

Über Phasenübergänge von Ammonium-Alkali-Jodiden und verwandten Halogeniden

Peter Brauer

Laboratorium des Verfassers, Gundelfingen

Z. Naturforsch. **36a**, 222–225 (1981); received January 7, 1981

Phase Transitions of Ammonium-alkali Iodides and Related Halides

The investigation of the order-disorder transitions of the ammonium-chlorides and -bromides, in which some of the NH_4^+ are replaced by Cs^+ , Rb^+ or K^+ , is extended to the corresponding iodides using birefringence and differential thermal analysis. As the temperature range of the martensitic transition ($\text{Pm}3\text{m} \leftrightarrow \text{Fm}3\text{m}$) is now overlapping the temperature range of the order-disorder transitions, the former must be included in the measurements. The results allowing an overlook are discussed using the work of Garland, Lushington, and Leung [5].

Die Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge der Chloride und Bromide des Ammoniums ändern sich — manchmal drastisch —, wenn ein Teil der NH_4^+ -Ionen durch einwertige Ionen wie Cs^+ , Rb^+ , K^+ oder Ti^+ ersetzt wird [1, 2, 3, 4]. Wie man die Phänomene verstehen kann, haben Garland, Lushington und Leung [5] gezeigt. Das unterschiedliche Verhalten der Chloride und Bromide erzeugt den Wunsch, auch das Verhalten der Jodide zu kennen. Ein Versuch in dieser Richtung ist die Messung der Temperatur $T_{\text{c}^{\text{II,III}}}(y)$ des Phasenübergangs $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$ (i.e. $\text{Pm}3\text{m} \leftrightarrow \text{P4/nmm}$) an Mischkristallen $(\text{NH}_4)_{1-y}\text{M}_y\text{J}$, $\text{M} = \text{Cs}$, Rb oder K , in dieser Arbeit.

Was die Abhängigkeit von $T_{\text{c}^{\text{II,III}}}$ von der Größe des Alkaliions anbelangt, so fehlte der Fall $\text{M} = \text{K}$ beim Chlorid, weil beim NH_4Cl die Phase III fehlt und der Zusatz eines kleineren Kations wie K^+ eine vorhandene Phase III destabilisiert [2]. Nimmt man aber statt NH_4Cl $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{Cl}$, $x > 0,02$ [1] oder $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{Cl}$, $x > 0,08$ [2], so hat man ein Chlorid, das die Phase III bildet und an dem der Einfluß des K-Zusatzes studiert werden kann. Hier geschieht das am System



Anders als bei den Chloriden und Bromiden liegt bei den Jodiden die Temperatur $T_{\text{c}^{\text{I,II}}}$ des martensitischen [6] Übergangs $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ (i.e. $\text{Fm}3\text{m} \leftrightarrow \text{Pm}3\text{m}$) tief und so nahe der Temperatur $T_{\text{c}^{\text{II,III}}}$ des Ordnungs-Unordnungs-Übergangs, daß man den ersteren in die Messungen einbeziehen muß.

Experimentelles

$T_{\text{c}^{\text{II,III}}}$: Die Einkristalle für die Beobachtung der Doppelbrechung der Jodide beim Übergang $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$ wurden aus wäßriger Lösung in dem Temperaturbereich zwischen $T_{\text{c}^{\text{I,II}}}$ und der Temperatur, bei der die Lösung gefriert, gezüchtet [7] — das ist bei reinem NH_4J zwischen $-17,6^\circ\text{C}$ und $-27,5^\circ\text{C}$; bei Mischkristallen liegen die Temperaturen etwas anders. Das Wachstum von Dendriten wurde durch Zusetzen von 3% Pektin verhindert; der bei Chlorid und Bromid meist verwendete Harnstoff wurde nicht verwendet, da er bei NH_4J -Kristallzüchtung in großer Menge eingebaut wird [8]. Zur Messung von $T_{\text{c}^{\text{II,III}}}$ durch Beobachtung des Auftretens bzw. Aufhörens der Doppelbrechung (Kreuze in den Abbildungen) brauchten die gezüchteten Kristalle ihren kalten Platz im Tieftemperatur-Thermostaten nicht zu verlassen, da Lichtquelle und Polarisator in diesen eingebaut waren; die Mutterlauge wurde vorher durch Absaugen und Abtupfen entfernt. Mit den so bestimmten $T_{\text{c}^{\text{II,III}}}$ stimmten Temperaturpeaks von Messungen nach der Methode der differentiellen thermischen Analyse (DTA) (Kreise in den Abbildungen) gut überein. Gemessen wurde dabei an Präparaten, die in der Phase I hergestellt worden waren (teils als abgeschreckte Schmelzen [4], teils als aus wäßriger Lösung ohne Pektin gezüchtete Kristalle) dann aber durch starkes Abkühlen in III überführt waren, wobei der Übergang $\text{I} \rightarrow \text{III}$ sich durch einen sehr hohen DTA-peak anzeigte. Die Übereinstimmung war wichtig, weil nur mit der DTA-Methode der Verlauf von $T_{\text{c}^{\text{II,III}}}(y)$ bis in

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

das Bereich verfolgt werden konnte, wo eigentlich die Phase I auftreten sollte, aber dank der sehr großen Überschreitungerscheinungen beim Übergang II(III)→I II bzw. III metastabil war (gestrichelte Kurvenäste in Abb. 2 und 3).

$T_{cI,II}$: Der Phasenübergang I↔II ist bei Atmosphärendruck so stark gehemmt (Breite der Hysteresis 50 bis 80 Grad), daß $T_{cI,II}(y)$ mit DTA-Messungen nur mit großer Unsicherheit bestimmt werden kann; die in Abb. 1 und 3 als eingeklammerte Kreise eingezeichneten arithmetischen Mittel der Übergangstemperaturen von I nach II bzw. III und II bzw. III nach I sind an aus Lösung erhaltenen zerriebenen Kristallen erhalten; daß sie vernünftig liegen, mag zufällig sein. Aber der Verf. glaubt zuverlässigere Werte dadurch erhalten zu haben, daß er die extrem unterschiedliche Tracht der in Phase I und II aus Lösung (Lösungsmittel: Wasser-Methanol 1:1) sich bildenden Kristalle — Kuben oder Quader bei I, Dendriten bei II bzw. III — benutzend, diejenige Temperatur als $T_{cI,II}$ bestimmte, bei der beim Auskristallisieren bei langsamem Abkühlen zuerst Dendriten (bei Anwesenheit von Keimen der „richtigen“ Struktur in Gestalt von CsJ) statt Quader auftraten. Da die aus der gleichen Lösung auskristallisierenden Quader und Dendriten ganz verschiedenen M-Gehalt haben, gibt es für jeden dieser beiden y -Werte je einen Punkt auf der Kurve $T_{cI,II}(y)$, zwischen denen ein Temperaturbereich liegt, wo sowohl Quader als Dendriten wachsen. Hier wurde der leichter zu beobachtende Punkt, der zu dem y der Dendriten gehörte, zur Messung benutzt (Quadrate in den Abbildungen).

Ergebnisse und Diskussion

Aus den Abb. 1 bis 3 läßt sich der Verlauf von $T_{cII,III}(y)$ und insbesondere die Anfangsneigung $dT_{cII,III}(y)/dy(y=0)$ für die untersuchten Salze ablesen. Die Zusammenstellung Abb. 4 zeigt

(1) daß die Steigung für jedes X in der Reihenfolge K→Rb→Cs wächst wie auch deren Ionenradien $r_K < r_{Rb} < r_{Cs}$.

(2) daß die Stärke dieses Anwachsens in der Reihenfolge Jodid→Bromid→Chlorid zunimmt, in der die Gitterkonstante des Wirtsgitters abnimmt,

(3) daß für Cs und Rb, bei denen der Ionenradius größer als r_{NH_4} ist (auch für Rb ist das der Fall; siehe [4] Abb. 1), die Steigung in der Reihenfolge J→Br→Cl zunimmt und dies um so mehr, je größer r_M ist; daß aber für K, dessen Ionenradius kleiner als r_{NH_4} ist, die Steigung abnimmt,

(4) daß die Steigung nicht nur bei Rb und Cs (wo $r_M > r_{NH_4}$) sondern auch bei K (wo $r_K < r_{NH_4}$) im Jodid und Bromid* größer ist als p , dem bei reiner Verdünnung (percolation) zu erwartenden Wert, und daß sie überhaupt nur für K im Chlorid kleiner als p wird. Fragt man in Abb. 4 nach einer

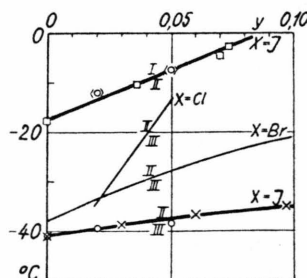


Abb. 1. $(NH_4)_{1-y}Cs_yX$; X=J (Kurven mit Meßpunkten); X=Br bzw. Cl (Kurven ohne Meßpunkte) aus früheren Arbeiten [1]. Meßpunkte: Quadrate: Temperaturen, bei denen beim Abkühlen der Lösung Dendriten (Phasen II oder III) der Zusammensetzung y auftreten. Kreuze: Temperaturen, bei denen Doppelbrechung auftritt bzw. verschwindet. Kreise: Temperatur-peaks bei DTA-Messungen; eingeklammerte Kreise: Mittelwerte der zu I→II- und II→I-Übergängen gehörigen, weit auseinander liegenden, DTA-peaks. Römische Ziffern bezeichnen die Phasen.

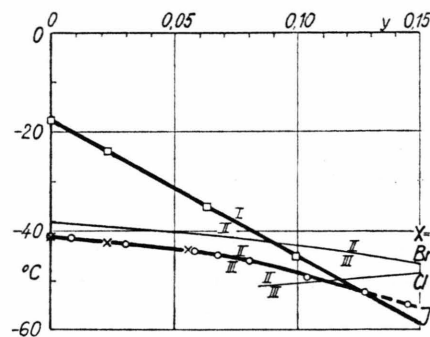


Abb. 2. $(NH_4)_{1-y}Rb_yX$; X=J (diese Arbeit), X=Br bzw. Cl (frühere Arbeiten [2]). Bedeutung der Meßpunkte wie bei Abbildung 1. Im Bereich der gestrichelten II—III-Kurve sind die Phasen II und III nach vorheriger starker Abkühlung metastabil.

* In der Abb. 3 von [2] muß die Abszissen-Bezeichnung richtig 2/98 statt 1/99 lauten.

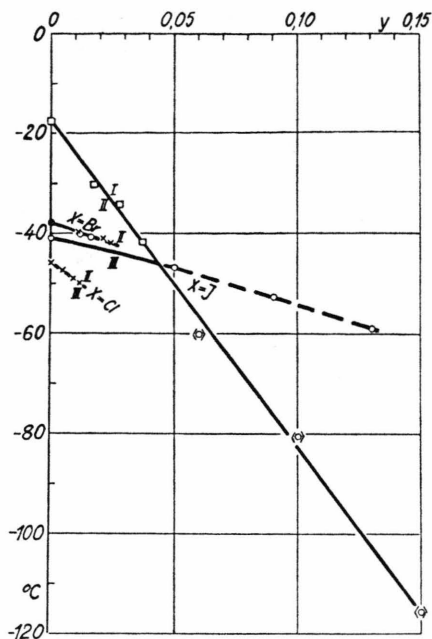


Abb. 3. $(\text{NH}_4)_{1-y}\text{K}_y\text{J}$, $(\text{NH}_4)_{1-y}\text{K}_y\text{Br}$ und $([\text{NH}_4]_{0.87}\text{Rb}_{0.13})_{1-y}\text{K}_y\text{Cl}$.

Bedeutung der Meßpunkte siehe Abbildung 1.

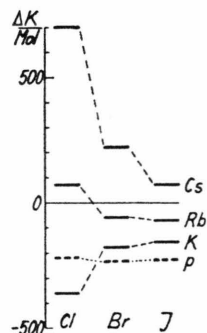


Abb. 4. $dT_{\text{c}}^{\text{II,III}}(y)/dy$ für $y=0$ von $(\text{NH}_4)_{1-y}\text{M}_y\text{X}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ oder J und $\text{M} = \text{Cs}$ oder Rb ; wegen $\text{M} = \text{K}$ siehe Abbildung 3. p ist $dT_{\text{c}}^{\text{II,III}}(y)/dy = -T_{\text{c}}^{\text{II,III}}(0)$.

horizontalen Bezugslinie, die dem gedachten Fall $r_{\text{M}} = r_{\text{NH}_4}$ entsprechen würde, so würde diese bei etwa -100 K/Mol anzunehmen sein, also wesentlich höher als die p -Linie.

Ein Weg, diese Ergebnisse zu verstehen, ist von Garland, Lushington und Leung gewiesen worden [5]. Er läuft auf die Diskussion dessen hinaus, was den $\text{N}-\text{H} \dots \text{X}$ -Bindungen bei Ersetzung eines Teils der NH_4^+ durch M^+ widerfährt (siehe die folgenden Abschnitte (I) bis (III)).

(I) Zunächst besagen die Ergebnisse (4), daß die Ersetzung eines NH_4^+ durch irgend ein Alkaliion, d. h. ein Ion ohne Oktapol und ohne Fähigkeit, den Donor einer Wasserstoffbindung zu bilden, bereits die Phase III stabilisiert. Von Garland u. Mitarb. wird ein solcher für M unspezifischer Effekt diskutiert: die Verstärkung der an einem, mehreren Wasserstoffbindungen gemeinsamen, Akzeptor X^- angreifenden Wasserstoffbindungen, wenn deren Anzahl vermindert wird **.

(II) Die für das M^+ spezifische Eigenschaft seines Ionenradius r_{M} spielt offenbar bei (1), (2) und (3) eine Rolle. Garland und Mitarb. weisen darauf hin, daß für $r_{\text{M}} > r_{\text{NH}_4}$ die X^- -Nachbarn vom M^+ weg und näher an die NH_4^+ gedrängt, also die Wasserstoffbindungen verkürzt, d. h. verstärkt werden. Während dieser Effekt immer zu erwarten ist, scheint dem Verf. der umgekehrte Effekt für $r_{\text{M}} < r_{\text{NH}_4}$ nur beim K^+ -Einbau in Chlorid sicher, weil nur hier das Heranrücken der acht Cl^- -Nachbarn an das K^+ ungehindert möglich ist; beim Jodid dagegen berühren sich die J^- schon im NH_4J . Das Bromid könnte ein Zwischenfall sein. Hiermit wäre in Übereinstimmung, daß nur im Falle des K im Chlorid der Effekt (I) überkompensiert wird (siehe (4)).

Daß die Abhängigkeit vom Ionenradius vom Jodid zum Chlorid zunimmt (s. (2)) wird man deshalb erwarten, weil dann die *prozentuale* Änderung der Gitterkonstanten und damit der Länge und Stärke der Wasserstoffbindungen wächst.

(III) Die Diskussion betraf bisher die an den X^- angreifende Kraft der Wasserstoffbindungen, die in der Phase III zur Verrückung des X^- aus seiner Ruhelage (i. e. seine Lage in der ungeordneten Phase II) führt, wobei sie Arbeit gegen die quasi-elastische rücktreibende Gitterkraft längs des Verrückungsweges leistet. Diese Arbeit ist die Hälfte des für die Stabilität der Phase III maßgeblichen Kopplungsterms G^2 in der Arbeit von Garland et al. (siehe in [5] Gl. (9), (10) und (13)). Deshalb muß gefragt werden, wie die Kraftkonstante dieser Gitterkraft sich ändert. Aus der geringen Verschiedenheit derselben in den reinen Ausgangs-

** Diese „allgemeine Regel“ [5, 9] fand der Verf. in der Literatur nur in Form von Anwendungen (z. B. [10]). Sie folgt indes aus einem einfachen elektrostatischen Modell, in dem der Akzeptor als isolierte leitende Kugel und das ihr zugewandte positive Ende des Donor-Moleküls als positive Punktladung beschrieben wird [11, 12].

kristallen NH_4X und MX schließen die Autoren, daß sie in den hier untersuchten Mischkristallen auch nicht sehr verändert ist. Da jedoch das Wirtsgitter in der Umgebung der eingebauten Fremdionen M^+ im Sinne einer Kompression oder Dilatation erheblich verzerrt sein kann [13, 14], scheint eine direkte Messung wünschenswert.

Die Beeinflussung des martensitischen Übergangs $\text{I} \leftrightarrow \text{II}$ durch Zusatz von CsJ , RbJ oder KJ zu NH_4J ist von ganz anderer Natur als beim Ordnungs-Unordnungs-Übergang $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$. Da sie darauf beruht, daß der Zusatz „seine“ Struktur im Mischkristall durchzusetzen versucht, wird I durch CsJ -Zusatz stabilisiert (Abb. 1), durch RbJ - und besonders KJ -Zusatz destabilisiert (Abb. 2 und 3). Letzteres führt, wie die Abbildungen zeigen, zu Tripelpunkten für die Phasen I , II und III bei KJ - bzw. RbJ -Zusatz. Die Überschreitungsercheinungen bei Übergängen aus oder in I sind so groß, daß nach genügend starker Abkühlung — genügend, um den Übergang $\text{I} \rightarrow \text{III}$ ablaufen zu

lassen — die Phasen III und II über einen gewissen y -Bereich metastabil existieren und dort auch der Übergang $\text{II} \leftrightarrow \text{III}$ beobachtbar ist (gestrichelter Kurvenast in Abb. 2 und 3).

In der Phase I entspricht das Teilgitter der NH_4^+ -Ionen dem der CH_4 -Molekeln im festen Methan, dessen Phasenübergänge bei sehr tiefer Temperatur verstanden sind [15]. Deshalb sei angemerkt, daß $(\text{NH}_4)_{1-y}\text{K}_y\text{J}$ mit $y = \text{ca. } 0,35$ in der Phase I bis zu sehr tiefen Temperaturen untersuchbar sein sollte.

Die Arbeit war nur durchführbar dank der Hilfe von Herrn Prof. Dr. W. Wimmenauer, Herrn Doz. Dr. W. Czygan und Frau H. Dewald im Mineralogischen Institut der Universität Freiburg (Flammenspektrometrische Bestimmung von K neben Rb), vom Max-Planck-Institut für Immunbiologie, Freiburg (Flüssiger Stickstoff) und von Herrn Prof. Dr. Th. Ackermann, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg (Wasserstoffbindungen). Ihnen allen ist der Verf. sehr dankbar.

[1] P. Brauer, Z. Naturforsch. **29a**, 1510 (1974).

[2] P. Brauer and A. Bußmann, Z. Naturforsch. **31a**, 213 (1976).

[3] P. Brauer und I. R. Jahn, Z. Naturforsch. **33a**, 1093 (1978).

[4] P. Brauer, Z. Naturforsch. **34a**, 862 (1979).

[5] C. W. Garland, K. J. Lushington, and R. C. Leung, J. Chem. Phys. **71**(8), 3165 (1979).

[6] H. D. Megaw, Crystal Structures, W. B. Saunders, London 1973, p. 447.

[7] P. Brauer, Z. Naturforsch. **26a**, 1240 (1971).

[8] E. Rieflin, persönliche Mitteilung.

[9] Th. Ackermann, persönliche Mitteilung.

[10] L. Pauling, The Theory of Chemical Bond, 3^d ed. Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.

[11] Fr. Sauter, Theorie der Elektrizität, B. G. Teubner, Stuttgart 1957, p. 59 ff.

[12] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons, New York 1967, p. 31 ff.

[13] P. Brauer, Z. Naturforsch. **7a**, 372 (1952).

[14] P. Brauer in M. Schön und H. Welker, Halbleiter und Phosphore, Fr. Vieweg, Braunschweig 1958, p. 63.

[15] H. M. James and Th. A. Keenan, J. Chem. Phys. **31**, 12 (1958).