

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	20 (1947)
<b>Heft:</b>	III
<b>Artikel:</b>	Das seignettelektrische Gitter vom KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Typus und das Verhalten der NH <sub>4</sub> -Rotationsumwandlung bei (NH <sub>4</sub> , Ti)H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -Mischkristallen
<b>Autor:</b>	Matthias, B. / Merz, W. / Scherrer, P.
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-111805">https://doi.org/10.5169/seals-111805</a>

### 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>**

**Das seignettelektrische Gitter vom  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Typus  
und das Verhalten der  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung bei  
 $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen**

von **B. Matthias, W. Merz und P. Scherrer.**

(17. IV. 1947.)

**Zusammenfassung:** Es werden die beiden Gruppen der Seignettelektrika, das leichte und schwere Seignettesalz einerseits, und die Kristalle vom  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Typus andererseits, einander gegenübergestellt. Da bei letzteren neben dem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  und  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  auch das  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  wie auch ihre Mischkristalle als seignettelektrisch erkannt werden, wird die Vermutung ausgesprochen, dass alle Kristalle vom  $\text{XH}_2\text{PO}_4$ -Typus ( $\text{X} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ ) seignettelektrische Eigenschaften aufweisen, sofern sie, wie das  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , tetragonal hemiedrisch kristallisieren; ganz im Gegensatz zum Seignettesalz, wo sowohl die zu ihm isomorphen  $\text{Tl}$ -,  $\text{NH}_4$ - und  $\text{Rb}$ -Salze als auch ihre Mischkristalle keinerlei dielektrische Anomalien aufweisen.

Eine Sonderstellung nimmt aber das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  ein, wo das Kation keine Kugelsymmetrie aufweist. Infolge der Wechselwirkung zwischen den  $\text{NH}_4$ -Gruppen tritt bei  $148^\circ \text{K}$  die  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung auf und der Kristall zerspringt, womit die Ausbildung der Seignettelektrizität verunmöglicht wird.

Es werden die dielektrischen Eigenschaften von  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und seiner Mischkristalle  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  untersucht. Die Einlagerung von  $\text{Tl}^+$ -Ionen verursacht grosse Verschiebungen der  $\text{NH}_4$ -Umwandlungstemperatur, wobei für hohe  $\text{Tl}$ -Prozentsätze keine mechanische Zerstörung der Kristalle mehr auftritt. Die Umwandlung wird als eine solche von höherer Art erkannt.

Auch der Charakter der Temperaturabhängigkeit für piezoelektrisch erregte Resonanzfrequenzen bei Platten, die  $\perp c$  geschnitten sind, deutet beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und seinen Mischkristallen auf eine verhinderte Seignettelektrizität hin.

Die Einlagerung von  $\text{Tl}^+$ -Ionen hat eine starke Änderung der Piezomoduln  $d_{36}$  und  $d_{14}$  und ebenso des Molvolumens zur Folge, was der starken Polarisierbarkeit des  $\text{Tl}^+$ -Ions zugeschrieben werden kann.

Es wird versucht aus der Änderung der Gitterkonstanten und der damit gekoppelten Änderung der Umwandlungstemperatur in Funktion des  $\text{Tl}$ -Gehaltes auf den Charakter der Kräfte zwischen den  $\text{NH}_4^+$ -Ionen zu schliessen. Dabei ergibt sich die Wahrscheinlichkeit einer anschaulichen Deutung des Mechanismus beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  am Umwandlungspunkt, und es wird ein Vergleich mit dem Verhalten der Seignettelektrika aufgestellt.

### I. Einleitung.

Zu Beginn dieser Arbeit soll zuerst ein kurzer Überblick über das dielektrische und piezoelektrische Verhalten aller Phosphate vom  $XH_2PO_4$ -Typus und der Mischkristalle  $(X, Y)H_2PO_4$  gegeben werden. Dabei bedeuten X und Y die positiv einwertigen Ionen  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$  und  $Tl^+$ . Später werden wir dann speziell auf die  $(NH_4, Tl)H_2PO_4$  Mischreihe eingehen, da sich bei diesen Mischkristallen ganz andere Verhältnisse zeigen, welche uns einen Beitrag zum Verständnis der  $NH_4$ -Rotationsumwandlung beim  $(NH_4)H_2PO_4$  geben werden.

Als seignettelektrisch werden solche Substanzen bezeichnet, die in einem bestimmten Temperaturintervall eine spontane elektrische Polarisation aufweisen. Bis anhin waren nur 5 solcher Verbindungen bekannt, nämlich:\*)

- a) Das leichte und schwere Seignettesalz,  $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  und  $KNaC_4H_2D_2O_6 \cdot 4 D_2O$ .
- b)  $KH_2PO_4$ ,  $KD_2PO_4$ ,  $KH_2AsO_4$ .

Zwischen den organischen Seignettelektrika, den beiden Seignettesalzen einerseits, und den anorganischen Seignettelektrika  $KH_2PO_4$ ,  $KD_2PO_4$ ,  $KH_2AsO_4$  andererseits, bestehen verschiedene prinzipielle Unterschiede. So erfolgt das Auftreten der spontanen Polarisation bei ganz anderen Temperaturen, wobei das seignettelektrische Gebiet bei den Seignettesalzen durch 2 Curiepunkte<sup>1)</sup> nach oben und unten begrenzt ist, währenddem die 3 anorganischen Salze je nur 1 (oberen) Curiepunkt<sup>2)</sup><sup>3)</sup> besitzen.

Wesentlich anders verhalten sich ferner die beiden Gruppen in der Stabilität der seignettelektrischen Eigenschaften bezüglich Gitteränderungen. So ist das seignettelektrische Gebiet beim Seignettesalz sehr eng (ca.  $-20^\circ$  bis ca.  $+20^\circ$ ) und das Auftreten der spontanen Polarisation kann durch geringe Störungen des Gitters stark beeinflusst oder sogar ganz verhindert werden. So konnten Eremejeff, Kobeko und Kurtschatoff<sup>4)</sup> zeigen, dass Mischkristalle von Seignettesalz mit nur einigen Prozenten von Natriumthallotartrat-Tetrahydrat  $NaTlC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$  oder Natriumrubitiumtartrat-Tetrahydrat  $NaRbC_4H_4O_6 \cdot 4 H_2O$  ihre seignettelektrischen Eigenschaften verlieren. Ein etwas anderes Verhalten trifft man bei Mischungen von Seignettesalz mit Natriumammoniumtartrat-Tetrahydrat  $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4 H_2O$ . Auch hier wird die Seignettelektrizität stark gestört, bei höheren Prozentsätzen

---

\*) Auf das in letzter Zeit bekanntgewordene und seignettelektrische Eigenschaften aufweisende  $BaTiO_3$  wird in dieser Arbeit nicht eingegangen.

von  $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  tritt dann aber nach KURTSCHATOFF und EREMEJEFF<sup>5)</sup><sup>6)</sup> wieder Seignettelektrizität auf, wobei sich aber das Temperaturgebiet der spontanen Polarisation sehr stark nach unten verschiebt.

Wesentlich ist aber, dass die dem Seignettesalz vollständig isomorphen 3 organischen Verbindungen  $\text{NaRbC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaTlC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  und  $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  absolut keinen anomalen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten (DK) aufweisen.

Wir sind nun zu der Auffassung gekommen, dass im Gegensatz zum Seignettesalz, die 3 anorganischen Kristalle auf Gitterstörungen viel weniger empfindlich sind, indem bei Bildung von Mischkristallen die charakteristischen dielektrischen Anomalien erhalten bleiben. Wir glauben sogar, dass sämtliche einbasischen Phosphate, die in der Kristallklasse des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kristallisieren, mit Ausnahme des  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , Seignettelektrizität zeigen. Eine Aufgabe dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, wie andere tetragonale Kristalle vom  $\text{XH}_2\text{PO}_4$ -Typus sich verhalten. Wir müssen also das  $\text{K}^+$ -Ion durch andere einwertig positive Ionen zu ersetzen versuchen. Eine wesentliche Rolle spielt dabei der Ionenradius derselben, sodass hier die Werte zusammengestellt seien:

$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$	$\text{Tl}^+$	$\text{NH}_4^+$
0,98	1,33	1,49	1,65	1,49	1,43 Å.

### a) $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ und $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ .

$\text{RbH}_2\text{PO}_4$ : Wie wir schon früher<sup>7)</sup> mitteilten, wird  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  in der Literatur<sup>8)</sup><sup>9)</sup> als optisch zweiachsige Substanz beschrieben, ähnlich wie das entsprechende Cäsiumphosphat  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Bei der näheren Untersuchung hat sich nun aber gezeigt, dass es möglich ist das  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  auch in der tetragonalen Modifikation zu erhalten, sofern man die stoechiometrisch zusammengesetzte Lösung mit einem tetragonalen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - oder  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ -Keim impft.

Die Messung der DK. hat ergeben, dass das tetragonale  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  seignettelektrisch in der *c*-Richtung ist, und sich auch sonst ganz analog dem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  verhält. (Fig. 1.) Provisorische Messungen an Pulver und Einkristall ergaben den Curiepunkt bei ca.  $\Theta = 146^\circ \text{ K}$ , was einer Verschiebung von  $23^\circ$  gegenüber dem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zu höherer Temperatur gleichkommt.

$\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ : Analog wie beim  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  kann durch Impfung mit einem tetragonalen Keim auch das  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$  tetragonal kristallisiert werden. Auch dieses Salz zeigt, wie provisorische Messungen

ergeben haben, Seignetteelektrizität in der *c*-Richtung mit dem Curiepunkt bei ca.  $\Theta = 111^\circ$  K (Fig. 1). Hier beträgt die Verschiebung gegenüber dem  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$   $14^\circ$ .

Bei der Ersetzung des  $\text{K}^+$ -Ions durch ein  $\text{Rb}^+$ -Ion bestätigt sich also unsere Annahme, dass das tetragonale Gitter die Seignetteelektrizität bedingt.

### b) $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ .

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ : Die chemisch-physikalischen Eigenschaften des Na-Salzes sind ganz andere als diejenigen der entsprechenden K- und Rb-Salze. Je nach dem Temperaturgebiet, in dem sie hergestellt werden, kristallisieren die Natriumverbindungen mit einem andern Kristallwassergehalt:

Nach GMELIN<sup>10)</sup> ergibt sich:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	um $-20^\circ \text{ C}$
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	bis $40,8^\circ \text{ C}$
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$	von $40,8^\circ$ bis $57,4^\circ \text{ C}$
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	über $57,4^\circ \text{ C}$ .

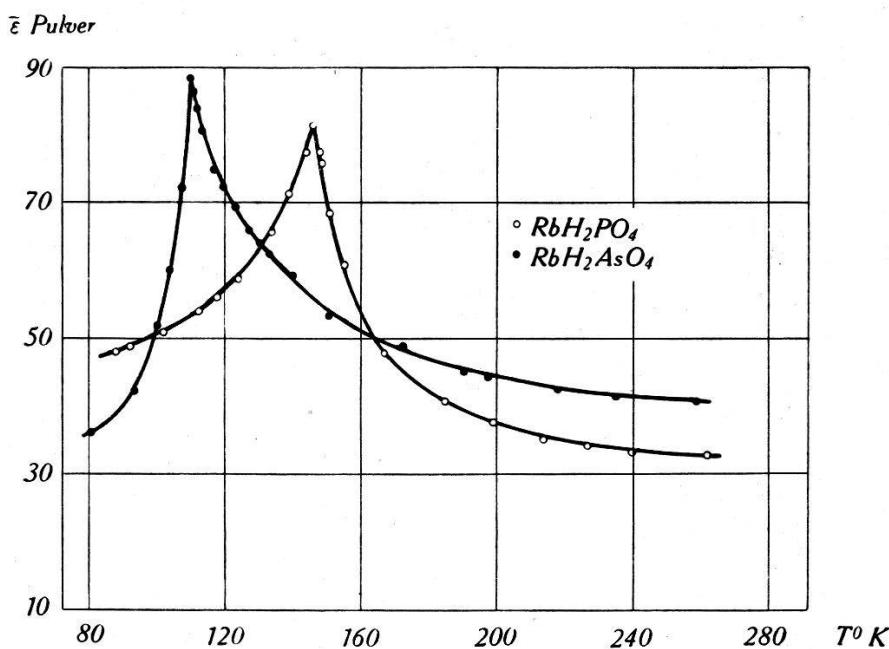


Fig. 1.  
Temperaturabhängigkeit der DK. von  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ .

Nach Versuchen von Bärtschi<sup>11)</sup> liess keines der Salze sich im wasserfreien Zustand im System des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  kristallisieren und die DK. zeigt dementsprechend keinerlei Anomalien.

$\text{CsH}_2\text{PO}_4$ : Im Gegensatz zum  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  gelang es uns nicht das  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ , welches optisch zweiachsig kristallisiert, auf irgendeine Weise in tetragonaler Modifikation zu erhalten. Es scheint, dass der Ionenradius des  $\text{Cs}^+$ -Ions schon zu gross ist, so dass das tetragonale Gitter für das  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  nicht mehr in Frage kommen kann. Der Verlauf der DK. beim Cs-Salz ist denn auch dementsprechend normal.

$\text{TlH}_2\text{PO}_4$ :  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  kristallisiert monoklin prismatisch. Obwohl der Ionenradius vom  $\text{Tl}^+$  genau gleich gross ist wie derjenige vom  $\text{Rb}^+$  gelang es leider auch hier nicht, die tetragonale Modifikation zu erzwingen. Der Grund ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass das Tl, welches bekannterweise eine besondere Stellung im periodischen System einnimmt, doch andere Eigenschaften besitzt, als die Elemente der Alkalireihe. So ist die Polarisierbarkeit des  $\text{Tl}^+$ -Ions viel grösser als diejenige vom  $\text{K}^+$ - und  $\text{Rb}^+$ -Ion, was wir später noch eingehender behandeln werden. Die DK. zeigt, obwohl sie an sich ziemlich gross ist, keine Anomalie.

Bei den Na-, Cs-, Tl-Phosphaten war es also bisher nicht möglich tetragonale Kristalle zu erhalten und der Verlauf der DK. bleibt, unsern Erwartungen entsprechend, normal.

### c) $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Mischkristalle.

Wir haben die Mischkristalle von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  mit Rb-, Cs-,  $(\text{NH}_4)$ -, und  $\text{Tl-H}_2\text{PO}_4$  qualitativ untersucht. Es hat sich dabei gezeigt, dass immer dann, wenn trotz der Beimischung von fremden Salzen, klare tetragonale Exemplare entstehen, die Seignettelektrizität erhalten bleibt. Der Curiepunkt wird dabei aber je nach der Menge des Zusatzes mehr oder weniger nach oben oder unten verschoben<sup>12)</sup>. Die Messungen ergeben in eindeutiger Weise, dass die Seignettelektrizität beim  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  durch Mischkristallbildung nicht beeinträchtigt wird, solange der Kristallhabitus erhalten bleibt, so dass die besondere Stabilität des Gitters vom  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Typ bezüglich Seignettelektrizität, im Gegensatz zu den Seignettesalzen, unterstrichen wird.

### d) $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ und seine Mischkristalle.

Innerhalb der Gruppe der  $\text{XH}_2\text{PO}_4$ -Kristalle nimmt das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  eine Sonderstellung ein, denn hier ist das massgebende einwertige positive Ion, das  $\text{NH}_4^+$ , nicht kugelsymmetrisch, sondern ein Tetraeder, welches Anlass zu einem Quadrupolmoment gibt. Die DK. vom  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  ist bei Zimmertemperatur sehr gross,

in der  $a$ -Richtung  $\epsilon_a \approx 56$ , in der  $c$ -Richtung  $\epsilon_c \approx 15$ ; sie steigt mit fallender Temperatur stark an<sup>2)</sup> (Fig. 2). Ebenso nimmt der Piezomodul  $d_{36}$  stark zu<sup>13)</sup> (Fig. 3).

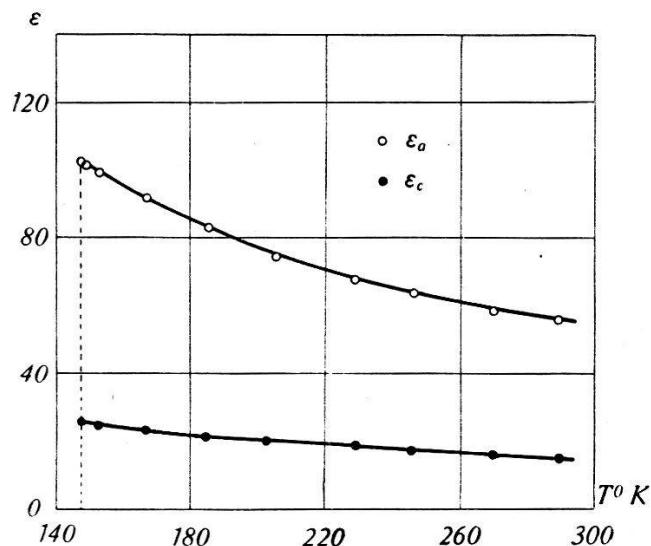


Fig. 2.  
Temperaturabhängigkeit der DK. von  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$

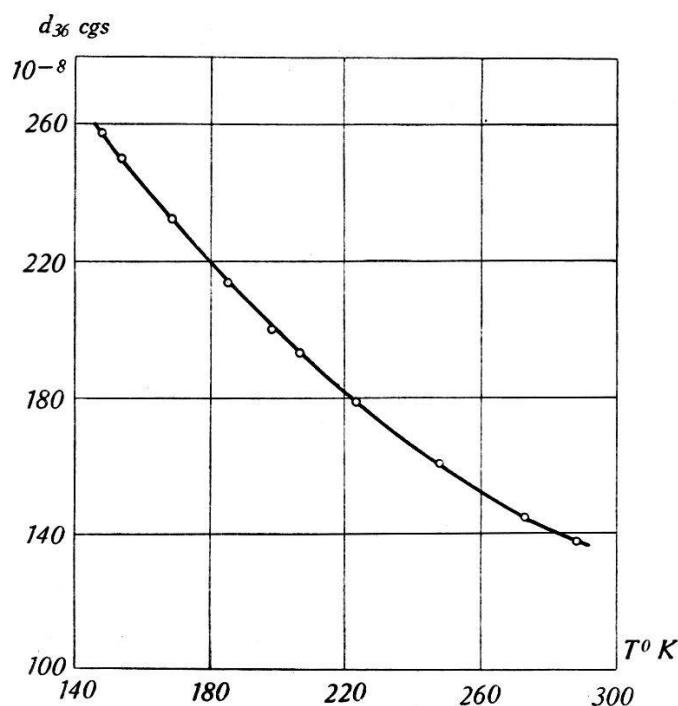


Fig. 3.  
Temperaturabhängigkeit des Piezomoduls  $d_{36}$  von  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Der Verlauf der DK. und des Piezomoduls zeigen also unverkennbar eine starke Analogie zu demjenigen bei  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , so dass man zur Annahme kommt, dass  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  bei tiefer Temperatur

seignettelektrisch werden sollte. Dies um so mehr, als das Salz ja zum  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  isomorph ist. Wie bereits Busch<sup>2)</sup> feststellte tritt aber bei 148° K eine Umwandlung auf, bei welcher der Kristall plötzlich mechanisch zerstört wird und zerfällt. Dabei fällt die DK. steil ab und die spezifische Wärme zeigt nach Messungen von BANTLE<sup>3)</sup> und STEPHENSON<sup>14)</sup> eine Anomalie.

Es scheint demnach so zu sein, dass aus dem Verhalten der DK. und des Piezomoduls eine bei tieferer Temperatur stattfindende spontane Polarisation erwartet werden kann, die aber durch eine schon vorher eintretende  $\text{NH}_4^+$ -Rotationsumwandlung bei 148° K verhindert wird. Da aber der ganze Umwandlungsmechanismus beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und die Frage nach einer möglichen Seignettelektrizität noch ziemlich unklar schienen, war es interessant das Verhalten dieses Vertreters der Phosphatgruppe, vor allem die Umwandlung, genauer zu untersuchen.

Deshalb wurde versucht, die  $\text{NH}_4^+$ -Ionen im Kristall zum Teil durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen zu ersetzen, denn damit sollte die Wechselwirkung der  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen aufeinander verändert und damit auch die  $\text{NH}_4^+$ -Rotationsumwandlung gestört oder sogar verhindert werden. Tl wurde deshalb gewählt, weil es neben Rb den geeignetsten Ionenradius für den Einbau in das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  Gitter besitzt, und weil es eine bekannte Tatsache ist, dass  $\text{NH}_4^+$ - und Tl-Phosphat Mischkristalle bilden.

Wie die ersten Messungen<sup>15)</sup> schon gezeigt haben, treten bei den  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  Mischkristallen ganz andere dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften auf. Der folgende Teil dieser Arbeit ist daher ganz der Untersuchung der  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischreihe gewidmet; es wird sich zeigen, dass die Messungen einen interessanten Einblick in das Wesen der Seignettelektrizität und der  $\text{NH}_4^+$ -Rotationsumwandlung geben.

## II. Zucht der Mischkristalle.

$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  kristallisiert tetragonal hemiedrisch im gleichen Habitus wie das seignettelektrische  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Das Kristallsystem von  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  hingegen ist monoklin prismatisch und die Kristalle bilden sich entweder in langen voluminösen Nadeln oder in tafelförmigen Plättchen aus. Nach den oben dargelegten Gründen interessieren uns nur tetragonale Mischkristalle von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Nach einer Mitteilung von Rammelsberg<sup>16)</sup> ist es möglich  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  in tetragonalen Mischkristallen zu

züchten und als maximales Mischungsverhältnis wird  $2/3$  Mol  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  zu  $1/3$  Mol  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  angegeben.

Bei den Versuchen zeigte sich, dass nur ein Keim, der prozentual annähernd so viel Tl enthielt wie die Lösung, in die er gebracht wurde, Erfolg auf Wachstum hatte. Es war deshalb notwendig, stufenweise zu höheren Tl-Prozentsätzen fortzuschreiten, wobei dann die Einkristalle sich gut entwickelten.

Diese schrittweise Steigerung des Tl-Gehaltes ging sehr gut bis zu ca. 34 Molprozenten Tl, d. h. dem Wert, der von Rammelsberg als maximaler Tl-Gehalt genannt wurde. Bei noch höheren Prozентen an Tl bildete sich leicht, trotz tetragonalem Keim, ein Bodenkörper in monokliner Modifikation aus, der aus schönen spitzen Nadeln oder dünnen Plättchen bestand. Nachdem eine solche Lösung jedoch mehrere Tage gelagert worden war, konnte eine Modifikationsänderung in dem Sinne beobachtet werden, dass die monoklinen Nadeln sukzessive verschwanden und sich dafür die tetragonalen Keime vergrösserten. Dabei zeigte sich, dass die tetragonale Modifikation die stabile ist, die um so mehr begünstigt wird, je grösser die Acidität der Lösung ist und je tiefer die Temperatur liegt. Diese Erscheinung der Modifikationsänderung entspricht ganz derjenigen, die UBBELOHDE und WOODWARD<sup>17)</sup> beim schweren Kalumphosphat, dem  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ , und wir, wie wir in einer früheren Mitteilung erwähnt haben<sup>7)</sup>, beim  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  bemerkt haben.

Trotz allen Bemühungen gelang es uns leider nicht, einen reinen  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ -Kristall in tetragonaler Modifikation zu erhalten oder wenigstens einen so hochprozentigen tetragonalen Mischkristall zu züchten, dass keine  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung mehr auftritt. Da oberhalb ca. 35 % Tl die Kristalle, so weit wir feststellen konnten, kein anderes Verhalten zeigten, untersuchten wir vor allem die Mischkristalle bis zu ca. 35 % Tl.

Die Analyse der Mischkristalle auf ihren Tl-Gehalt wurde durch Fällungen mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  oder mit KJ durchgeführt.

### III. Experimentelles und Mess-Ergebnisse an $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

#### a) Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK.).

##### Apparatur:

Zur Messung der DK. wurde eine Kapazitätsmessbrücke nach SELINGER benutzt, deren Hauptmessbereich sich von 20—700 pF erstreckte und welche eine Messgenauigkeit der Kapazität von ca. 0,5% ermöglichte. Die zur Messung notwendige Wechselspan-

nung lieferte ein eingebauter Generator der Frequenz 800 Hz., wobei die Ausgangsspannung reguliert werden konnte bis zu einem Maximalwert von ca. 150 Volt. Der ursprünglich vorhandene Kopfhörer zur Feststellung des Brückengleichgewichtes wurde durch ein magisches Auge mit vorgeschaltetem Verstärker ersetzt. Die näheren Angaben über die Messbrücke sind der Fig. 4 zu entnehmen.

Die DK. wurde nur an völlig fehlerfreien klaren Kristallplatten gemessen, deren Flächen mindestens  $0,25 \text{ cm}^2$  und deren Dicken 0,5 bis 1,0 mm betrugten. Um gute Kontakte und damit reproduzierbare Resultate zu erhalten, wurden die Kristalloberflächen mit einer im Vakuum aufgedampften Silber- oder Goldschicht versehen.

Der Thermostat zur Messung der Kristalle bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs war in der üblichen Anordnung gebaut. In das äussere der beiden Dewargefäße konnte flüssiger Stickstoff

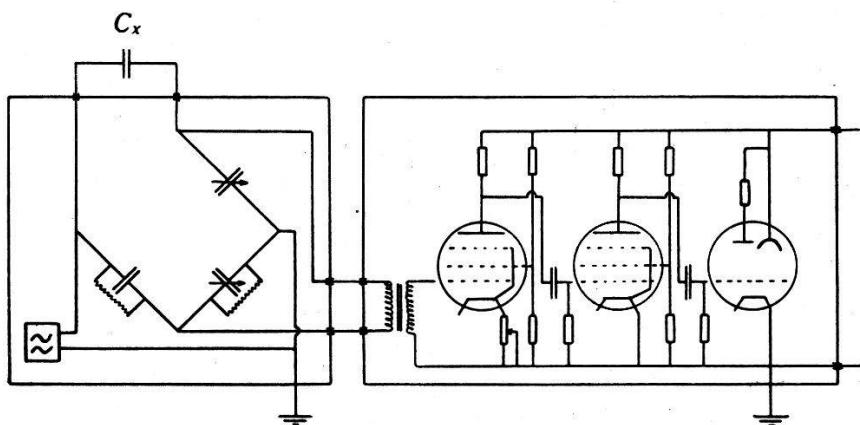


Fig. 4.

geleitet werden, währenddem das innere Gefäß die Kühlflüssigkeit, ein Pentan-Butangemisch enthielt. Ferner waren im innern Dewargefäß eine Heizspirale und ein Rührwerk montiert. Um ein bequemeres Messen zu erlauben, wurde ein Messtopf konstruiert, der durch Betätigung eines Umschalters die gleichzeitige Messung von 5 Kristallen ermöglichte. Dies hatte den Vorteil, dass sehr viel Zeit gespart werden konnte und dass durch Vergleich der 5 Kristalle die relativen Ergebnisse sehr viel besser wurden. Die beiden Messkontakte waren gegenüber dem Topf isoliert ausgeführt, so dass durch Erdung desselben alle störenden Einflüsse eliminiert werden konnten. Die Temperaturmessung im Topf wurde durch Kompen-sation der Thermospannung eines Kupfer-Konstantan-Thermo-elementes vorgenommen. Die Stabilisierung der Temperatur des

Bades erfolgte, wie üblich, über eine automatische Toulonschaltung<sup>3)</sup>, die durch ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement gesteuert wurde.

### Messungen:

Der Verlauf der DK. an  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  wurde oberhalb des Umwandlungspunktes von BUSCH<sup>2)</sup> gemessen (Fig. 2). In Ergänzung zu dieser Messung war es aber besonders interessant zu untersuchen, wie die DK. sich unterhalb des Umwandlungspunktes verhalten würde. Da der Kristall bei der Rotationsumwandlung aber mechanisch zerstört wird, haben wir, um ein Auseinanderbröckeln zu verhindern, die Platten mit dünnen Zinnfolien beklebt, nachdem sie vorher auf die übliche Weise versilbert worden waren.

Es hat sich nun gezeigt, dass die DK. beim Umwandlungspunkt innerhalb einiger Zehntelgrade auf ganz kleine Werte abfällt, um

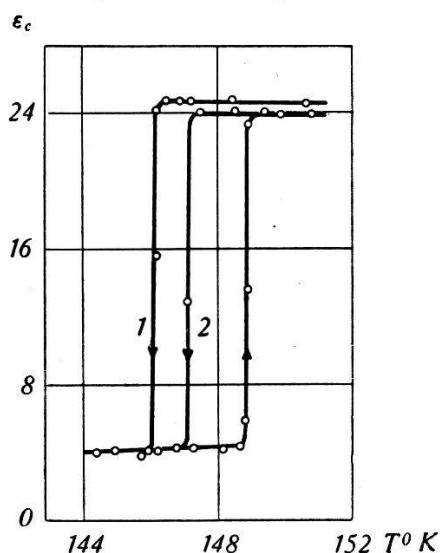


Fig. 5.

DK.  $\epsilon_c$  von  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  beim Umwandlungspunkt.

beim Wiedererwärmen fast die ursprüngliche Höhe wieder zu erreichen (Fig. 5). Der Betrag des Abfalls nimmt dabei ganz bedeutende Werte an. Diesen steilen Abfall der DK. beim Umwandlungspunkt haben wir dem Zusammenwirken von 2 Ursachen zuschreiben:

1. der eigentlichen  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung;
2. der dabei auftretenden mechanischen Zerstörung.

Die  $\text{NH}_4$ -Umwandlung, d. h. die Temperatur, wo die freie Einstellmöglichkeit der  $\text{NH}_4$ -Gruppen verhindert wird, spielt aber weit aus die Hauptrolle und nur die Tatsache, dass bei der Erwärmung

die DK. ihren früheren Wert nicht mehr ganz erreicht ist den infolge der Zerstörung auftretenden Luftspalten zuzuschreiben. Unterhalb der Umwandlung bleibt die DK. bis zur Temperatur von ca. 80° K klein bei leichter Abnahme.

Interessant bei der Umwandlung ist das Auftreten einer thermischen Hysteresis, indem der Abfall der DK. beim Abkühlen immer bei tieferer Temperatur erfolgt, als der Anstieg bei der Erwärmung. Es hat sich aber gezeigt, dass der Abfall bei bereits zerstörten Kristallen oder am Pulver stets bei etwas höheren Temperaturen erfolgt als bei noch ganzen Kristallen, was zu folgenden Vermutungen Anlass gibt: Der Abfall der DK. erfolgt bei erstmaliger Abkühlung etwas später, da eine innere mechanische Spannung, eventuell piezoelektrischer Natur, dem Kristall gewisse Hemmungen entgegengesetzt, die beim nicht mehr kompakten Kristalle kleiner werden oder verschwinden. Diese inneren Spannungen sind sicher auch dafür verantwortlich, dass die Umwandlungstemperatur kleinen Schwankungen unterworfen ist (Fig. 5).

Das Auftreten einer thermischen Hysteresis findet man oft bei Rotationsumwandlungen, so auch bei der DK. von  $\text{NH}_4\text{Cl}^{18})$  und  $\text{NH}_4\text{Br}^{19})$ , wobei die Breite sehr stark variieren kann. In unserem Falle des  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  beträgt die Breite der Hysteresisschleife ca. 2°, was gut mit dem Wert von STEPHENSON<sup>14)</sup> übereinstimmt, der ihn aus der Hysteresis bei der spezifischen Wärme bestimmt hat.

Nach diesen Ergebnissen war es interessant zu untersuchen, was für einen Einfluss die teilweise Ersetzung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen auf die Rotationsumwandlung und damit auch auf das mögliche seignettelektrische Verhalten haben würde. Zu diesem Zwecke stellten wir Mischkristalle mit verschiedenen Prozentsätzen an Tl her.

Der Absolutwert der DK. bei Zimmertemperatur ändert sich sowohl in der *a*- als auch in der *c*-Richtung bei den  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen gegenüber dem Wert beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\epsilon_a = 56$ ;  $\epsilon_c = 15,4$ ) praktisch nicht. Die Erklärung dieser Tatsache werden wir später geben können.

Hingegen haben die Experimente gezeigt, dass der Einfluss der Einlagerung von  $\text{Tl}^+$ -Ionen in das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ -Gitter auf die Rotationsumwandlung ausserordentlich gross ist. Es rechtfertigte sich dabei die Mischreihe in 2 Gruppen einzuteilen:

1. Kristalle mit 0% bis 25% Tl.
2. Kristalle mit mehr als 25% Tl.

Bei der ersten Gruppe hat die Beimengung von Tl den Effekt, dass die Umwandlungstemperatur mit wachsendem Tl-Gehalt zu tieferen Werten verschoben wird. Die Verschiebung geht dabei ziemlich linear mit dem Tl-Gehalt und nimmt ausserordentlich grosse Werte an. So liegt der Umwandlungspunkt ( $\lambda$  Punkt) beim Kristall von 25% Tl bei ca. 90° K, was eine Verschiebung um ca. 58° gegen-

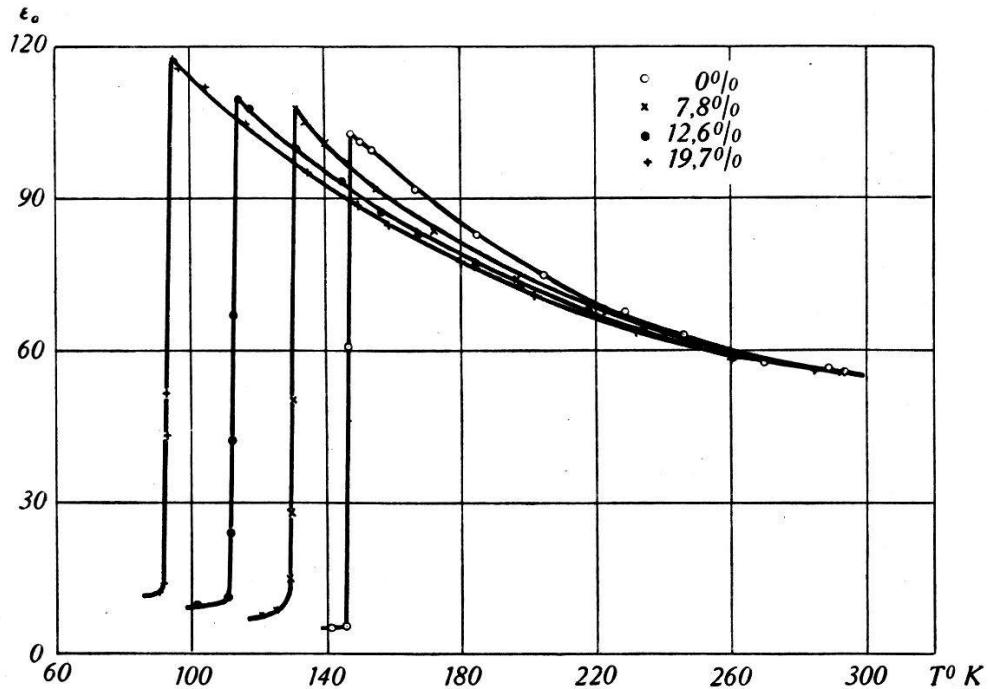


Fig. 6.  
Temperaturabhängigkeit der Dk.  $\epsilon_a$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

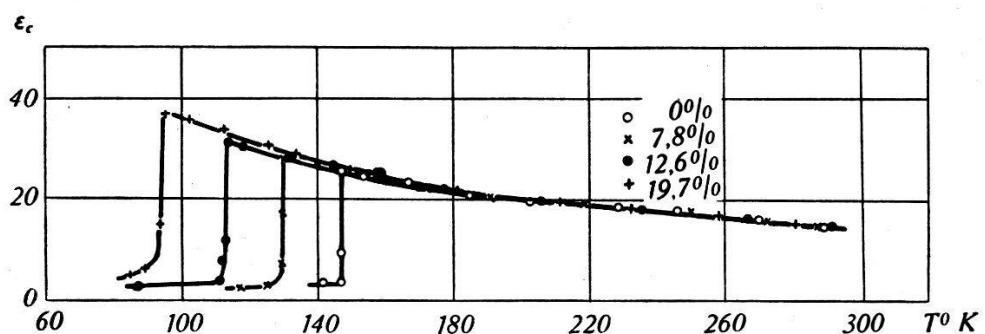


Fig. 7.  
Temperaturabhängigkeit der Dk.  $\epsilon_c$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

über 0% Tl bedeutet. Alle Kristalle der ersten Gruppe zeigen aber beim Sprungpunkt denselben fast diskontinuierlichen Abfall der DK. und erleiden eine mechanische Zerstörung wie das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ . (Fig. 6 und 7.)

Die Erscheinung, dass eine Umwandlung höherer Art, um eine solche handelt es sich, wie wir später sehen werden, durch Bei-

mischung eines Fremdstoffes in den Kristall zu tieferen Temperaturen verschoben werden kann, wurde auch schon bei andern Stoffen bemerkt. So haben EUCKEN und VEITH<sup>20)</sup> die Rotationsumwandlung am festen Methan,  $\text{CH}_4$ , untersucht und festgestellt, dass eine Beimischung von Kr- oder Ar-Atomen eine Verschiebung der Umwandlungstemperatur zu tieferen Werten zur Folge hat. Doch ist der dort gefundene Wert der Verschiebung bedeutend kleiner als beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ . Der Versuch der mathematischen Behandlung dieser Tatsache wurde von SCHÄFER<sup>21)</sup> gemacht, der dies damit erklärt, dass die Anwesenheit von Fremdatomen die Grösse der orientierten Bezirke verkleinert. Bei einem kleinen Bezirk aber, ist die Oberfläche zum Inhalt relativ gross, so dass die

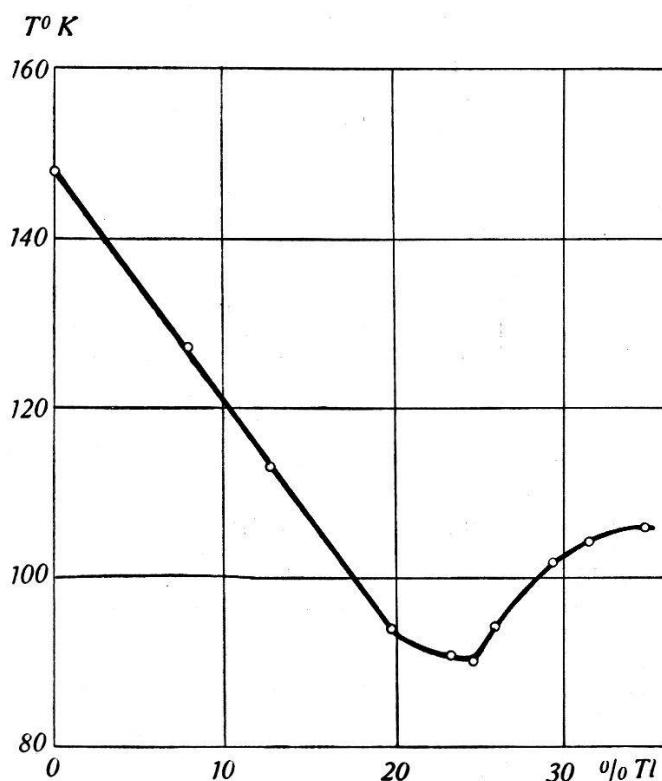


Fig. 8.

Umwandlungstemperatur  $T_\lambda$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  in Funktion des Tl-Gehaltes.

Wechselwirkung der Nachbarschaft auf den betrachteten Bezirk gross wird. Da die Störenergie also gross ist, vollzieht sich die Umwandlung bei tieferen Temperaturen.

Die Kristalle der zweiten Gruppe, d. h. diejenigen mit mehr als ca. 25 % Tl zeigen ein ganz anderes Verhalten. Erstens weist die Umwandlungstemperatur bei ca. 25 % Tl ein Minimum auf und die Kristalle mit noch mehr Tl zeigen mit steigendem Tl-Gehalt gerade das umgekehrte Verhalten als die Kristalle der ersten Gruppe.

Denn jetzt verschiebt sich der  $\lambda$  Punkt der Rotationsumwandlung zu höheren Temperaturen. Die Umwandlungstemperatur in Funktion des Tl-Gehaltes weist also eine Umkehr bei ca. 25% Tl auf, wie Fig. 8 zeigt.

Als zweite wesentliche Änderung im Verhalten der zweiten Gruppe gegenüber der ersten ist die Tatsache anzusehen, dass

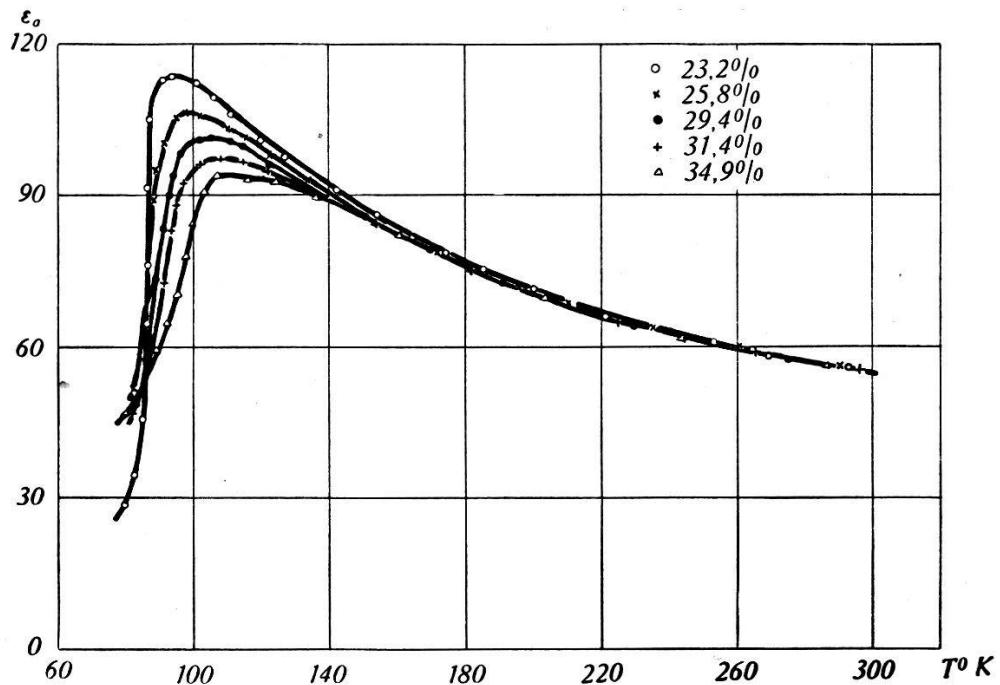


Fig. 9.

Temperaturabhängigkeit der Dk.  $\epsilon_a$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

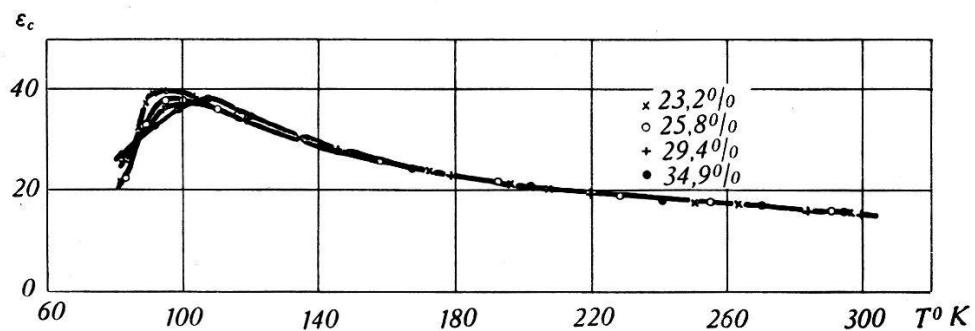


Fig. 10.

Temperaturabhängigkeit der Dk.  $\epsilon_c$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

oberhalb ca. 25% Tl die Kristalle beim Umwandlungspunkt keine mechanische Zerstörung mehr erleiden. Bei diesen Kristallen ist der Abfall der DK. beim  $\lambda$  Punkt also nur noch durch die eigentliche  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung bedingt, so dass bei der Erwärmung die DK. wieder genau ihren früheren Wert erreicht. Den

Grenzfall der beiden Gruppen bilden die Kristalle von ca. 23 und 24 %, bei denen fast keine Zerstörung mehr zu beobachten ist. Da bei den Kristallen der zweiten Gruppe die eigentliche Umwandlung nicht mehr durch die mechanische Zerstörung derselben überdeckt wird, kann nun auch über die Steilheit des Abfalles der DK. etwas ausgesagt werden. Es zeigt sich, dass die Umwandlung immer flacher wird, je mehr Tl man im Kristall einlagert. Neben einer Verschiebung des  $\lambda$  Punktes zu höheren Temperaturen tritt also auch eine Verflachung des Abfalles ein (Fig. 9 und 10), womit die Umwandlung sicher als eine solche von höherer Art gekennzeichnet ist.

Eine ähnliche Verflachung wurde von EUCKEN und VEITH<sup>20)</sup> auch beim  $\text{CH}_4$ -Kr-Gemisch beobachtet und SCHÄFER<sup>21)</sup> hat diese Tatsache damit zu erklären versucht, dass durch die Fremdatome die Umwandlungsenergie nicht so stark mit dem Ordnungsgrad im Kristall variiert, wie beim reinen Kristall, so dass die Umwandlung sich flacher vollzieht.

Schlussfolgerungen aus den Messungen der DK. werden wir später ziehen; vor allem werden wir noch auf das merkwürdige Verhalten der Umwandlungstemperatur mit der Tl-Konzentration zurückkommen.

### b) *Messung der Resonanzfrequenzen.*

#### Apparatur:

Die zur Messung der piezoelektrisch erregten Eigenfrequenzen von Kristallplatten benutzte Apparatur war die übliche, bestehend

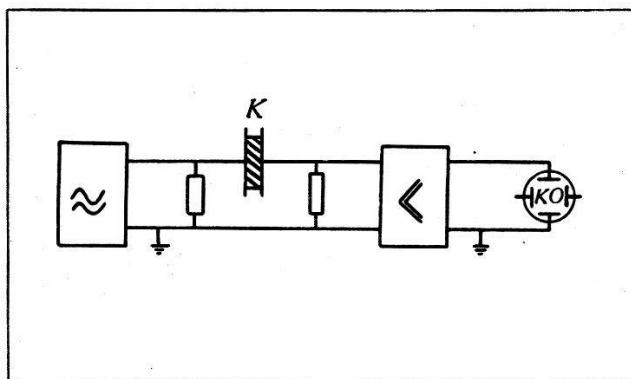


Fig. 11.

aus einem Hochfrequenzgenerator, einem Breitbandverstärker und einem Kathodenstrahlloszillographen (Fig. 11).

Gemessen wurde nur an fehlerfreien quadratischen oder rechteckigen Kristallplatten, die mit aufgedampften Silber- oder Gold-

schichten versehen waren. Wie üblich wurden die Kristalle genau im Zentrum zwischen Spitzen gelagert, um ein möglichst freies Schwingen derselben zu erlauben. Um eine gute Relativgenauigkeit zu erhalten wurden auch hier gleich 5 Kristalle miteinander, parallel zur DK-Messung, im Topf gemessen.

### Messungen:

Der Verlauf der Resonanzfrequenzen in Funktion der Temperatur bei Platten  $\perp$  der  $a$ -Achse zeigt beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und den  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen immer den gleichen Charakter (Fig. 12).

Mit fallender Temperatur steigt die Resonanzfrequenz ungefähr linear an. Dies ist das normale Verhalten eines piezoelektrischen Kristalles, das einem Härterwerden bei tiefen Temperaturen entspricht. Unterhalb der jeweiligen Umwandlungspunkten können,

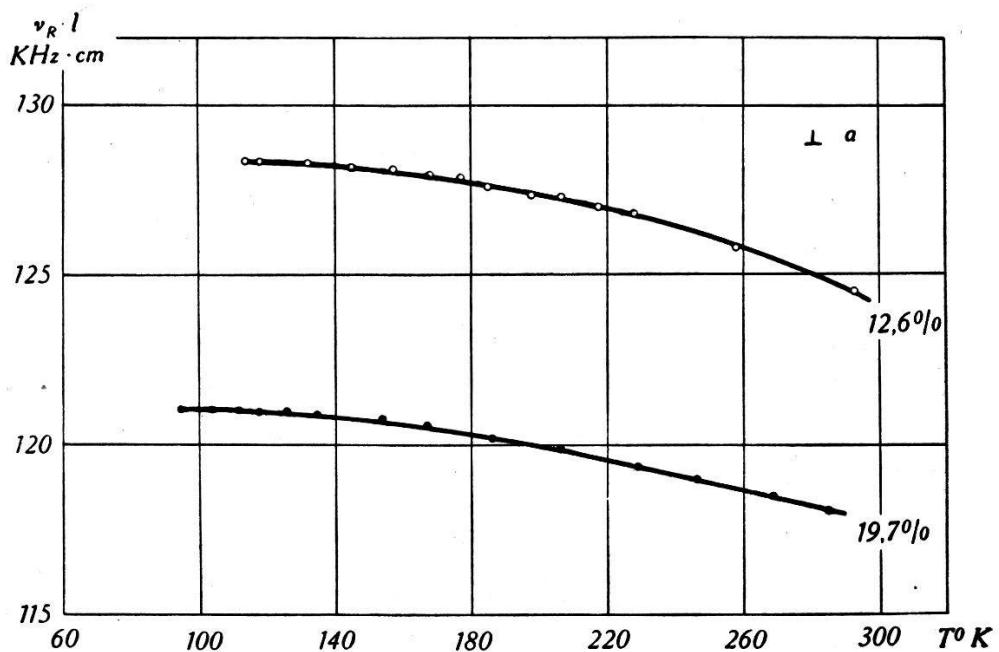


Fig. 12.

Temperaturabhängigkeit der Frequenzkonstanten  $v \cdot l \perp a$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

infolge der mechanischen Zerstörung der Kristalle, leider keine Resonanzfrequenzen mehr gemessen werden, so dass der Einfluss der  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung auf die elastischen Eigenschaften nicht beobachtet werden kann. Da aber bis zu den entsprechenden  $\lambda$  Punkten die Resonanzfrequenzen einen stetigen Verlauf zeigen, scheint es doch, dass die  $\text{NH}_4$ -Umwandlung unmittelbar sprunghaft eintritt. Nach Messungen von Zwicker<sup>22)</sup> zeigen die Elastizitätskonstanten beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  denn auch absolut keine Anomalien kurz vor dem Umwandlungspunkt, ganz im Gegensatz

zum seignettelektrischen  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , wo das Auftreten des Curiepunktes schon mehrere Grade früher an dem Verhalten der Elastizitätskonstanten erkennbar wird. Dies zeigt neben andern Effekten, dass der Mechanismus des  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  beim  $\lambda$  Punkt ein ganz anderer ist, als bei den Curiepunkten der Seignettelektrika.

Aufschlussreich wird die Untersuchung bei  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  mit viel Tl, da hier die Resonanzfrequenzen innerhalb und unterhalb des Umwandlungsgebietes verfolgt werden können, da diese Kristalle ja keine Zerstörung mehr erleiden. Es zeigt sich, dass bei der Umwandlungstemperatur (Abfall der DK.) die Frequenz der Eigenschwingung plötzlich sehr steil ansteigt um dann wieder leicht

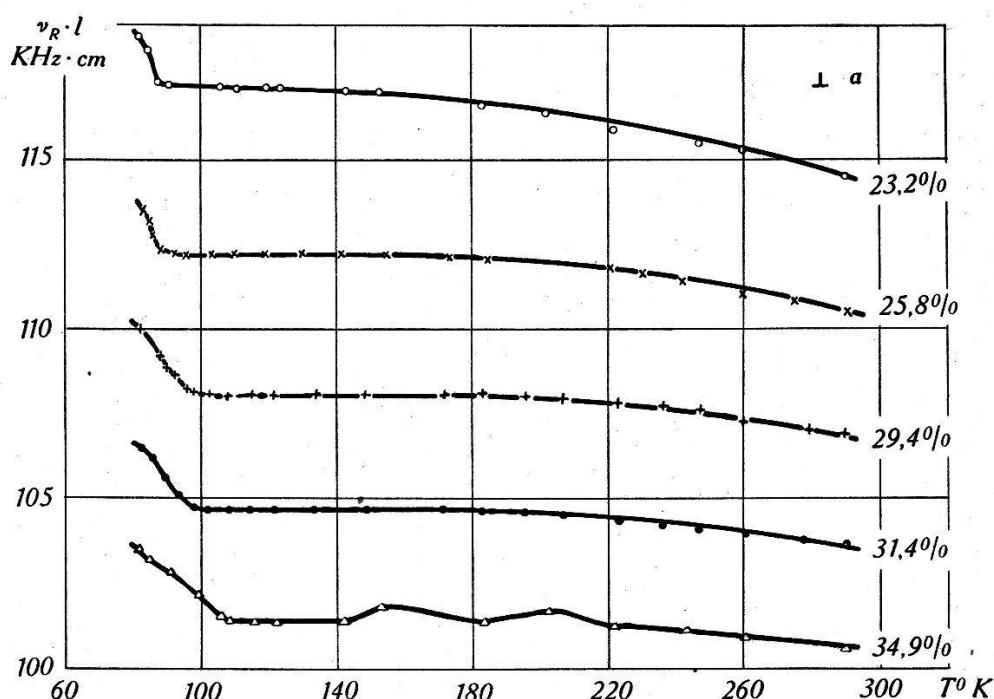


Fig. 13.

Temperaturabhängigkeit der Frequenzkonstanten  $v \cdot l \perp a$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$

abzuflachen (Fig. 13). Dass dieser Anstieg mit der  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung zusammenhängt ist daran erkennbar, dass er immer mit dem Abfall der DK. zusammenfällt und so auch bei hohen Tl-Prozentsätzen wieder bei höheren Temperaturen auftritt.

Wie beim Verlauf der DK. ist der Charakter der Kurven bei ganz hohen Prozentsätzen viel flacher. Leider konnte das Verhalten bei noch tieferen Temperaturen nicht mehr untersucht werden, da wir nicht unter die Temperatur von flüssigem Stickstoff messen konnten. Bemerkenswert ist der verblüffend flache Verlauf der Resonanzfrequenzen bei den Kristallplatten  $\perp a$  zwischen 25 %

und 35 % Tl. Beim Kristall von 34,9 % zeigen sich mehrere Unregelmässigkeiten, was vielleicht auf grössere Gitterverzerrungen bei diesen sehr hohen Prozentsätzen zurückzuführen ist.

Betrachtet man die Kurvenschar in Fig. 12 und 13 und später auch in Fig. 14 und 16, so zeigt es sich, dass immer die Kurve eines Kristalls mit höherem Tl-Gehalt tiefer liegt, d. h., dass die Frequenzkonstante  $\nu \cdot l$  für hochprozentige Kristalle kleiner wird. Berücksichtigt man noch die Variation der Dichte  $\rho$  und bildet man das Produkt  $\nu \cdot l / \sqrt{\rho}$ , so findet man deutlich, dass sowohl bei Platten  $\perp a$ , als auch bei Platten  $\perp c$  dieser Ausdruck mit wachsendem Tl-Gehalt sinkt. Das bedeutet aber nichts anderes, als dass der Kristall durch die Einlagerung von Tl<sup>+</sup>-Ionen weicher wird.

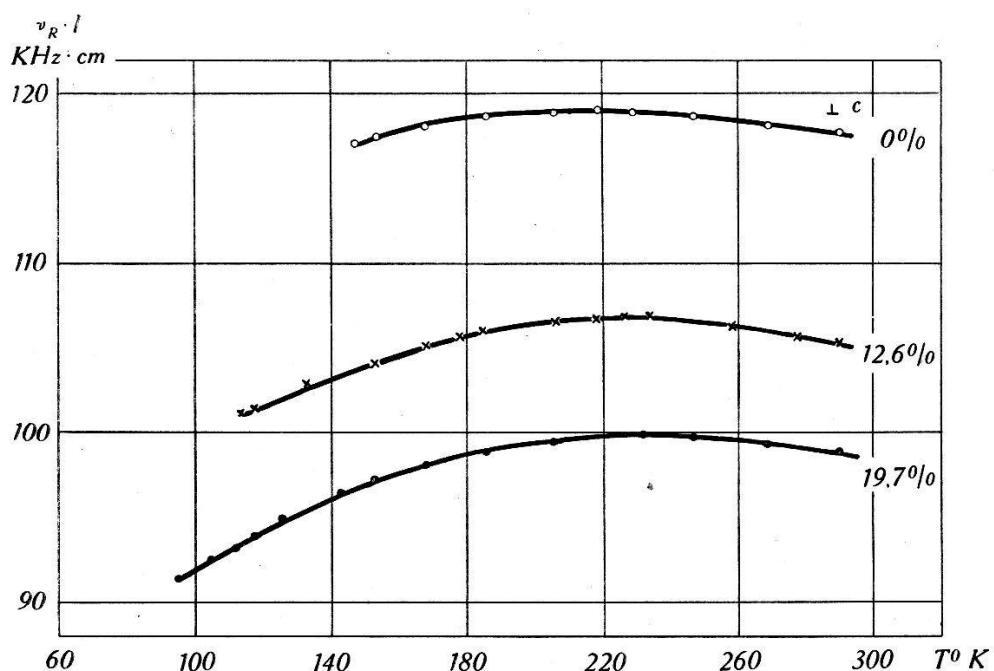


Fig. 14.

Temperaturabhängigkeit der Frequenzkonstanten  $\nu \cdot l \perp c$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Interessante Resultate ergeben sich bei der Messung der Platten, die  $\perp$  der  $c$ -Achse geschnitten sind. Der Verlauf beim reinen  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  ist analog demjenigen der Seignettelektrika, indem die Resonanzfrequenz in Funktion der Temperatur ein Maximum durchläuft (Fig. 14), welches sich bei 218° K befindet.

Bei den  $(\text{NH}_4, \text{Tl})$ -Mischkristallen bleibt der allgemeine Charakter der Kurven erhalten, wobei sich aber das Maximum der Resonanzfrequenz mit dem Tl-Zusatz immer mehr zu höheren Temperaturen verschiebt. Wesentlich dabei ist, dass diese Verschiebung sich auch bei den Kristallen mit mehr als 25 % Tl fortsetzt, und dass dabei

keine Anomalie im Sinne eines Umkehrpunktes, wie beim  $\lambda$  Punkt, sich zeigt. In Fig. 15 ist die Temperatur des Resonanzfrequenzmaximums in Funktion des Tl-Gehaltes aufgetragen.

Die Frage, wie sich die Eigenfrequenzen innerhalb und unterhalb des Umwandlungsgebietes verhalten, kann bei den Kristallen mit viel Tl leicht beantwortet werden. Es zeigt sich, dass dieselben, nachdem sie das Maximum durchlaufen haben, sehr steil abfallen bis zur Temperatur der Umwandlung. Dort tritt ein plötzlicher und sehr steiler Anstieg auf, ähnlich wie bei den Platten  $\perp a$ , nur

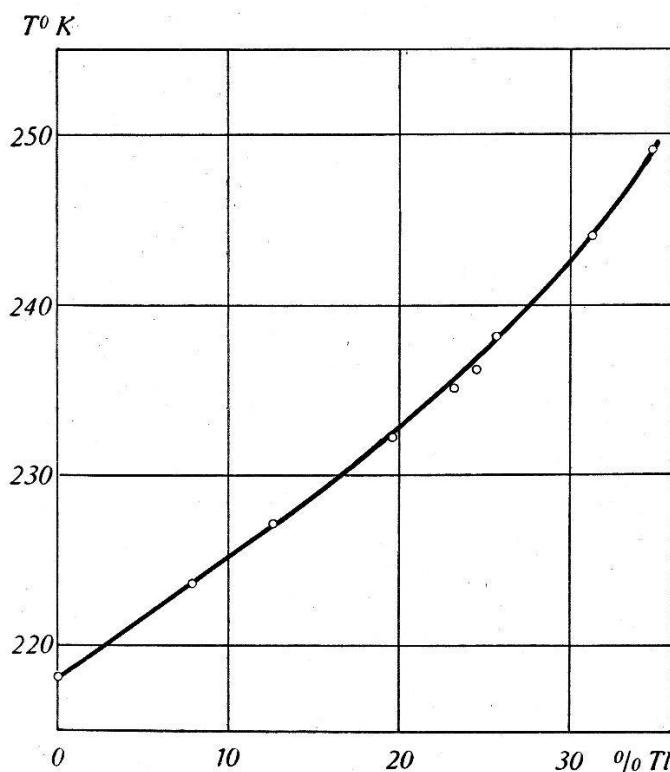


Fig. 15.

Temperatur des Resonanzfrequenzmaximums  $\perp c$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  in Funktion des Tl-Gehaltes.

viel ausgeprägter. Analog der DK. ist auch hier bei ca. 25 % Tl der steilste Verlauf der Umwandlung zu beobachten; bei höheren Tl-Prozentsätzen wird der Charakter viel flacher (Fig. 16).

Wie bei den Platten  $\perp a$  verschiebt sich auch hier das scharfe Minimum mit dem Abfall der DK., ein weiterer Beweis dafür, dass es durch die  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung bedingt ist (vergleiche Fig. 9 und 16), ganz im Gegensatz zum Resonanzfrequenzmaximum, welches unabhängig vom  $\lambda$ -Punkt sich gleichmässig zu höheren Temperaturen verschiebt (Fig. 15).

Da das Resonanzfrequenzmaximum mit der  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung also scheinbar nichts zu tun hat, müssen wir nach einem andern Zusammenhang suchen. Das Auftreten eines solchen Maximums ist eine aussergewöhnliche Erscheinung, zeigt sich aber bei allen bis jetzt auf Eigenschwingungen untersuchten Seignettelektrika bei Platten, die in der seignettelektrischen Achse angeregt werden<sup>12)</sup>. Es lag daher nahe, nach einem Zusammenhang zwischen Resonanzfrequenzmaximum und Curiepunkt zu suchen, Dies um so mehr, als ja schon andere Anzeichen dafür vorlagen,

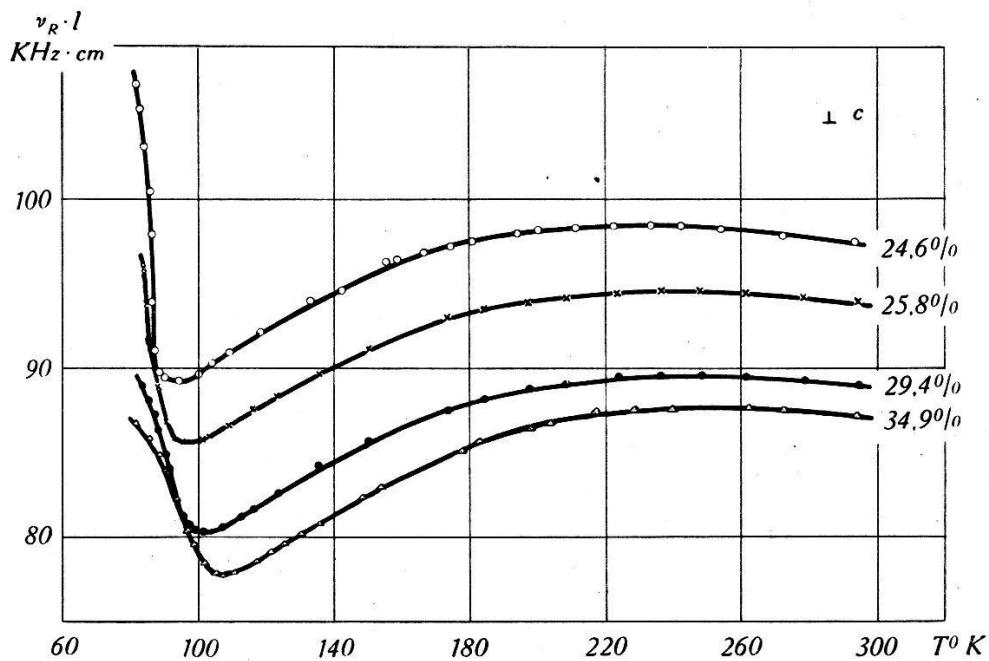


Fig. 16.

Temperaturabhängigkeit der Frequenzkonstanten  $\nu \cdot l \perp c$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl}) \text{H}_2\text{PO}_4$ .

dass das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  und die Mischkristalle  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  vor dem Auftreten der Rotationsumwandlung seignetteähnliche Eigenschaften aufweisen. Es gelang uns denn auch einen Zusammenhang zu finden auf folgende Art:

Zwischen den zwei Elastizitätsmoduln  $s_{ik}^{\text{beklebt}}$  und  $s_{ik}^{\text{isoliert}}$  besteht der Zusammenhang<sup>23)</sup>

$$s^{\text{bekl}} = s^{\text{iso}} + 4 \pi \frac{d^2}{\varepsilon} \quad (1)$$

wo  $d$  = Piezomodul und  $\varepsilon = DK$  bedeuten.

$s^{\text{iso}}$  weist praktisch einen linearen Verlauf mit der Temperatur auf, so dass man setzen kann

$$s^{\text{iso}} = s_0 + a T \quad \text{mit } a > 0 \quad (2)$$

Damit wird (1) mit  $\Phi = \frac{d^2}{\varepsilon}$

$$s^{\text{bekl}} = s_0 + a T + 4 \pi \Phi.$$

Das Minimum von  $s^{\text{bekl}}$ , d. h. das Maximum unserer Resonanzfrequenz finden wir durch Nullsetzung der 1. Ableitung.

$$\begin{aligned} \frac{ds^{\text{bekl}}}{dT} &= a + 4 \pi \frac{d\Phi}{dT} = 0 \\ \frac{d\Phi}{dT} &= -\frac{a}{4\pi} \quad \text{bei } T = T_{\max}. \end{aligned} \quad (3)$$

Da sowohl der Piezomodul  $d_{36}$  als auch die DK.  $\varepsilon_c$  bei den Seig- nettelektrika, wie  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , einen hyperbelähnlichen Verlauf in Funktion der Temperatur mit der gleichen Unendlichkeitsstelle  $\Theta$  (Curiepunkt) besitzen, können wir für  $\Phi$  folgenden Ansatz machen:

$$\Phi = \Phi_0 \left( 1 + \frac{A}{T - \Theta} + \frac{B}{(T - \Theta)^2} + \dots \right) \quad (4)$$

Glieder mit  $(T - \Theta)$  im Zähler dürfen nicht vorhanden sein, weil ja bei  $T \rightarrow \infty$ ,  $\Phi$  sehr klein werden muss.

Durch Ableiten von  $\Phi$  bei 1. Näherung ergibt sich

$$\frac{d\Phi}{dT} = -\Phi_0 \frac{A}{(T - \Theta)^2}. \quad (5)$$

Für die Temperatur des Maximumspunktes  $T = T_{\max}$  müssen die Gleichungen (3) und (5) einander gleich sein. Damit ergibt sich für die Temperaturdifferenz zwischen Resonanzmaximum und Curiepunkt.

$$T - \Theta = \sqrt{\frac{4\pi A \Phi_0}{a}}. \quad (6)$$

Setzt man in der 1. Näherung für  $A$  mit Gleichung (4) den Wert

$$A = \frac{\Phi - \Phi_0}{\Phi_0} (T - \Theta)$$

ein, so ergibt sich

$$T - \Theta = \frac{4\pi (\Phi - \Phi_0)}{a}. \quad (7)$$

Dabei bedeutet  $\Phi$  den Wert von  $\frac{d^2}{\varepsilon}$  bei  $T = T_{\max}$  und  $\Phi_0$  den Wert von  $\frac{d^2}{\varepsilon}$  bei sehr grossem  $T$  und  $a$  die Neigung der Geraden von  $s$  isoliert.

Für  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , wo alle diese Größen sehr gut bekannt sind, ergibt sich mit  $T_{\max} = 200^\circ \text{ K}$   $\epsilon_T = 42$   $d_T = 135 \cdot 10^{-8}$ ,  $\epsilon_0 = 7,3$ ,  $d_0 = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cgs.}$ ,  $a = 0,7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{grad dyn}$  bei  $(2 s_{12} + s_{66})$  isoliert

$$\underline{T - \Theta = 77,2^\circ}$$

was in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von

$$T = 77^\circ \quad (\Theta = 123^\circ \text{ K}; T_{\max} = 200^\circ \text{ K}) \text{ steht.}$$

Man sieht also, dass aus der Existenz eines Maximums in der Resonanzfrequenz, mit den Werten der DK. und des Piezomoduls bei  $T_{\max}$  und bei  $T \rightarrow \infty$ , bei der alleinigen Voraussetzung eines hyperbelähnlichen Verlaufes der Funktion  $\Phi$ , und dem Wert des Temperaturkoeffizienten des isolierten Elastizitätsmoduls, die Temperatur des Curiepunktes berechnet werden kann.

Bestimmt man analog den Abstand  $T - \Theta$  für das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  aus den experimentellen Daten, so findet man, dass der Curiepunkt dieser Substanz bei sehr tiefen Temperaturen, und zwar etwas unterhalb des absoluten Nullpunktes, liegen müsste. Dasselbe Resultat erhielt auch MASON<sup>24)</sup> aus Extrapolationen

Weitere Folgerungen aus dem Verhalten der Resonanzfrequenzen werden wir später in der Diskussion noch ziehen.

### c) *Messung des Piezoeffektes.*

#### Apparatur und Methode:

Die dynamische Methode zur Messung der Piezomoduln wurde von BANTLE, MATTHIAS und SCHERRER<sup>13)</sup> eingehend beschrieben. Darnach können die Piezomoduln  $d_{14}$  und  $d_{36}$  bestimmt werden durch Messung der Resonanzfrequenz  $\nu$ , des Abstandes  $\Delta\nu$  von Resonanz und Antiresonanz, und der DK.  $\epsilon$ , und zwar nach folgender Formel:

$$d_{14}^2 = \frac{G_a}{\varrho \cdot l^2} \frac{\Delta\nu}{\nu^3} \epsilon_a \quad d_{36}^2 = \frac{G_c}{\varrho \cdot l^2} \frac{\Delta\nu}{\nu^3} \epsilon_c. \quad (8)$$

Hierbei bedeuten  $\varrho$  die Dichte,  $l$  die Kantenlänge der quadratischen Kristallplatten.  $G_a$  und  $G_c$  sind dabei Konstanten, die stark von der Schwingungsform und der Form der Kristalle abhängen. Die Methode kann also nur relative Messresultate liefern, wobei man aber durch Anschliessen an einen bekannten Wert des Piezomoduls absolute Resultate erhalten kann.

### Messungen:

Uns interessierte vor allem, wie sich der Piezoeffekt bei Einlagerung von  $\text{Tl}^+$ -Ionen in das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ -Gitter ändert. Wir haben deshalb für alle untersuchten Prozentsätze  $\nu$  und  $\Delta\nu$  bei Zimmertemperatur bestimmt. Für die DK. wurden die Werte  $\epsilon_a = 56$  und  $\epsilon_c = 15,4$  benutzt. Die Dichte  $\varrho$  (siehe später) und die Dimension  $l$  wurden für jeden Kristall direkt gemessen. Da beim reinen  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  die Werte der Piezomoduln  $d_{14}$  und  $d_{36}$  bei Zimmertemperatur nach Messungen von SPITZER<sup>25)</sup> bekannt sind ( $d_{14} = 4,5 \cdot 10^{-8}$ ;  $d_{36} = 137 \cdot 10^{-8}$  cgs.), konnten die Konstanten  $G_a$  und  $G_c$  berechnet werden, womit nun eine absolute Messung des Piezoeffektes vorliegt. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass diese Konstanten nicht allzu stark vom Tl-Gehalt abhängen.

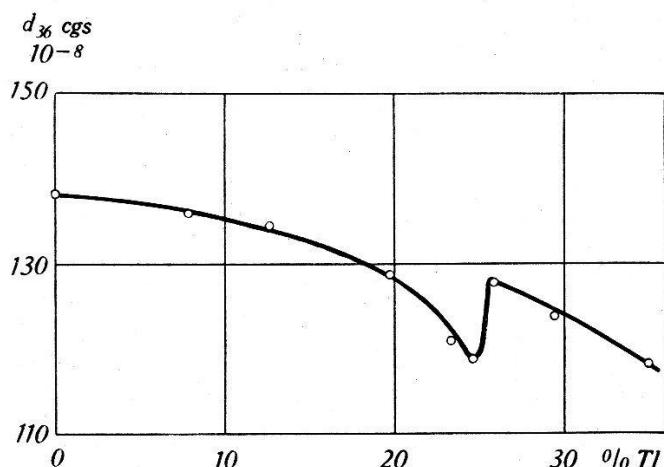


Fig. 17.

Piezomodul  $d_{36}$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  in Funktion des Tl-Gehaltes bei Zimmertemperatur.

Sehr auffallend ist nun, dass im Gegensatz zur DK., der Piezoeffekt bei Zimmertemperatur sehr stark vom Mischungsgrad abhängt. Der bei der Anregung in der ausgezeichneten Richtung massgebende Piezomodul  $d_{36}$  zeigt eine eindeutige Abnahme mit zunehmendem Tl-Gehalt, wobei um 25 % Tl eine deutliche Anomalie in dem Sinne auftritt, dass  $d_{36}$  in diesem Gebiet eine Unstetigkeit besitzt (Fig. 17).

Der Modul  $d_{14}$ , der beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  sehr klein ist, nimmt dagegen mit zunehmendem Tl-Gehalt sehr stark zu und erreicht z. B. bei 35 % Tl schon den Wert von ca.  $52 \cdot 10^{-8}$  cgs. Auch dieser Piezomodul zeigt um 25 % Tl eine Anomalie (Fig. 18).

Das Verhalten der Piezomoduln in Funktion der Temperatur wurde bei den Mischkristallen nicht genauer untersucht, denn sie zeigen kein wesentlich anderes Verhalten als  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , wo sie mit fallender Temperatur ziemlich stark zunehmen (Fig. 3). Unterhalb des  $\lambda$ -Punktes bleiben die Kristalle piezoelektrisch, wobei die Grösse des Piezoeffektes aber abnimmt.

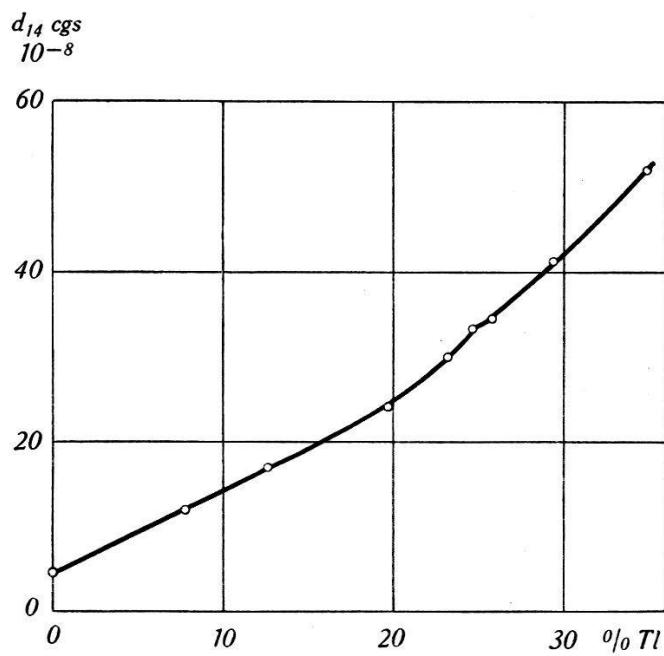


Fig. 18.

Piezomodul  $d_{14}$  von  $(\text{NH}_4, \text{Tl}) \text{H}_2\text{PO}_4$  in Funktion des Tl-Gehaltes bei Zimmertemperatur.

Das wichtigste Ergebnis ist zweifellos das gänzlich verschiedene Verhalten von  $d_{14}$  und  $d_{36}$  bei Zusätzen von  $\text{Tl}^+$ -Ionen. Wir haben schon früher <sup>12)</sup> darauf hingewiesen, dass das  $\text{Tl}^+$ -Ion sich gegenüber den Alkaliionen  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , und auch  $\text{NH}_4^+$  ganz anders verhält und hatten die Vermutung ausgesprochen, dass die viel grössere Polarisierbarkeit des  $\text{Tl}^+$ -Ions dafür verantwortlich sei. Tatsächlich sind die Werte der Polarisierbarkeit stark verschieden, wie die folgende Reihe zeigt:

$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Tl}^+$
$0,83 \cdot 10^{-24}$	$1,40 \cdot 10^{-24}$	$1,69 \cdot 10^{-24}$	$3,84 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Durch diese grosse Polarisierbarkeit des  $\text{Tl}^+$ -Ions tritt wahrscheinlich eine starke Änderung des Innern Feldes im Kristall auf, sodass damit das Verhalten der Piezomoduln vielleicht erklärt werden kann.

*d) Messung der Dichte und des Molvolumens.*

Um Änderungen im Gitter des  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , verursacht durch die Einlagerung von  $\text{Tl}^+$ -Ionen, beobachten zu können, haben wir die Dichten bei allen Mischkristallen gemessen und dabei mit den errechneten Molekulargewichten die entsprechenden Molvolumina bestimmt. Der Verlauf der Dichte  $\varrho$  und derjenige des Molvolumens  $V_M$  sind in Fig. 19 dargestellt.

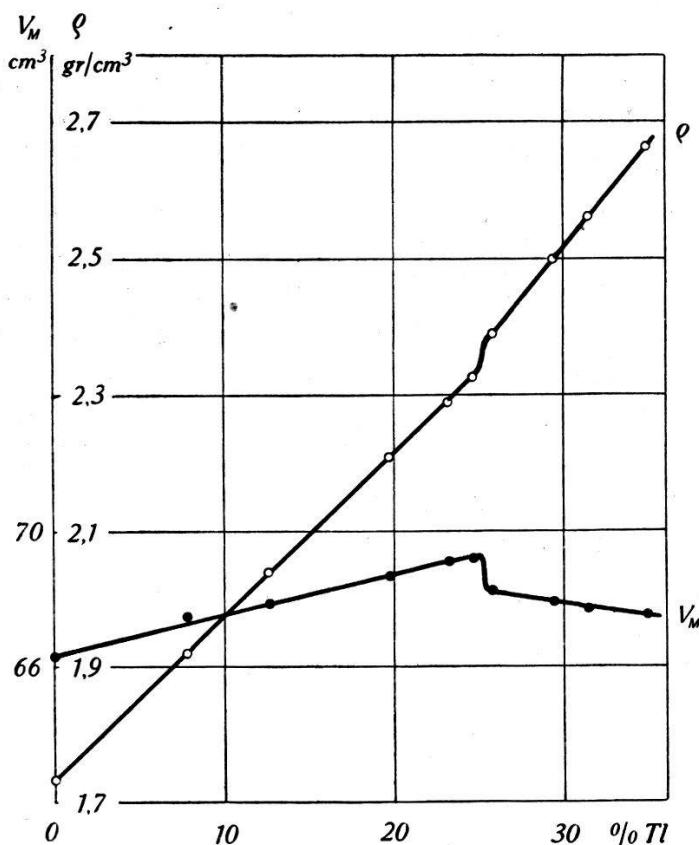


Fig. 19.  
Dichte und Molvolumen von  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  in Funktion des Tl-Gehaltes bei Zimmertemperatur.

Es zeigt sich, dass bis zu 25 % Tl eine Dilatation des Gitters auftritt. Provisorische Röntgenaufnahmen ergaben denn auch eine kleine Änderung der Gitterkonstanten gegenüber dem reinen  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , und zwar in dem Sinne, dass das Gitter sich nur in den  $a$ -Richtungen erweitert, was beim Kristall von 35 % Tl wieder weitgehend abgenommen hat.

Das wesentlichste Ergebnis der Fig. 19 ist sicher der Abfall des Molvolumens bei ca. 25 % Tl, wobei aber ein Vergleich der Fig. 8 und 19 eindeutig einen innern Zusammenhang zwischen Molvolumen  $V_M$  und der Umwandlungstemperatur  $T_\lambda$  vermuten lässt. Man gelangt daher zur Annahme, dass die Umwandlungstemperatur möglicherweise allein durch die Gitterkonstanten bedingt ist, was wir im nächsten Kapitel genauer zu erklären versuchen.

#### IV. Theorie und Diskussion.

##### a) Die $\text{NH}_4^+$ -Rotationsumwandlung.

Der Verlauf des Molvolumens (Fig. 19) kann vielleicht auf folgende Art erklärt werden. Bei einer Einlagerung von Fremdionen in ein Gitter kann dasselbe derart gestört werden, dass eine Erweiterung daraus resultiert. Im Falle des  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  scheint dies zuzutreffen, da der Einbau von  $\text{Tl}^+$ -Ionen bis zu 25% eine systematische Vergrösserung des Gitters zur Folge hat.

Bei 25% Tl treten aber ganz andere Verhältnisse ein. Betrachtet man nämlich das  $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$  Gitter, so erkennt man, dass in jeder Elementarzelle 4  $\text{NH}_4^+$ -Ionen sitzen. Damit kann man aber bei 25% Tl mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in jeder Zelle 1  $\text{NH}_4^+$ -Ion durch ein  $\text{Tl}^+$ -Ion ersetzt ist, womit eine Überordnung eintreten kann, die das Kräfteverhältnis und das innere Feld im ganzen Gitter ändert. Aus diesem Grunde wohl, zeigen fast alle physikalischen Eigenschaften der Mischreihe bei 25% Tl eine Anomalie, so der Umkehrpunkt der Umwandlungstemperatur  $T_x$  (Fig. 8), das Molvolumen und die Dichte (Fig. 19) und die 2 Piezomoduln (Fig. 17 und 18). Am offensichtlichsten zeigt sich aber die Änderung des Innern Feldes darin, dass die Kristalle mit mehr als 25% Tl keine mechanische Zerstörung mehr erleiden.

Oberhalb dieser Anomalie müssen andere Kräfte im Gitter massgebend sein, denn sonst könnte man sich die schwache Kontraktion des Gitters nicht erklären. Sehr wahrscheinlich spielt dabei die hohe Polarisierbarkeit der  $\text{Tl}^+$ -Ionen eine grosse Rolle, denn infolge der Möglichkeit einer starken Deformation derselben kann eine Verkürzung der Abstände zweier Partikeln hervorgerufen werden. Diese anziehenden Kräfte zwischen stark polarisierbaren Partikeln sind vom Standpunkt der klassischen Physik aus von DEBYE<sup>26)</sup> und BORN<sup>27)</sup> als VAN DER WAALS'sche Kohäsionskräfte behandelt worden. In unserem Falle erscheint es durchaus möglich, dass das stark polarisierbare  $\text{Tl}^+$ -Ion diese Änderungen der Gitterkräfte verursacht. Damit wäre unter Umständen die starke Zunahme des Piezomoduls  $d_{14}$  resp. die Abnahme von  $d_{36}$  zu verstehen, wenn man sich den piezoelektrischen Effekt hauptsächlich durch eine polarisierende Deformation der Ionen hervorgerufen denkt. Im Gegensatz dazu ändert sich die DK. bei Einlagerung von  $\text{Tl}^+$ -Ionen nicht wesentlich, denn die erhöhte Ionenpolarisation kann im Vergleich zu der Dipolpolarisation der O—H..O-Brücken, wie wir sie analog wie beim  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  annehmen, vernachlässigt

werden. Allerdings kann die grössere Polarisierbarkeit des  $\text{Tl}^+$ -Ions an der DK. unterhalb des Umwandlungspunktes beobachtet werden, da dort, wie wir noch zeigen werden, kein Dipolanteil mehr vorliegt. Dort steigt die Untergrundpolarisation mit dem Tl-Gehalt (Fig. 6).

Wohl können wir nun mit diesem Bild die Anomalie bei 25% Tl einigermassen verstehen, aber um den direkten Zusammenhang der Umwandlungstemperatur mit den Gitterabständen zu erkennen, müssen wir etwas über die Kräfte zwischen den  $\text{NH}_4^+$ -Ionen wissen. Vor allem interessiert uns, wie sich diese Kräfte in Funktion des Abstandes verhalten. Die Messungen der  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischreihe geben uns dazu eine Möglichkeit, denn in dieser Reihe haben wir eine stetige Variation der Abstände zwischen den  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen zur Verfügung, wobei wir nun die Kräfteverhältnisse an Hand der Umwandlungstemperaturen verfolgen können. Diese Methode, die  $\text{NH}_4^+$ -Wechselkräfte mit den Gitteränderungen in Zusammenhang zu bringen, ist natürlich nur bei kleinen Tl-Prozentsätzen erlaubt, wo die  $\text{NH}_4^+$ -Konzentration noch nicht wesentlich geändert ist.

Nehmen wir an, die Energie zwischen 2  $\text{NH}_4^+$ -Ionen sei nur eine Funktion von ihrem Abstand  $r$

$$E = F(r) \quad (9)$$

wobei am Umwandlungspunkt diese Energie von der Grössenordnung von  $kT_1$  wird.

$$F(r) = C kT_1. \quad (10)$$

Das Molvolumen und damit indirekt auch der Abstand  $r$  zwischen 2  $\text{NH}_4^+$ -Ionen ist nach Fig. 19 durch eine Funktion vom Tl-Prozentsatz  $x$  gegeben. Wir müssen daher vorerst versuchen einen mathematischen Ausdruck für  $r = r(x)$  zu erhalten. Da die Umwandlungstemperatur  $T_1$  ebenfalls eine Funktion von  $x$  ist, können wir dann  $F(r)$  berechnen mit  $x$  als Parameter.

Das Molekulargewicht  $M$  der Mischkristalle  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  in Funktion von  $x$  hat folgende Form

$$M = \alpha' x + \beta (1 - x) = \alpha x + \beta \quad (11)$$

mit  $\alpha' = 301,4$  (Molekulargewicht von  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ );  $\beta = 115,1$  (Molekulargewicht von  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) und  $\alpha = 186,3$ .

Ferner kann die Dichte  $\varrho$  in 1. Näherung durch eine Gerade in der Variablen  $x$  dargestellt werden (Fig. 19).

$$\begin{aligned} \varrho &= \gamma x + \delta \\ \gamma &= 2,42 \quad \delta = 1,735. \end{aligned} \quad (12)$$

Damit wird das Molvolumen

$$V_M = \frac{M}{\varrho} = \frac{\alpha x + \beta}{\gamma x + \delta}. \quad (13)$$

Da das  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  tetragonal kristallisiert und somit die  $a$ -Achse gleich der  $b$ -Achse ist, kann das Molvolumen auch wie folgt geschrieben werden:

$$V_M = N a^2 c. \quad (14)$$

Berücksichtigt man, dass bei  $x = 0$  die Beziehung

$$\frac{\beta}{\delta} = N a_0^2 c_0 \quad (15)$$

gilt, wo  $a_0$  und  $c_0$  die Gitterkonstanten des reinen  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  bedeuten, so erhält man durch Gleichsetzen von (13) und (14) für  $x$  folgenden Ausdruck:

$$x = \frac{\frac{a^2 c}{a_0^2 c_0} - 1}{\frac{\alpha}{\beta} - \frac{a^2 c \gamma}{a_0^2 c_0 \delta}}. \quad (16)$$

Röntgenaufnahmen am Kristall von ca. 20% Tl haben ergeben, dass derselbe sich gegenüber  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  praktisch nur in den  $a$ -Richtungen ausgedehnt hat, währenddem die  $c$ -Richtung im Vergleich dazu konstant bleibt. Damit wird

$$\frac{a^2 c}{a_0^2 c_0} = \frac{a^2}{a_0^2}. \quad (17)$$

Berücksichtigt man ferner, dass die 4 nächsten  $\text{NH}_4$ -Nachbarn eines herausgegriffenen  $\text{NH}_4^+$ -Ions ein in der  $c$ -Richtung sehr stark zusammengedrücktes Tetraeder bilden, so darf man in Näherung das Verhältnis der Abstände zwischen 2 Nachbar- $\text{NH}_4$ -Gruppen bei  $x\%$  und  $0\%$ ,  $\frac{r}{r_0}$ , gleich dem Verhältnis der Gitterkonstanten  $\frac{a}{a_0}$  setzen.

$$\frac{a^2}{a_0^2} = \frac{r^2}{r_0^2}. \quad (18)$$

Damit haben wir die Beziehung  $x(r)$  von der Form:

$$x = \frac{R^2 - 1}{\frac{\alpha}{\beta} - \frac{\gamma}{\delta} R^2} \quad \text{mit } R = \frac{r}{r_0} \quad (19)$$

Aus Fig. 8 sieht man, dass  $T_\lambda(x)$  durch eine Gerade approximiert werden kann, sofern  $x \gtrsim 0,2$  ist.

$$T_\lambda = T_0 - \mu x \quad (20)$$

mit  $\mu = 275$  grad/Mol%;  $T_0 = 148^\circ \text{K}$ .

Mit den Gleichungen (19) und (20) erhält unser Energieansatz (10) folgende Form:

$$\begin{aligned} F(r) &= F_0 \left( 1 + \frac{\mu}{T_0} \frac{\delta}{\gamma} \frac{R^2 - 1}{R^2 - \frac{\alpha \delta}{\beta \gamma}} \right) \\ F(r) &= F_0 \left( 1 + \lambda \frac{R^2 - 1,00}{R^2 - 1,16} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

wo  $F_0 = Ck T_0$  = Energie bei 0% Tl;  $\lambda \cong 1,33$ ;  $R = \frac{r}{r_0} \geq 1,00$ .

Der Ausdruck  $\frac{R^2 - p^2}{R^2 - q^2}$  kann entwickelt werden in

$$\frac{q^2 - p^2}{2q} \left( \frac{1}{R-q} - \frac{1}{R+q} \right) + 1$$

mit  $p^2 = 1,00$ ;  $q^2 \cong 1,16$ ;  $q \cong 1,08$ , so dass man folgenden Ausdruck erhält:

$$F(r) = F_0 \left( A - B r_0 \left( \frac{1}{1,08 r_0 - r} + \frac{1}{1,08 r_0 + r} \right) \right) \quad (22)$$

mit  $A \cong 2,33$ ;  $B \cong 0,1$ .

Es ist aber zu beachten, dass  $R = \frac{r}{r_0}$  viel kleiner als  $q = 1,08$  ist d. h.  $(1,08 r_0 - r) > 0$ . Damit könnte unter Umständen der Ausdruck  $\frac{1}{c-\varrho} + \frac{1}{c+\varrho}$  auf folgende Art (Fig. 20a) interpretiert werden. Das Potential einer Ladung +1 im Punkte  $C$  im Felde der beiden Ladungen +1 in den Punkten  $A$  und  $B$  hat bei konstantem Abstand  $2c$  derselben folgenden Wert:

$$V = \frac{1}{c-\varrho} + \frac{1}{c+\varrho}. \quad (23)$$

Die innere Klammer der Gleichung (22) stellt also ein abstossendes Potential dar, erzeugt durch 3 Ladungen gleichen Vorzeichens, so dass wir uns vielleicht von den Verhältnissen beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  folgendes Bild machen können.

Oberhalb der Umwandlungstemperatur können die  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen rotieren, so dass die Lagen der 4 H-Atome keine Vorzugsstellungen einnehmen. Wird der Kristall abgekühlt, so kann man annehmen, dass die  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen infolge ihrer Quadrupolmomente sich gegenseitig so beeinflussen, dass schliesslich bei der Umwand-

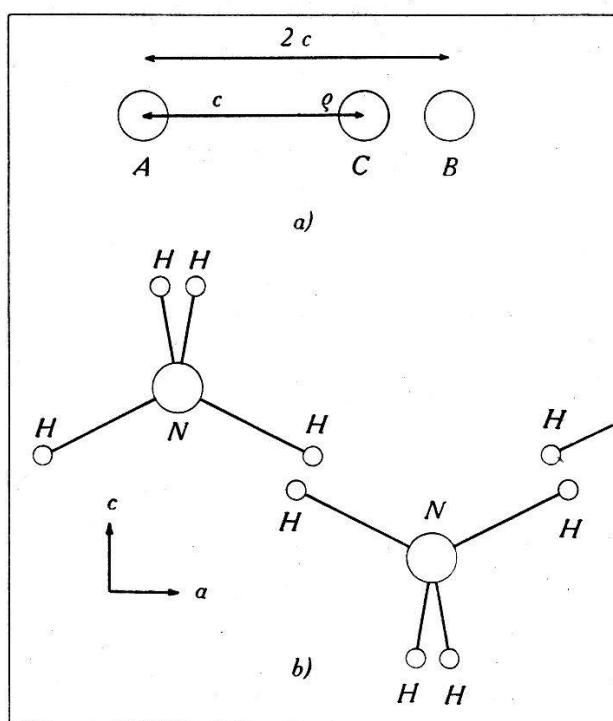


Fig. 20.

lungstemperatur die H-Atome zweier  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen sich in der in Fig. 20b dargestellten Weise einstellen.

Aus dieser Darstellung ist sofort ersichtlich, dass bei einer Gittervergrösserung ( $R > 1$ ) die 2 nächstbeieinanderliegenden H-Atome sich noch mehr nähern, womit das abstossende Potential zwischen diesen beiden stark ansteigt. Dabei ist die Abnahme des abstossenden Potentials zwischen den 2 weiter voneinander entfernten H-Atomen im Vergleich dazu vernachlässigbar. Das bedeutet aber nichts anderes, als dass in dem Zustand eines kleineren Abstandes, d. h. bei Gittervergrösserung, die Energie  $F$ , die notwendig ist zur Aufbrechung des Ordnungszustandes der  $\text{NH}_4^+$ -Gruppen kleiner wird, so dass die Umwandlungstemperatur bei tieferen Werten liegen muss.

Eine interessante Parallele zu unserem Fall des  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$  findet man in den  $\text{NH}_4$ -Halogeniden (Cl, Br, J), die bekanntlich

auch eine  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung aufweisen. Die Werte der Abstände zwischen je 2  $\text{NH}_4^+$ -Ionen betragen:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ :	3,86 Å
$\text{NH}_4\text{Br}$ :	4,05 Å
$\text{NH}_4\text{J}$ :	4,37 Å

Die entsprechenden Umwandlungstemperaturen haben nach Messungen von SIMON<sup>28)</sup> folgende Werte:

$\text{NH}_4\text{Cl}$ :	242,8° K
$\text{NH}_4\text{Br}$ :	235,2° K
$\text{NH}_4\text{J}$ :	230,7° K

Auch bei dieser Gruppe von  $\text{NH}_4$ -Kristallen nimmt mit zunehmendem Abstand der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen die Umwandlungstemperatur ab.

Die bisherigen Ergebnisse haben uns gezeigt, dass die Umwandlung beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  bei 148° K bedingt ist durch eine  $\text{NH}_4$ -Rotationsumwandlung. Wie BAERTSCHI<sup>29)</sup> schon bemerkt hat, ist aber der Abfall der DK. sowohl beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  als auch bei dem von ihm speziell untersuchten  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$  so ausgeprägt, dass man zur Annahme neigen muss, dass gleichzeitig mit der Einstellung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen in ihre feste Lage auch ein Einfrieren der Protonenbeweglichkeit auf den O-H.. O-Brücken stattfindet. Es ist dies schon daraus ersichtlich, dass auch beim  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  ein Abfall der DK. vorliegt, obwohl hier ja keine  $\text{NH}_4$ -Umwandlung stattfinden kann. Allerdings ist dann der Charakter viel weniger steil. Analog dazu zeigt sich auch bei uns, dass der Umwandlungsmechanismus bei den  $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen viel flacher vor sich geht als beim  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , was vielleicht auch damit erklärt werden kann, dass der Anteil der  $\text{NH}_4$ -Umwandlung viel kleiner wird, oder wenigstens die Einstellung der  $\text{NH}_4$ -Gruppen viel allmählicher vor sich geht.

Mit unseren Überlegungen der  $\text{NH}_4$ -Umwandlung kann man aber das Einfrieren der O-H.. O-Brücken verstehen. Oberhalb der Umwandlungstemperatur rotieren die  $\text{NH}_4$ -Gruppen, so dass, wie wir schon früher gesagt haben, die H-Atome keine VorzugsLAGEN einnehmen. Beim Umwandlungspunkt hingegen ist die H-Anordnung infolge der Einstellung der  $\text{NH}_4^+$ -Ionen eine ganz bestimmte, und zwar liegen die H-Konzentrationen zu allen Seiten der O-H.. O-Brücken derart, dass der Verlauf der Potentialkurve längs der O-H.. O-Brücke so modifiziert wird, dass nach dem Bild der SLATERSchen Theorie<sup>30)</sup> in der Mitte der Brücke ein Potentialberg

von sehr grosser Höhe entsteht. Dabei findet das Proton keine Möglichkeit mehr, seinen Platz zu wechseln, sondern bleibt in einer der beiden Mulden sitzen. Damit fällt aber die DK. schnell ab, analog wie beim  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  unterhalb des Curiepunktes.

### *b) Die seignettelektrische Umwandlung.*

Zwischen den Gitterkonstanten und der  $\text{NH}_4$ -Umwandlung haben wir im vorhergehenden Kapitel einen Zusammenhang in der Form feststellen können, dass bei einer Vergrösserung des Abstandes zwischen den  $\text{NH}_4$ -Gruppen die Umwandlungstemperatur zu tieferen Werten verschoben wird.

Ganz anders liegen nun die Verhältnisse für die Curietemperaturen bei den Seignettelektrika. Denn bei den  $(\text{K}, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen, wo eine Aufweitung des Gitters gegenüber dem  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  vorliegt, werden die Curiepunkte deutlich zu höheren Temperaturen<sup>12)</sup> verschoben. Sehr gut ist diese Erscheinung vor allem im Falle des  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  zu überblicken. Dieses Salz weist wesentlich grössere Werte in den Gitterkonstanten gegenüber  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf, so dass uns die Verschiebung des Curiepunktes um ca.  $23^\circ$  von  $123^\circ \text{ K}$  auf  $146^\circ \text{ K}$  in eindeutiger Weise darlegt, dass hier, im Gegensatz zur  $\text{NH}_4$ -Umwandlung, mit einer Gittervergrösserung eine Verschiebung des Curiepunktes zu höheren Temperaturen verknüpft ist.

Dieses Problem wurde kürzlich in einer Arbeit von UBBELOHDE und WOODWARD<sup>31)</sup> zur Erklärung des unteren Curiepunktes beim Seignettesalz behandelt. Sie benutzten dazu das von HUGGINS<sup>32)</sup> interpretierte Bild der MORSESchen Formel<sup>33)</sup> über den Potentialverlauf bei der O-H..O-Bindung. Danach weist dieser bei einer Hydrogenbindung, deren Länge kleiner ist als ein kritischer Abstand  $d = 2,592 \text{ \AA}$  ein Minimum in der Mitte der Brücke auf, während bei einer Brückenlänge von mehr als  $2,592 \text{ \AA}$  der Potentialverlauf in der Mitte ein Maximum hat, so dass der Wasserstoff in einer der beiden Mulden sitzt. In diesem Fall erhält die O-H..O-Bindung aber polaren Charakter, so dass damit unter besonderen Umständen Seignettelektrizität erklärt werden kann. Auf diese Weise wird von UBBELOHDE und WOODWARD versucht, das Auftreten des unteren Curiepunktes damit zu erklären, dass bei dieser Temperatur, die kritische Länge der O-H..O-Brücke, infolge der thermischen Gitterausdehnung, erreicht wird. Den oberen Curiepunkt, durch Verschwinden der spontanen Polarisierung, zu erklären wird dabei unmöglich.

Für den Fall des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und seiner isomorphen seignettelektrischen Salze, die nur einen (oberen) Curiepunkt besitzen, glauben wir hingegen uns folgendes Bild machen zu müssen. Bei diesen Kristallen ist schon beim absoluten Nullpunkt die Länge der Brücke von der Grösse, dass 2 Potentialmulden vorhanden sind. Mit steigender Temperatur wächst nun infolge der thermischen Gitterausdehnung die Länge der O-H..O-Brücke und damit auch die Höhe der Potentialschwelle, dazu entgegenwirkend wächst aber die thermische Energie viel schneller, so dass die Verschiebung des Protons von einer Mulde in die andere durch ein äusseres Feld viel leichter vor sich gehen kann. Bei noch höherer Temperatur kommt man schliesslich zu dem Punkt, wo die Nullpunktsenergie plus die thermische Energie vergleichbar wird mit der Potentialschwelle, so dass das H-Atom auf der ganzen Brücke keine Vorzugslagen mehr einnimmt. Damit verlieren die beiden Minima aber ihre Bedeutung und die spontane Polarisation verschwindet (oberer Curiepunkt).

Beim  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  ist nun aber, infolge der grösseren Gitterkonstanten, die Höhe des Potentialberges grösser als beim  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , wodurch der obere Curiepunkt zu höheren Temperaturen zu liegen kommt; desgleichen beim  $(\text{K}, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ . Dieses Bild der Seignettelektrizität stimmt qualitativ gut, doch können keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

#### Literaturverzeichnis.

- <sup>1)</sup> MÜLLER, Phys. Rev. **47**, 175 (1935).
- <sup>2)</sup> BUSCH, H. P. A. **11**, 269 (1938).
- <sup>3)</sup> BANTLE, H. P. A. **15**, 373 (1942).
- <sup>4)</sup> EREMEJEFF, KOBEKO, KURTSCHATOFF, Jour. f. exp. u. theor. Phys. d. U. d.S. R **2**, 102 (1932).
- <sup>5)</sup> KURTSCHATOFF, EREMEJEFF, Phys. Z. d. U. d. S. R. **1**, 141 (1932).
- <sup>6)</sup> KURTSCHATOFF, EREMEJEFF, Phys. Z. d. U. d. S. R. **3**, 304 (1933).
- <sup>7)</sup> BÄRTSCHI, MATTHIAS, MERZ, SCHERRER, H. P. A. **18**, 240 (1945).
- <sup>8)</sup> E. v. BERG, Ber. d. chem. Ges. **34**, 4182 (1901).
- <sup>9)</sup> HENDRICKS, Am. Jour. of Science **14**, 269 (1927).
- <sup>10)</sup> GMELIN, **21**, 907.
- <sup>11)</sup> BÄRTSCHI, Mündliche Mitteilung.
- <sup>12)</sup> MATTHIAS, MERZ, H. P. A. **19**, 227 (1946).
- <sup>13)</sup> BANTLE, MATTHIAS, SCHERRER, H. P. A. **18**, 389 (1945).
- <sup>14)</sup> STEPHENSON, Jour. Amer. Chem. Soc. **66**, 1397 (1944).
- <sup>15)</sup> BÄRTSCHI, MATTHIAS, MERZ, SCHERRER, H. P. A. **18**, 238 (1945).
- <sup>16)</sup> RAMMELSBERG, Sitzungsbericht d. Berliner Akad. **287** (1882).

- <sup>17)</sup> UBBELOHDE, WOODWARD, Nature **144**, 632 (1939).
  - <sup>18)</sup> DINICHERT, H. P. A. **17**, 400 (1944).
  - <sup>19)</sup> BRUCE, Trans. of Faraday Soc. **35**, 706 (1939).
  - <sup>20)</sup> EUCKEN, VEITH, Z. phys. Chemie B **34**, 275 (1936).
  - <sup>21)</sup> SCHÄFER, Z. phys. Chemie B **44**, 127 (1939).
  - <sup>22)</sup> ZWICKER, H. P. A. **19**, 523 (1946).
  - <sup>23)</sup> LÜDY, H. P. A. **15**, 527 (1942).
  - <sup>24)</sup> MASON, Phys. Rev. **69**, 173 (1946).
  - <sup>25)</sup> SPITZER, Dissertation, Göttingen 1938.
  - <sup>26)</sup> DEBYE, Phys. Z. **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921).
  - <sup>27)</sup> BORN, Handbuch d. Physik, 2. Aufl. (1933); XXIV<sub>2</sub>, 738 ff.
  - <sup>28)</sup> SIMON, Z. phys. Chemie, **129**, 339 (1927).
  - <sup>29)</sup> BÄRTSCHI, H. P. A. **18**, 267 (1945).
  - <sup>30)</sup> SLATER, Jour. Chem. Phys. **9**, 16 (1941).
  - <sup>31)</sup> UBBELOHDE, WOODWARD, Proc. Roy. Soc. **185**, 448 (1946).
  - <sup>32)</sup> HUGGINS, Jour. Phys. Chem. **40**, 723 (1936).
  - <sup>33)</sup> MORSE, Phys. Rev. **34**, 57 (1929).
-