

Die Empfindlichkeitskreis einer Reflexionsserie auf Veränderungen im Temperaturfaktor nimmt also mit dem Streuwinkel zu. Als weitere Gesetzmässigkeit wird man zwischen verschiedenen Richtungen im Kristall einen stetigen Übergang im Verhalten erwarten, z. B. von  $(00l)$  über  $(h0l)$  nach  $(l00)$ . Die Messungen geben mit ihren teils positiven, teils negativen Intensitätsänderungen weder die eine noch die andere Gesetzmässigkeit wieder (siehe z. B.  $(004)$  und  $(008)$  oder  $(420)$  und  $(840)$ ). Sprunghafte Änderungen des Temperaturfaktors kommen also als alleinige Ursache für die Intensitätsänderungen nicht in Frage.

### $\gamma)$ Änderungen der Strukturparameter.

Stetige Änderungen der freien Strukturparameter  $x_o, y_o, z_o$  sind bereits oberhalb des Curiepunktes möglich. Aus den Reflexionen können sie jedoch nicht mit Sicherheit erkannt werden, da sich die temperaturbedingten Intensitätsänderungen nicht mit Hilfe einer charakteristischen Temperatur für alle Reflexionen berechnen lassen, wie dies bei kubischen Diagonalgittern der Fall ist. Es scheint aber, dass die Intensitäten einzelner Reflexionen (von  $(222)$ ,  $(662)$  und  $(226)$ ) unter Berücksichtigung des Streuwinkels, mit fallender Temperatur flacher ansteigen als die der anderen. Mit folgenden geringen Parameteränderungen können diese Abweichungen kompensiert werden, vorausgesetzt, dass für alle Reflexionen eine charakteristische Temperatur zwischen  $250^\circ$  und  $350^\circ$  angenommen werden darf:

	$T = 290^\circ$ (nach West)	$T = 130^\circ$
$x_o$	0,112	0,114
$y_o$	0,032	0,029
$z_o$	0,139	0,141

Die Berechnungen zur strukturellen Auswertung der Intensitätsänderungen am Curiepunkt sind folgendermassen vorgenommen worden: Mit Hilfe der Parameterwerte von WEST wurden die Strukturfaktoren der ausgemessenen Reflexionen berechnet und den Intensitätsänderungen entsprechend reduziert. Durch Variation der freien Parameter wurde hierauf versucht, die veränderten Intensitätswerte aller Reflexionen wiederzugeben. Für  $C_{2v}^{19}$  berechnen sich die Strukturfaktoren zu

$$A_{(00l)} = \psi_P + \psi_K \cdot \cos 2\pi l z_K + 2\psi_o (\cos 2\pi l z'_o + \cos 2\pi l z''_o)$$

$$B_{(00l)} = \psi_K \cdot \sin 2\pi l z_K + 2\psi_o (\sin 2\pi l z'_o + \sin 2\pi l z''_o)$$

$$F_{(h00)} = \psi_P + \psi_K + 2\psi_o (\cos 2\pi h x'_o + \cos 2\pi h x''_o)$$

$$\begin{aligned}
F_{(0h0)} &= \psi_P + \psi_K + 2\psi_o (\cos 2\pi h y'_o + \cos 2\pi h y''_o) \\
F_{(hh0)} &= \psi_P + \psi_K + 2\psi_o (\cos 2\pi h x'_o \cdot \cos 2\pi h y'_o + \cos 2\pi h x''_o \cdot \cos 2\pi h y''_o) \\
F_{(420)} &= \psi_o (\sin 8\pi x'_o \cdot \sin 4\pi y'_o + \sin 8\pi x''_o \cdot \sin 4\pi y''_o) \\
F_{(840)} &= \psi_P + \psi_K + 2\psi_o (\cos 16\pi x'_o \cdot \cos 8\pi y'_o + \cos 16\pi x''_o \cdot \cos 8\pi y''_o) \\
A_{(hh)} &= \psi_o (\sin 2\pi h x'_o \cdot \sin 2\pi h y'_o \cdot \cos 2\pi l z'_o + \sin 2\pi h x''_o \cdot \sin 2\pi h y''_o \cdot \cos 2\pi l z''_o) \\
B_{(hh)} &= \psi_o (\sin 2\pi h x'_o \cdot \sin 2\pi h y'_o \cdot \sin 2\pi l z'_o + \sin 2\pi h x''_o \cdot \sin 2\pi h y''_o \cdot \sin 2\pi l z''_o) \\
A_{(202)} &= \psi_P + \psi_K \cdot \cos 4\pi z_K + 2\psi_o (\cos 4\pi x'_o \cdot \cos 4\pi z'_o + \cos 4\pi x''_o \cdot \cos 4\pi z''_o) \\
B_{(202)} &= \psi_K \cdot \sin 4\pi z_K + 2\psi_o (\cos 4\pi x'_o \cdot \sin 4\pi z'_o + \cos 4\pi x''_o \cdot \sin 4\pi z''_o) \\
A_{(444)} &= \psi_P + \psi_K \cdot \cos 8\pi z_K + 2\psi_o (\cos 8\pi x'_o \cdot \cos 8\pi y'_o \cdot \cos 8\pi z'_o + \cos 8\pi x''_o \cdot \cos 8\pi y''_o \cdot \cos 8\pi z''_o) \\
B_{(444)} &= \psi_K \cdot \sin 8\pi z_K + 2\psi_o (\cos 8\pi x'_o \cdot \cos 8\pi y'_o \cdot \sin 8\pi z'_o + \cos 8\pi x''_o \cdot \cos 8\pi y''_o \cdot \sin 8\pi z''_o)
\end{aligned}$$

Hier sind die Atomfaktoren als konstant angenommen und die Strukturparameter der beiden Sauerstofflagen unterschieden. Wegen der grossen Zahl von Parametern sind direkte Berechnungen ausgeschlossen. Man ist darauf angewiesen, eine Reihe von Ansätzen rückwärts zu berechnen und das Feld der Möglichkeiten einzugrenzen. Auch hier sollten gewisse Gesetzmässigkeiten im Verhalten der Reflexionen zum Ausdruck kommen. Schwache Reflexionen, d. h. solche die „zufällig“ weitgehend ausgelöscht sind, werden auf Parameteränderungen am empfindlichsten reagieren, vor allem also diejenigen, bei denen die Beiträge von  $P$  und  $K$  ganz ausgelöscht sind. Auch eine unterschiedliche Empfindlichkeit bezüglich der Ordnung ist zu erwarten, da die Perioden der Funktionen  $\cos 2\pi n x$  und  $\sin 2\pi n x$  mit steigendem  $n$  kürzer werden.

Eingehende Untersuchungen führen zum Resultat, dass trotz der grossen Zahl von Möglichkeiten keine alle Beobachtungen quantitativ befriedigenden Ansätze gemacht werden können. Vor allem fallen die starken Intensitätsänderungen von (444) aus dem Rahmen. Wir verzichten daher auf die Wiedergabe einer zahlenmässigen Auswertung. Im einzelnen kann wohl gezeigt werden, dass Verschiebungen der  $K$ - und  $O$ -Ionen von der Grösse von ca. 0,03 Å, wie sie auf Grund der Polarisation zu erwarten sind, mit Intensitätsänderungen verknüpft sind, welche der Grössenordnung nach den Beobachtungen durchaus entsprechen.

### δ) Einfluss der Veränderung in der Mosaikstruktur.

Zwei die Messungen fälschende Effekte können durch die Veränderungen der Grobstruktur verursacht werden:

1. Für den *idealen Mosaikkristall* verhalten sich die Reflexions-Intensitäten wie  $F^2$ , während für den *idealen Einkristall* Proportionalität mit  $F$  gefordert wird. Der Realkristall nimmt bekanntlich oft eine Zwischenstellung ein, so dass sich Veränderungen des Grobgefüges im Reflexionsvermögen bemerkbar machen können.

2. Die Verdrehungen und Verwerfungen der Elementarbezirke und Makro-Bereiche können unkontrollierbare Intensitätsverluste zur Folge haben, trotzdem die Kristalle während der Messungen stets um die optimalen Reflexionslagen geschwenkt werden.

Das weitgehend ähnliche Verhalten aller Reflexionen am Curiepunkt und die Streuung zwischen wiederholten Einzelmessungen deuten darauf hin, dass die *Veränderungen in der Grobstruktur* die Intensitätsänderungen wesentlich beeinflussen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Intensitätsänderungen unter dem Zusammenwirken verschiedener Effekte zu stehen kommen, deren Beiträge sich nicht getrennt untersuchen lassen, und die alle mit der seignettelektrischen Umwandlung verknüpft sind. Im Vordergrund stehen strukturelle Änderungen und Änderungen in der Grobstruktur. Die strukturellen Verschiebungen der Sauerstoff- und Kaliumionen übersteigen aber auf alle Fälle nicht den Betrag von einigen Hundertstel Å.

### c) Einfluss eines elektrischen Feldes auf die Intensitäten.

Im ganzen Temperaturbereich von Zimmertemperatur bis zum Curiepunkt konnte bei keiner Reflexion eine Beeinflussung der Intensität durch ein in die *c*-Richtung des Kristalls gelegtes elektrisches Feld (bis 10000 Volt/cm) festgestellt werden. Gelegentliche Andeutungen liegen unter 1%, also noch im Bereich der normalen Nullpunktschwankung der Messvorrichtung. Unterhalb des Curiepunktes wird der Feldeinfluss hingegen sehr deutlich. Die Intensitätsänderungen am Curiepunkt verlaufen verschieden, je nachdem ob der Kristall unter Spannung steht, mit offenen, oder mit kurzgeschlossenen Elektroden abgekühlt wird. Einschalten und Umpolen eines Feldes am polarisierten Kristall hat stufenhafte Intensitätsänderungen zur Folge. Überraschend ist die Tatsache, welche aus den Messungen von STAUB<sup>18)</sup> an Seignettesalz hervorgeht, dass die Intensitäten vom Vorzeichen des Feldes abhängen. Unterhalb des Curiepunktes ist der Kristall kristallographisch polar und muss sich daher für eine in bezug auf die *c*-Achse positive oder negative Feld-

richtung verschieden verhalten. Bereits bei Feldstärken von einigen hundert Volt/cm wird er aber unpolarisiert und behält damit gegenüber der Feldrichtung stets die gleiche Orientierung. Die Umklappung der Struktur gegenüber dem Röntgenstrahl sollte an sich keine Intensitätsänderung zur Folge haben, weil Vorder- und Rückseite eines Kristalls wegen der Umkehrbarkeit des Lichtweges in dieser Hinsicht identisch sind. (Die Röntgenklassen sind alle zentrosymmetrisch.) Da diese Messungen von einem Kristall zum andern schlecht reproduzierbar sind und überdies Hysteresiseffekte zeigen, vermuten wir, dass auch hier die Veränderungen der Grobstruktur wesentlich beteiligt sind (Fig. 19).

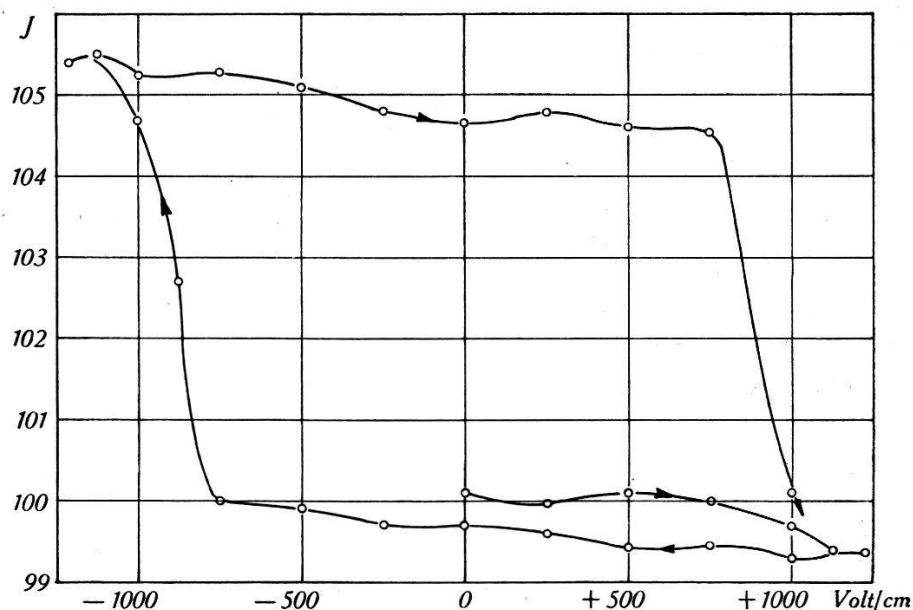


Fig. 19.  
Feldabhängigkeit der Reflexion (008).

### C. Experimenteller Teil.

#### 1. Untersuchtes Material.

Für die Winkel- und Intensitätsmessungen wurden aus zwei im Institut gezüchteten klaren  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Kristallen eine Anzahl verschieden orientierter Plättchen von ca.  $14 \times 4 \times 1$  mm Abmessung geschnitten. An natürlichen Wachstumsflächen standen nur (110) und (111) zur Verfügung. Die kristallographische Orientierung wurde wie folgt gewählt: (110), (100), (310), (210), (530), (510), (101), (311), (312), (313), (211), (511), (001), (111), (112), (221), (113), (331), (332), (441). Die  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ -Plättchen sind einem von BANTLE gezüchteten, ca. 3 g schweren Kristall entnommen worden. Ihre Abmessungen betrugen ca.  $8 \times 3 \times 1$  mm. Für die Pulverpräpa-

rate wurde  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Kahlbaum und Abfallmaterial des  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ -Einkristalls verwendet.

Um das Verhalten der Reflexionen untersuchen zu können, wenn der Kristall einem elektrischen Feld parallel zur  $c$ -Richtung ausgesetzt ist, sind auf einzelne Plättchen im Vakuum Goldelektroden aufgedampft worden. Fig. 20 zeigt die Anordnung der Elek-

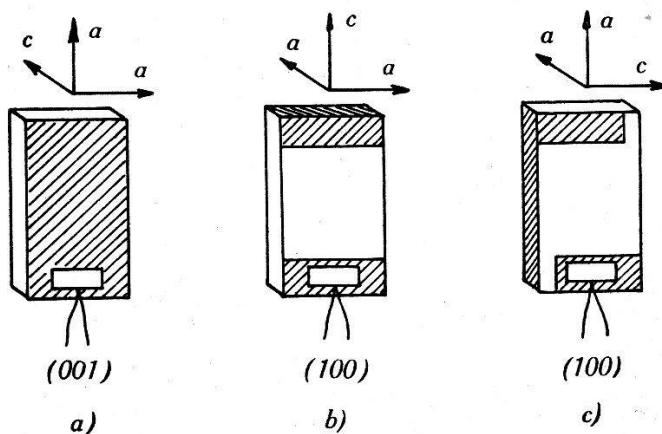


Fig. 20.

Anordnung der Elektroden (schraffierte Flächen) auf Kristallplättchen verschiedener Orientierung.

troden für verschiedene Orientierung der Plättchen. Die Spannung wurde den Kristallen einerseits über die kupferne Auflagefläche und andererseits über einen auf der Vorderfläche aufliegenden Silberkontakt, in den auch das Thermoelement eingelötet war, zugeführt.

Ein sauberes, homogenes Feld grosser Feldstärke, das quantitative Messungen erlaubte, liess sich nur an Plättchen, die nach (001) geschnitten waren anlegen (Fig. 21 a). In den anderen Fällen diente das Feld hauptsächlich zur Parallelrichtung der Elementarbereiche.

## 2. Die Röntgenapparatur.

Für die Untersuchungen am Einzelkristall stand ein von NÉMET<sup>12)</sup> entwickelter Ionisationsspektrograph zur Verfügung, der seinerzeit für Messungen an Seignettesalz und Eis verwendet wurde. Grundaufbau und elektrische Schaltung konnten im wesentlichen übernommen werden; der Kristallträger musste für die Arbeit bei tiefen Temperaturen neu konstruiert werden. Es sollen hier neben der prinzipiellen Wirkungsweise nur diejenigen Teile der Apparatur näher beschrieben werden, die sich von der Német'schen unterscheiden (Fig. 21).

Der Spektrograph ist speziell für die Messung von Intensitätsänderungen gebaut. Hohe Empfindlichkeit und weitgehende Eli-

mination aller störenden Schwankungen, wie sie durch instabile Betriebsbedingungen der Röntgenröhre oder durch Schwankungen der Verstärker-Stromquellen verursacht werden können, kennzeichnen diese Apparatur. Die Stabilisierung lässt sich durch die Verwendung zweier Ionisationskammern erreichen. Die eine, schwenkbare Kammer (Messkammer) empfängt die Strahlung von dem zu untersuchenden Kristall, während für die andere (Kompressionskammer) ein Teil des Primärstrahls durch einen fest montierten Kalkspatkristall abgezweigt wird. Anschliessend an die Kammer erfolgt die separate Verstärkung der Ionisationsströme mittels Elektrometertrioden, die zusammen mit den Anodenwiderständen eine Brückenschaltung bilden. Das Galvanometer im Mit-

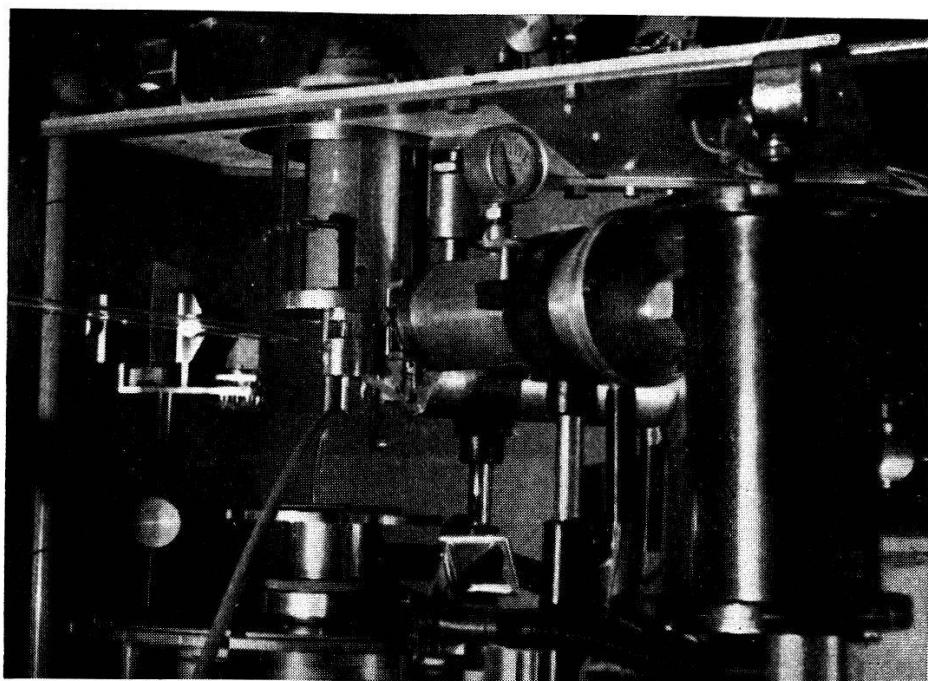


Fig. 21.

Der Ionisationsspektrograph. Links die Primärstrahlblende, im Zentrum der Kristallträger, rechts die Ionisationskammern.

telleiter schlägt proportional zur Potentialdifferenz der beiden Anoden, also bei linearer Röhrencharakteristik proportional zur Differenz der Ionisationsströme aus. Die Schwankungen der Röntgenquelle treten daher nur noch im Verhältnis dieser Differenz in Erscheinung und verschwinden ganz bei Stromlosigkeit des Galvanometers. Auch die Auswirkung von Spannungsschwankungen der Verstärkerbatterien wird mit dieser Brückenschaltung reduziert.

Mit den verwendeten Gitterableitwiderständen von ca.  $5 \cdot 10^{11} \Omega$  betrug die maximale Verstärkung der Apparatur ca.  $10^7$ . Eine

weitere Steigerung der Empfindlichkeit bringt keine Vorteile mehr, weil die quantenhafte Absorption der Röntgenstrahlung in den Ionisationskammern eine nicht eliminierbare geringe Schwankung erzeugt, die sehr schwache Reflexionen ohnehin überdeckt. Überdies führt eine Vergrösserung der Gitterableitwiderstände zu einer Verlängerung der Registrierzeit. Mit 70 Sekunden für 99% des Gesamtausschlages war die zulässige obere Grenze bereits erreicht. Um den Verlauf plötzlicher Intensitätsänderungen besser verfolgen zu können, wurde zeitweise mit einem zweistufigen Verstärker gearbeitet. Die Registrierzeit konnte damit auf 3—5 Sekunden verkürzt werden, der Nullpunkt war aber bei dieser Schaltung weniger stabil.

Als *Röntgenquelle* wurde eine Strukturröhre mit Cu-Antikathode verwendet. Die Betriebsspannung betrug je nach Stärke der untersuchten Reflexion 15—25 kV. Ein Nickelfilter trennte die  $\text{CuK}_\beta$ -Linie ab.

Bei der Konstruktion des Kristallträgers waren folgende Bedingungen zu berücksichtigen:

1. Der Kristall musste auf beliebige Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und ca. 100° K eingestellt werden können.
2. Einstellbarkeit auf beliebige Glanzwinkel zwischen 0° und 65°.
3. Geringe Absorption des Primärstrahls und der Reflexion.
4. Schutz gegen Vereisung.
5. Möglichkeit an den Kristall ein elektrisches Feld anzulegen.
6. Schwenkbarkeit des Kristalls um die Spektrometerachse während des Betriebes.

Mit dem in Fig. 22 und Fig. 23 dargestellten Kristallträger konnten die sich zum Teil entgegenstehenden Anforderungen weitgehend erfüllt werden.

Ein dickwandiger Kupferzylinder als Kältespeicher mit einem seitlich angefrästen Zapfen bildet das zentrale Stück des Trägers. Seitlich ist er durch einen Filzmantel und ein darübergestülptes Dewar- oder Bakelit-Rohr und nach oben durch eine Lage Watte gegen Wärme isoliert. Von den beiden oben angebrachten Stutzen dient einer der Zufuhr von flüssiger Luft und der andere der Entlüftung. Der Kristall wird auf die blank polierte angefräste Fläche des Zapfens gelegt und durch zwei Bronzeclammern mit geringem Druck festgehalten. Der Kupferzylinder sitzt auf einem Hartgummiring, der in einer kardanischen Aufhängung gelagert ist. Das ganze System wird getragen von einem durchbrochenen Messingzylinder und ist senkrecht zur Spektrometerachse allseitig verschiebbar. Der obere Goniometertisch, an dem der Kristallträger hängt, ist um

die Instrumentenachse drehbar und läuft auf einem Prismabahn-Kugellager. Zum automatischen Schwenken des Kristalls während der Messungen wird ein Grammophonmotor mit einem Exzenterkopf verwendet. Der Schwenkbereich betrug anfänglich  $0,8^{\circ}$  und wurde später im Hinblick auf die Aufspaltung einzelner Reflexionen auf  $0,95^{\circ}$  vergrössert. Während des Betriebs kann die Nachjustie-

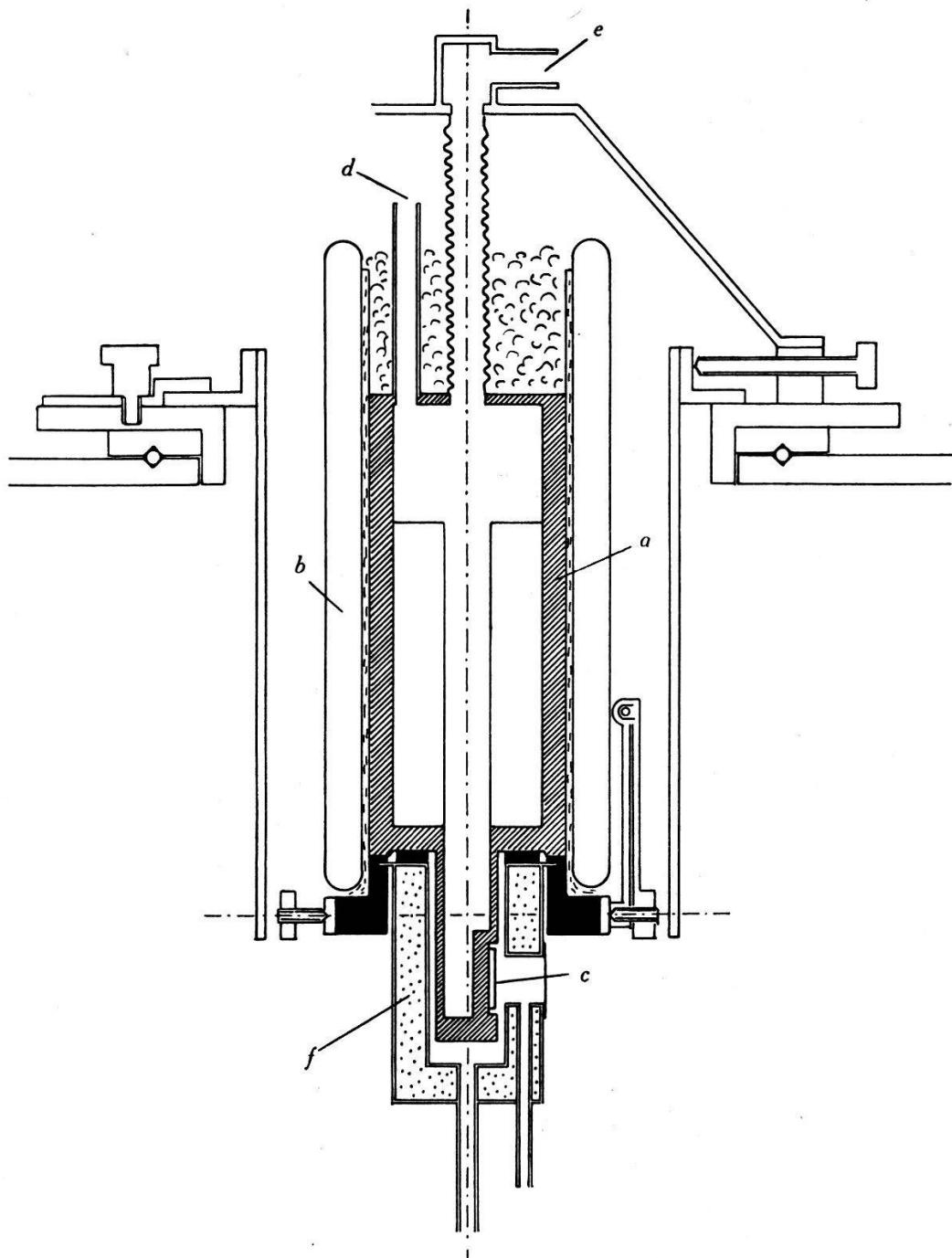


Fig. 22.

Schnitt durch den Kristallträger des Ionisationsspekrographen. (Masstab 1:2)  
*a* Kupferzyylinder, *b* Dewar- oder Presstoffzyylinder, *c* Kristall, *d* Einfüllstutzen für  
 flüssige Luft, *e* Luftaustritt, *f* Doppelwandige Neusilberkammer.

rung des Glanzwinkels durch seitliches Verschieben des Grammophonmotors mittels einer Feingewindeschraube vorgenommen werden.

Ein doppelwandiges Neusilbergefäß, das von unten über den Kupferzapfen geschoben und mit einem Bajonettverschluss befestigt wird, bildet die eigentliche Kristallkammer. Zwei nebeneinanderliegende Fenster für den Primärstrahl und die Reflexion sind mit einer Zelluloidfolie abgeschlossen. Um eine Vereisung des Kristalls zu verhüten, wird die Kammer vor der Kühlung mit einem getrockneten Gas (H oder N) durchgespült und während der Messungen dauernd unter leichtem Überdruck gehalten. Diesem Zweck dienen die beiden von unten in die Kammer laufenden Röhrchen.

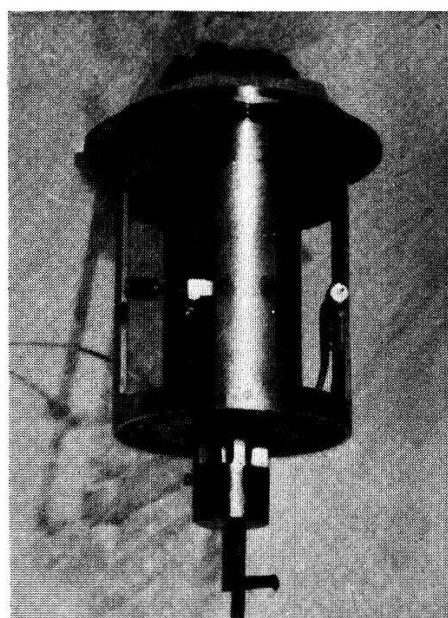


Fig. 23.  
Der Kristallträger des Ionisationsspektrographen.

Wasserstoff hat als Füllgas den Vorteil geringerer Absorption als Stickstoff. Dagegen verursacht er eine hartnäckige Vereisung der Fenster. Die Absorption des Primärstrahls und der Reflexion durch den Gasmantel um den Kristall ist mit der Temperatur veränderlich und schwer in Rechnung zu setzen. Vergleiche zwischen einer Stickstoff- und einer Wasserstofffüllung zeigten, dass die Absorption des Stickstoffmantels bei einer Kristalltemperatur von  $110^{\circ}$  ca. 2% höher liegt als bei Zimmertemperatur. Die Vereisung der Fenster konnte durch Anblasen von getrockneter Luft verhütet werden.

Die Kristallkammer wird gekühlt, indem eine regulierbare Menge flüssiger Luft ständig in den Kupferzylinder gegeben wird.

Die Einstellung erfolgt von Hand durch Regulierung des Überdruckes in der Vorratsflasche mittels eines Wasserpegels. Die Temperatur lässt sich auf diese Weise zwar nicht selbstdäig stabilisieren, aber doch auf beliebigen Werten im geforderten Temperaturbereich für eine zur Messung genügende Zeit hinreichend konstant halten. Auch Messungen bei langsam laufender Temperatur lassen sich mit dieser einfachen Vorrichtung ausführen.

Die Temperatur wird auf der Vorderseite des Kristalls mit einem Cu-Konstanten-Thermoelement gemessen und durch ein Galvanometer direkt angezeigt. Um während der Röntgenmessungen nicht durch weitere Manipulationen gestört zu sein, wurde diese Art der Temperaturmessung der genaueren Kompensationsmethode vorgezogen. Die Genauigkeit der Temperaturmessung ist bei der vorliegenden Arbeit von untergeordneter Bedeutung, da, abgesehen vom Verhalten am Curiepunkt, Intensitätsänderungen im Temperaturbereich von  $1-2^\circ$  auch bei hohen Ordnungen kaum messbar sind. Eine direkte Temperaturanzeige ermöglichte zudem die gleichzeitige Registrierung von Temperatur und Intensität bei laufender Temperatur. (Siehe Fig. 15).

Dank der bereits erwähnten Kombination von Thermoelement und Hochspannungselektroden reduzierte sich die Zahl der Durchführungen durch die Kammerwand. Eine Rückwirkung der Hochspannung auf den Galvanometerkreis der Temperaturmessung war nur feststellbar, wenn unterhalb des Curiepunktes der einheitlich polarisierte Kristall durch Umpolen des Feldes umorientiert wurde. Wegen der enormen Kapazität des Kristalls fliesst dann ein Teil des beträchtlichen Umladestromes über das Galvanometer und bewirkt ein kurzes Zucken. Dieser Nebeneffekt wurde dazu verwendet, die Identität des elektrischen und des aus den Intensitätsänderungen erkennbaren strukturellen Curiepunktes festzustellen.

### *3. Gang der Messungen.*

#### a) Messungen der Identitätsabstände.

Die zu untersuchende Reflexion wird bei Zimmertemperatur und ruhendem Kristall auf maximale Intensität justiert. Hierauf wird die Öffnung der Messkammer auf ca. 0,3 mm geschlossen und die Kammer bei geschwenktem Kristall gegen die kurzwellige Flanke der Reflexion bis zum beginnenden Intensitätsabfall verschoben. Das Mittel dreier unabhängig voneinander vorgenommener Einstellungen ergibt den relativen Streuwinkel der Reflexion auf  $0,5'$  genau. In gleicher Weise werden die weiteren Messpunkte in Temperaturabständen von ca.  $50^\circ$  — am Curiepunkt in dichterer Folge — aufgenommen.

### b) Kristallstellung und Glanzwinkel.

Wegen der gegenseitigen Verdrehungen der polarisierten Elementarbezirke hat man zwischen Kristallstellung und Glanzwinkel zu unterscheiden. Diese Messungen werden bei ruhendem Kristall unter gleichzeitiger Justierung von Kristall und Kammer auf maximale Intensität durchgeführt. Oberhalb des Curiepunktes wird der Nullpunkt des Goniometers am Kristallträger durch Vergleich mit dem Streuwinkel bestimmt. Schnittfehler des Kristalls können festgestellt und eliminiert werden.

### c) Photographische Aufnahmen von Reflexionen.

Nach optimaler Justierung der Reflexion wird vor die Messkammer eine in eine Aluminiumfolie gewickelte Diapositivplatte geschoben und bei geschwenktem Kristall 5 Minuten bis 1 Stunde belichtet. Bei der gleichzeitigen Aufnahme der Reflexionen  $(12\ 0\ 0)$  und  $(0\ 12\ 0)$  musste darauf geachtet werden, dass die Mittellage des Schwenkbereichs dem Mittelwert der beiden Glanzwinkel entsprach.

### d) Intensitätsmessungen.

Zuerst wird der Verstärker auf maximale Kompensation abgeglichen. Dies ist dann erreicht, wenn eine willkürliche, gleichzeitige Änderung der Gittervorspannung beider Röhren keinen bleibenden Ausschlag am Galvanometer erzeugt. Dann folgt die Justierung des Kristalls bei Zimmertemperatur und die Abblendung der Kompensationskammer bis zum Gleichgewicht der Brücke. Das Abblenden darf nicht durch Verkleinern des Blendenspaltes vorgenommen werden, weil die geringe Deformation der Apparatur, die beim Abkühlen unvermeidlich eintritt, die in die Kompensationskammer fallende Strahlung in unkontrollierbarer Weise verändert. Aus diesem Grunde wird stets mit weiter Kammeröffnung gearbeitet und die Intensität der Kalkspatreflexion mit einem Satz von eingeschobenen Aluminiumfolien abgeglichen. Die Apparatur benötigt 2 bis 3 Stunden zum warmlaufen. Nach dieser Zeit bleibt der Nullpunkt konstant. Um während der sich meist über mehrere Stunden erstreckenden Intensitätsmessungen eine Kontrolle der Primärintensität zu haben, schliesst man von Zeit zu Zeit die Messkammer mit einer Bleiklappe und misst den Ausschlag, der durch die teilweise abgeblendete Kompensationskammer erzeugt wird. Zeigt sich im Verlauf der Messungen eine Veränderung, so können die Intensitätswerte der Messkammer mit einem entsprechenden Faktor korrigiert werden.

Die Galvanometerausschläge werden geeicht, indem man eine Aluminiumfolie von bekannter Absorption vor die Messkammer schiebt.

Zwischen Zimmertemperatur und dem Curiepunkt wurde der normale Intensitätsanstieg der Reflexionen in 3—4 Messpunkten bestimmt, während im Bereich des Curiepunktes Messungen in Temperaturintervallen von einigen Grad und auch Registrierungen bei laufender Temperatur ausgeführt wurden. Die Registrierungen müssen wegen der Trägheit der Apparatur noch korrigiert werden. Am Gitter der an die Messkammer angeschlossenen Elektrometerröhre stellt sich eine Spannung ein, die gegeben ist durch die zuströmende und die abfliessende Ladung und die Gitterkapazität  $C$ .

$$\frac{dQ}{dt} = \left( \frac{dQ}{dt} \right)_z - \left( \frac{dQ}{dt} \right)_a = C \frac{dV}{dt}$$

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right)_z = J_0 \text{ (Ionisationsstrom)}$$

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right)_a = J_R \text{ (Strom im Gitterableitwiderstand)}$$

daraus  $J_0 R = J_R R + RC \frac{dV}{dt}$  ( $R$  = Gitterableitwiderstand)

Die Galvanometerausschläge sind proportional zum Momentanwert der Gitterspannung  $J_R \cdot R$ . Um den Sollwert zu erhalten, hat man also zum Momentanwert noch  $RC \frac{dV}{dt}$  zu addieren.

Die Korrektur wird graphisch ausgeführt, indem man durch einen zu korrigierenden Punkt  $P$  der Intensitätskurve die Tangente legt und diese mit einer um  $RC$  verschobenen Geraden senkrecht zur Zeitachse schneidet. In der Ordinate des Schnittpunktes erhält man den korrigierten Intensitätswert  $P'$ . Die Konstruktion ist in Fig. 15 für einen Folienausschlag angegeben ( $RC = 22$  Sek.).

An Hand der Diagramme konnte festgestellt werden, dass die Intensität am Curiepunkt bisweilen zu hohen Spitzwerten „aufblitzt“, um im Bereich weniger Grade wieder abzufallen. Bei sorgfältiger Temperaturstabilisierung konnten auch einzelne Messpunkte auf den steilen Flanken festgehalten werden. Die Intensitätsänderungen sind also nicht sprunghaft, sondern vollziehen sich in einem endlichen Temperaturintervall.

#### e) Pulveraufnahmen.

Für die Pulveraufnahmen wurde eine evakuierbare Debye-Scherrer-Kamera für tiefe Temperaturen konstruiert (Fig. 24). Das

Präparat ist von einem Zelluloidröhren umschlossen, durch welches gekühlter Wasserstoff geleitet wird. Der Röntgenfilm befindet sich auf Zimmertemperatur, benötigt also keine abnormalen Belichtungszeiten. Zur Drehung des Präparates wird der Wasserstoffstrom benutzt, indem das Pulverstäbchen auf der Achse eines kleinen in einer Spalte gelagerten Flügelräddchens sitzt. Auf dem glei-

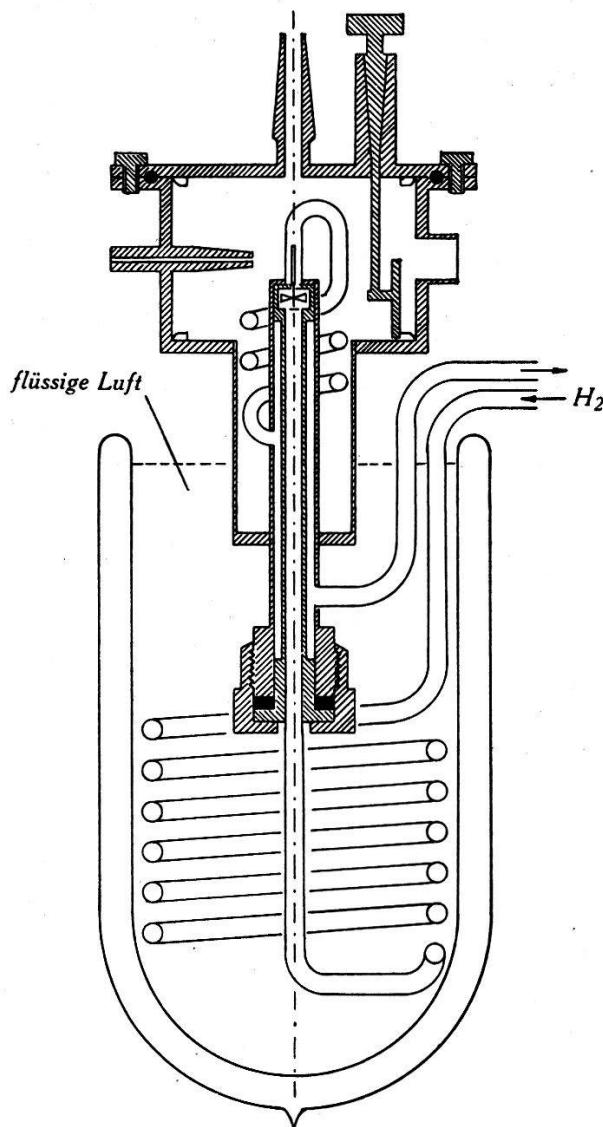


Fig. 24.

Debye-Scherrer-Kamera für tiefe Temperaturen. (Masstab 1:2,5)

chen Film können nacheinander zwei Halbdiagramme, wovon eines bei Zimmertemperatur, aufgenommen werden (Fig. 1). In der Äquatorebene stossen die beiden Diagramme aneinander und lassen sich gut vergleichen.

Nach der Entdeckung der Linienaufspaltung erwies es sich als vorteilhaft mit einer anderen von PANKOW<sup>29)</sup> gebauten Tieftemperaturkamera zu arbeiten, die wegen ihres grösseren Radius eine

bessere Auflösung besitzt. Das Stäbchen kann hier nicht gedreht werden, was in dem besonderen Fall keinen Nachteil bedeutete, da bei diesen Messungen das Hauptgewicht auf die Linienaufspaltung und nicht auf die Intensitäten gelegt wurde. Gerade die Aufspaltungen gehen aber bei Drehungen des Präparates in der Eigenbreite der Linien unter. Die Kamera von Pankow, welche ganz in flüssige Luft bzw. eine Kohlensäure-Alkohol-Mischung getaucht wird, erfordert bei einem beträchtlichen Kühlmittelverbrauch Belichtungszeiten von 6—7 Stunden. Dafür ist die Temperaturkonstanz während der Messungen ohne spezielle Massnahmen gewährleistet\*).

#### D. Zusammenfassung.

Die Röntgenuntersuchungen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  haben zu folgenden Resultaten geführt:

1. Die oberhalb  $123^\circ$  tetragonale Elementarzelle von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wird unterhalb dieser Temperatur *orthorhombisch*. Dasselbe gilt für  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  unterhalb  $213^\circ$  K. Für die Elementartranslationen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wird der Temperaturverlauf von Zimmertemperatur bis  $100^\circ$  K angegeben. Unterhalb des Curiepunktes verläuft die Winkeldeformation parallel zur spontanen Polarisation. Der Quotient  $P_z/(x_x + y_y)$  hat keine Unstetigkeit am Curiepunkt.

2. Wird  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  in Abwesenheit eines elektrischen Feldes unter den Curiepunkt abgekühlt, so polarisiert es sich zu gleichen Teilen nach den beiden *c*-Richtungen in Bereichen, deren Linearabmessungen sicher kleiner als  $1/_{10}$  mm, wahrscheinlich noch wesentlich kleiner, aber grösser als  $10^{-4}$  cm sind. Die entgegengesetzt polarisierten Bereiche fügen sich, zumindesten an der Oberfläche des Kristalls, unter einer gegenseitigen Verdrehung zu einer *Wechselstruktur* zusammen. Der Grad der Verdrehung ist durch ein elektrisches Feld beeinflussbar. Mit der Parallelorientierung der Bereiche durch ein Feld in der *c*-Richtung verschwindet, wie zu erwarten, die Wechselstruktur.

3. Die Parallelorientierung der Bereiche im elektrischen Feld vollzieht sich sprunghaft in einzelnen *makroskopischen Komplexen*, die eine Vielzahl von Bereichen umfassen (Barkhausensprünge). Diese Kristallkomplexe sind vor allem bei  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  durch gegenseitige Verdrehungen und Verwerfungen gekennzeichnet. Vermutlich sind sie identisch mit den durch Spaltrisse gegeneinander abgegrenzten Kristallblöcken.

---

\*) Die Pulveraufnahmen wurden teilweise durch Dipl. nat. H. MESTER ausgeführt.

4.  $KD_2PO_4$  bleibt von  $213^\circ K$  bis zur Temperatur der flüssigen Luft orthorhombisch. Kristallographisch gibt es also keinen „unteren Curiepunkt“.

5. Die Intensitäten der Röntgenreflexionen steigen zwischen Zimmertemperatur und  $123^\circ K$  in normaler Weise an. Gewisse Abweichungen im Verhalten einzelner Reflexionen können mit stetigen, temperaturbedingten Veränderungen der Sauerstoffparameter oberhalb des Curiepunktes erklärt werden. Am Curiepunkt treten z. T. starke Anomalien im Intensitätsverlauf aller untersuchten Reflexionen auf. Charakteristisch ist im allgemeinen ein scharf einsetzender Intensitätsanstieg zu einem hohen Spitzenvwert mit nachfolgendem, weniger steilem Abfall im Temperaturbereich zwischen  $110^\circ$  und  $123^\circ$ . Die verschiedenen Möglichkeiten zur Deutung der Effekte werden diskutiert. Es zeigt sich, dass neben strukturellen Änderungen Verlagerungen in der Elektronenanordnung, Veränderungen im Schwingungszustand und schliesslich die nachgewiesenen Veränderungen der Grobstruktur beteiligt sein können. Von den drei erstgenannten Möglichkeiten ist keine für sich ausreichend, zur Erklärung der Anomalien. Wenn Verschiebungen der Atomschwerpunkte vorkommen, sind sie kleiner als (schätzungsweise)  $0,03 \text{ \AA}$ . Die strukturellen Betrachtungen fussen auf der Voraussetzung, dass sich die orthorhombische Struktur aus der tetragonalen durch geringe Verzerrung ableiten lässt. Als Raumgruppe wird  $C_{2v}^{19}$  angenommen.

6. Im elektrischen Feld sind oberhalb des Curiepunktes nur Andeutungen von Intensitätsänderungen festzustellen. Unterhalb des Curiepunktes sind die Reflexionen dagegen durch ein Feld beeinflussbar. Sie verhalten sich im allgemeinen bei entgegengesetzter Feldrichtung ungleich und zeigen beim Umpolen des Feldes Hysterese. Die Beobachtungen können nicht aus der Struktur erklärt werden. Auch hier scheinen Veränderungen im Grobaufbau des Kristalls massgebend zu sein.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegenden Untersuchungen durchgeführt wurden, meinen herzlichsten Dank aussprechen für sein reges Interesse und für viele wertvolle Ratschläge. Ebenso danken wir dem Jubiläums-Fonds für die Überlassung von Mitteln.

Physikalisches Institut E.T.H., Zürich.

**Literaturverzeichnis.**

- <sup>1)</sup> BEEVERS und HUGHES, Proc. Roy. Soc. **177**, 251 (1940).
  - <sup>2)</sup> WEST, Zs. Krist. **74**, 306 (1930).
  - <sup>3)</sup> SLATER, J. Chem. Phys. **9**, 16 (1941).
  - <sup>4)</sup> KURTSCHATOV, Zs. f. Phys. **66**, 192 (1930).
  - <sup>5)</sup> FOWLER, Proc. Roy. Soc. **149**, 1 (1935); **151**, 1 (1935).
  - <sup>6)</sup> MÜLLER, Phys. Rev. **47**, 175 (1935); **57**, 829 (1940); **58**, 565; **58**, 205 (1940).
  - <sup>7)</sup> v. JAFFE, Phys. Rev. **51**, 43 (1937).
  - <sup>8)</sup> PAULING, The nature of the chemical bond.
  - <sup>9)</sup> BERNAL und MEGAW, Proc. Roy. Soc. **151**, 384 (1935).
  - <sup>10)</sup> VIGNESS, Phys. Rev. **46**, 255 (1934).
  - <sup>11)</sup> STAUB, HPA. **7**, 1 (1934); Phys. Zs. **34**, 292 (1933).
  - <sup>12)</sup> NÉMET, HPA. **8**, 97 (1935).
  - <sup>13)</sup> KRUTTER und WARREN, Phys. Rev. **43**, 500 (1933).
  - <sup>14)</sup> KOBEKO und KURTSCHATOV, Zs. f. Phys. **66**, 192 (1930).
  - <sup>15)</sup> DAVID, HPA. **8**, 431 (1935).
  - <sup>16)</sup> DE QUERVAIN und ZWICKER, HPA. **16**, 216 (1943).
  - <sup>17)</sup> BANTLE und. von ARX, HPA. (im Druck).
  - <sup>18)</sup> STAUB, HPA. **7**, 480 (1934).
  - <sup>19)</sup> v. ARX und BANTLE, HPA. **16**, 211 (1943).
  - <sup>20)</sup> BANTLE und CAFLISCH, HPA. **16**, 235 (1943).
  - <sup>21)</sup> v. ARX und BANTLE, HPA. **16**, 416 (1943).
  - <sup>22)</sup> LÜDY, HPA. **15**, 527 (1942).
  - <sup>23)</sup> BUSCH, HPA. **11**, 269 (1938).
  - <sup>24)</sup> BANTLE, HPA. **15**, 373 (1942).
  - <sup>25)</sup> BUSCH und GANZ, HPA. **15**, 501 (1942).
  - <sup>26)</sup> ZWICKER, HPA. **16**, 211 (1943).
  - <sup>27)</sup> NIGGLI, Lehrb. der Mineralogie I, 642 (1941).
  - <sup>28)</sup> Internat. Tabellen zur Kristallstrukturbestimmung II.
  - <sup>29)</sup> PANKOW, HPA. **9**, 87 (1936).
-