



Doctoral Thesis

Das seignettelektrische Gitter vom KH-2PO-4-Typus und das Verhalten der NH-4-Rotationsumwandlung bei (NH-4,Tl)H-2PO-4-Mischkristallen

Author(s):

Merz, Walter

Publication Date:

1947

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098871> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Das seignetteelektrische Gitter
vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der
 NH_4 -Rotationsumwandlung
bei $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen**

Von der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Promotionsarbeit, vorgelegt von

Walter Merz
von Winterthur (Zürich)

Referent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer

Korreferent: Herr Prof. Dr. F. Tank

Basel
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie.
1947

Das seignetteelektrische Gitter vom KH_2PO_4 -Typus und das Verhalten der NH_4 -Rotationsumwandlung bei $(\text{NH}_4, \text{Tl})\text{H}_2\text{PO}_4$ -Mischkristallen

von W. Merz

Zusammenfassung: Es werden die beiden Gruppen der Seignetteelektrika, das leichte und schwere Seignettesalz einerseits, und die Kristalle vom KH_2PO_4 -Typus andererseits, einander gegenübergestellt. Da bei letzteren neben dem KH_2PO_4 , KD_2PO_4 und KH_2AsO_4 auch das RbH_2PO_4 und RbH_2AsO_4 wie auch ihre Mischkristalle als seignetteelektrisch erkannt werden, wird die Vermutung ausgesprochen, dass alle Kristalle vom XH_2PO_4 -Typus ($X = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) seignetteelektrische Eigenschaften aufweisen, sofern sie, wie das KH_2PO_4 , tetragonal hemiedrisch kristallisieren; ganz im Gegensatz zum Seignettesalz, wo sowohl die zu ihm isomorphen Tl -, NH_4 - und 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 NH_4 -Gruppen tritt bei 148°K die NH_4 -Rotationsumwandlung auf und der Kristall zerspringt, womit die Ausbildung der Seignetteelektrizität 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 Tl^+ -Ionen verursacht grosse Verschiebungen der NH_4 -Umwandlungstemperatur, wobei für hohe 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 Seignetteelektrizität hin.

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

Es wird versucht aus der Änderung der Gitterkonstanten und der damit gekoppelten Änderung der Umwandlungstemperatur in Funktion des Tl -Gehaltes auf den Charakter der Kräfte zwischen den 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 Seignetteelektrika aufgestellt.