

Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen-Perjodat-Kristallen

Autor(en): **Baertschi, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **18 (1945)**

Heft IV

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111607>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen-Perjodat-Kristallen

von P. Baertschi.

(6. III. 1945.)

Zusammenfassung. Die Trihydrogenperjodate $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ werden auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit KH_2PO_4 dielektrisch untersucht. Dabei zeigen sich auffallende Anomalien in dem Sinn, dass beide Salze in einem bestimmten Temperaturintervall ($(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$: $246^\circ \div 255^\circ \text{K}$, $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$: $210^\circ \div 240^\circ \text{K}$) eine Umwandlung erleiden, die von einer stark polarisierbaren Hochtemperaturform zu einer Tieftemperaturmodifikation mit kleiner DK führt. Der Verlauf dieses Übergangs wird besonders an $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ -Einkristallen, deren Zucht beschrieben ist, genau verfolgt.

In den kritischen Temperaturgebieten treten auch grosse Anomalien der spezifischen Wärme auf, die schon von STEPHENSON qualitativ festgestellt wurden und in der vorliegenden Arbeit gemessen werden.

Eine röntgenographische Untersuchung an $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{-JO}_6$ ergibt weder eine Strukturänderung noch eine anomale Gitterausdehnung im Umwandlungsgebiet.

Die Perjodate werden anhand der festgestellten Eigenschaften mit den Vertretern der KH_2PO_4 -Struktur verglichen. Daraus lässt sich folgern, dass die Umwandlung in den Perjodaten, sowie die ihr sehr ähnliche in $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, grundsätzlich auf denselben strukturellen Prozess zurückgeführt werden kann, wie die Vorgänge im Curiegebiet von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 . Alle diese Umwandlungen lassen sich qualitativ als kooperatives Phänomen der Wasserstoffbindung deuten, das durch die Wechselwirkung der $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ -Dipole zustande kommt.

Aus dem ähnlichen dielektrischen Verhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ mit HCl folgt ferner eine nahe Verwandtschaft mit den Rotationsumwandlungen in Dipolmolekülkristallen.

I. Einleitung.

1. Umwandlungen höherer Art.

In zahlreichen Festkörpern begegnet man eigenartigen Umwandlungen, die sich im Gegensatz zu den isotherm verlaufenden Phasenübergängen, wie z. B. der Modifikationsänderung von Schwefel $\text{S}_{\text{rhomb.}} \xrightleftharpoons{95,6^\circ} \text{S}_{\text{monoklin}}$ in einem endlichen Temperaturintervall abspielen und allgemein als Umwandlungen höherer Art bezeichnet werden¹⁾. Das Umwandlungsintervall, dessen Breite je nach Stoff von Bruchteilen eines Grads (z. B. in H_2S) bis zu 30° (NaNO_3) variieren kann, ist charakterisiert durch eine Anomalie der Molwärme im Sinne eines Maximums von endlicher Höhe. Wie die

Erfahrung zeigt, gehört in diesem Gebiet zu jeder Temperatur ein stabiler Zustand des Stoffes, wobei diese Zuordnung in vielen Fällen aber nur dann reproduzierbar ist, wenn das kritische Gebiet in derselben Richtung durchlaufen wird. Diese Erscheinung der thermischen Hysterese äussert sich also dadurch, dass sich Abkühlungs- und Erwärmungskurven einer Zustandsgrösse nicht decken, sondern eine Hysteresisschleife einschliessen (vgl. Fig. 2), die sich durch bemerkenswerte Stabilität²⁾ auszeichnet.

Die Anomalie der spezifischen Wärme ist wohl das einzige gemeinsame Merkmal der Umwandlungen höherer Art. Die übrigen Begleiterscheinungen sind von Fall zu Fall sehr verschieden, was auch für die jeweils zugrunde liegenden strukturellen Vorgänge gilt. Soweit diese überhaupt bekannt sind, handelt es sich dabei stets um Übergänge Ordnung \leftrightarrow Unordnung. Die damit verbundene Entropie-Änderung gibt sich durch das erwähnte Maximum der spezifischen Wärme zu erkennen.

Umwandlungen höherer Art treten auf in den Ferromagnetika (am Curiepunkt), in vielen Metallegierungen als sogenannte Order-disorder-Prozesse und ferner in gewissen amorphen Stoffen wie z. B. Kautschuk. Bei Molekül- und Ionenkristallen sind zwei Umwandlungstypen bekannt, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind und deshalb etwas eingehender besprochen seien.

a) *Rotationsumwandlungen*³⁾.

Diese Bezeichnung beruht auf der Annahme, dass gewisse Moleküle oder Ionen, die bei tiefen Temperaturen nur Torsionsschwingungen um bestimmte Gleichgewichtslagen ausführen können, innerhalb des Umwandlungsgebiets frei drehbar werden. Diese Interpretation stammt von PAULING⁴⁾, während SCHÄFER⁵⁾ den Begriff „Rotation“ nur im Sinne einer Übergangsmöglichkeit von einer stabilen Einstellung des Rotators in eine andere auffasst. Er geht von der Vorstellung aus, dass bei tiefen Temperaturen eine bereichsweise Orientierung der Moleküle vorliegt, die einem Minimum an Energie entspricht. Der andere Grenzfall bei hohen Temperaturen ist dadurch gegeben, dass hier jedes Molekül alle ihm zukommenden Gleichgewichtslagen einnehmen kann, unabhängig von der gleichzeitigen Einstellung seiner Nachbarn. Dieser energetisch höhere Zustand stellt also eine vollständige Unordnung dar. SCHÄFER führt nun eine Kopplung der Rotatoren ein, die physikalisch aussagt, dass um so mehr Energie nötig ist, um einen bestimmten Ordnungsgrad zu stören, je grösser dieser ist. Es gelingt ihm damit, durch geeignete Wahl der verfügbaren Parameter, die

Breite des Umwandlungsintervalls den beobachteten Werten anzupassen und den Verlauf der anomalen spezifischen Wärme qualitativ richtig wiederzugeben. Dagegen konnte seine Theorie bis jetzt quantitativ noch nicht bestätigt werden.

Rotationsübergänge sind in Molekülkristallen recht häufig, während sie in Ionenverbindungen bisher nur am NH_4^+ - und NO_3^- -Ion beobachtet wurden. Die Höhe der Umwandlungstemperaturen hängt im wesentlichen von der Grösse der Gitterkräfte sowie vom Trägheitsmoment der Rotatoren ab. Man findet deshalb einen Anstieg in der Reihe:

| | | | | |
|---|---------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Molekülgitter | CH_4 20° K, | SiH_4 63°, | CF_4 77° |
| | Dipolgitter | HBr 87°, | HCl 100°, | H_2S 103° |
| ∨ | Ionengitter | NH_4^+ 170°—250°, | NO_3^- ~ 500° K | |

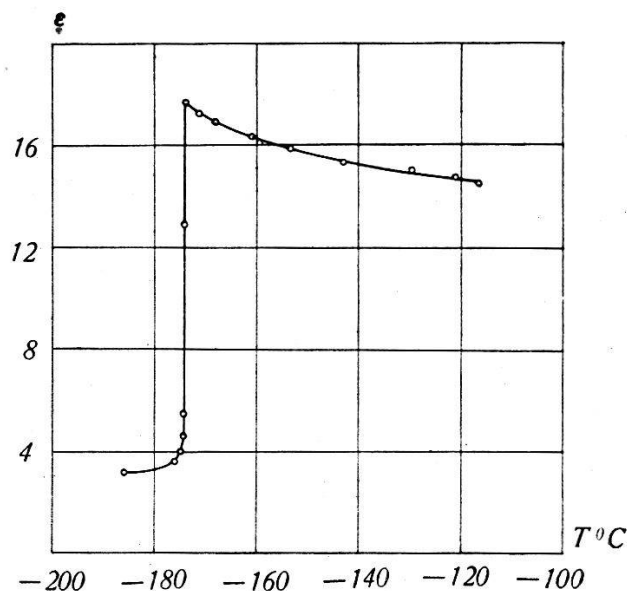


Fig. 1.

DK von HCl (nach SMYTH & HITCHCOCK).

Über die beim Umwandlungsprozess auftretenden Erscheinungen lässt sich auch innerhalb dieser Gruppe, abgesehen von der stets vorhandenen Anomalie der spezifischen Wärme, nichts allgemeines aussagen. Bei gewissen Stoffen beobachtet man anomale Gitterausdehnung, geringe Symmetrieänderungen oder thermische Hysterese, während in andern diese Kennzeichen wieder fehlen.

In Dipolkristallen (HCl , HBr , HJ , H_2S) treten ferner grosse dielektrische Effekte auf. Die Hochtemperaturmodifikationen sind relativ stark polarisierbar. Ihre hohe Dielektrizitätskonstante (*DK*) sowie deren Abnahme mit steigender Temperatur lässt sich aus der Anwesenheit permanenter, beweglicher Dipole gut verstehen.

Mit dem Einfrieren der Rotatoren fällt die DK in diesen Stoffen steil ab, wie es Fig. 1 für HCl nach einer Messung von SMYTH und HITCHCOCK⁶⁾ zeigt.

Ein qualitativ ähnliches dielektrisches Verhalten wie das der Dipolkristalle weisen auch viele NH_4 -Salze bei ihrer Umwandlung auf^{7) 8) 9)}. Da das NH_4 -Ion an sich keinen Dipol darstellt, ist die DK der meisten Ammoniums Salze auch im Hochtemperaturzustand niedrig und ihr Abfall dementsprechend klein. In Fig. 2 ist eine

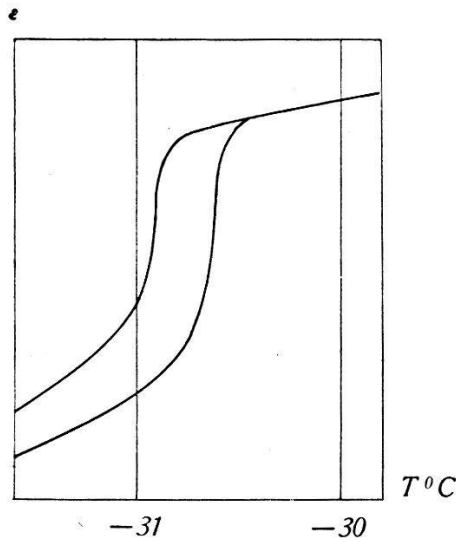


Fig. 2.

DK von NH_4Cl (nach DINICHERT).

ungeeichte Messung der DK von NH_4Cl (Pulver) nach DINICHERT⁹⁾ wiedergegeben. Für Zimmertemperatur wurde von JAEGER¹⁰⁾ der Wert $\epsilon = 6,9$ gemessen.

Eine seltsame Umwandlung, deren Mechanismus noch vollkommen ungeklärt ist, wurde von BUSCH¹¹⁾ in den Ammoniumsalzen $NH_4H_2PO_4$ (bei $155^\circ K$) und $NH_4H_2AsO_4$ (bei 220°) gefunden. Sie unterscheidet sich wesentlich vom normalen Rotationsübergang des NH_4 -Ions, scheint aber doch den Charakter einer Umwandlung höherer Art zu haben. Das typische Merkmal ist hier der steile Abfall der — im Gegensatz zu andern NH_4 -Salzen — hohen DK , die in der a -Richtung oberhalb des Umwandlungsgebiets noch bedeutend grössere Werte erreicht als in den Dipolmolekulkristallen (vgl. Fig. 5 und Fig. 1). Leider lässt sich der Temperaturgang der DK an Einkristallen bei der Umwandlung nicht verfolgen, da diese dabei mechanisch zerstört werden. An Kondensatoren aus gepresstem Kristallpulver konnten wir jedoch feststellen, dass die Tieftemperaturmodifikationen eine relativ kleine DK besitzen, die beim Erwärmen wieder auf ihren ursprünglichen

hohen Wert ansteigt. Von BANTLE¹²⁾ wurde ferner eine grosse Anomalie der Molwärme qualitativ nachgewiesen. Trotzdem der Übergang äusserlich sichtbar erfolgt, liess sich dabei röntgenographisch durch Pulveraufnahmen keine Gitteränderung feststellen¹³⁾. Das legt die Vermutung nahe, dass sich an den strukturellen Vorgängen im wesentlichen nur der Wasserstoff beteiligt.

Das dielektrische Verhalten dieser Ammoniumsalze ist speziell auch deswegen interessant, weil es einen Übergang zu den seignette-elektrischen Eigenschaften der isomorphen Kaliumsalze, KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 , darstellt.

b) Die seignette-elektrische Umwandlung.

Die dielektrischen Anomalien der Seignette-Elektrika übertreffen diejenigen aller andern Stoffe bei weitem. Sie bilden das elektrische Analogon zu den ferromagnetischen Erscheinungen und sind wie diese dadurch charakterisiert, dass in einem bestimmten Temperaturgebiet spontane Polarisierung auftritt. Ein derartiges Verhalten zeigt das rhombische Seignette-Salz in der a -Achse zwischen -18° und $+23^\circ$ ¹⁴⁾. Während hier die spontane Polarisierung auch beim sog. untern Curiepunkt verschwindet, fand BUSCH¹¹⁾ im

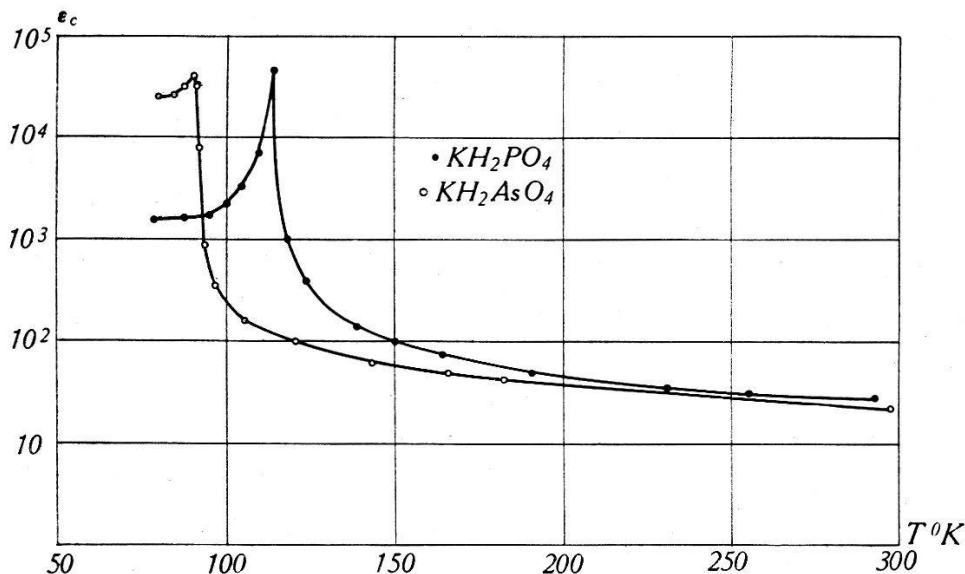


Fig. 3.

$DK \epsilon_c$ von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 (nach BUSCH).

primären Phosphat und Arsenat des Kaliums Stoffe, die nur einen oberen Curiepunkt besitzen. Dieser liegt für KH_2PO_4 bei 123°K , für KH_2AsO_4 bei 97°K mit den Maximalwerten der DK von 47500 resp. 36500 in der seignette-elektrischen c -Achse der tetragonalen Kristalle. Der Temperaturverlauf der $DK \epsilon_c$ ist für beide Salze in Fig. 3 nach den Messungen von BUSCH wiedergegeben. Unter-

halb des Curiepunkts tritt starke Feldabhängigkeit der DK sowie elektrische Hysteresis auf, während dies oberhalb nicht der Fall ist. Bei hohen Temperaturen entspricht der Verlauf der DK durchaus demjenigen der isomorphen NH_4 -Salze oberhalb ihrer Umwandlung (Fig. 5).

Viele Erscheinungen der Seignette-Elektrizität lassen sich unter der Annahme beweglicher, elektrischer Dipole im Gitter durch phänomenologische, dem Ferromagnetismus entnommene Gesetze recht gut beschreiben. So besteht beispielsweise eine befriedigende Übereinstimmung zwischen dem von der Weiss'schen Theorie geforderten Verlauf der spezifischen Wärme beim Auftreten der spontanen Polarisation in KH_2PO_4 und dem von BANTLE¹²⁾ experimentell bestimmten. BUSCH¹¹⁾ zeigte ferner, dass sich sowohl der Verlauf der DK ϵ_c oberhalb des Curiepunkts Θ als auch der Temperaturegang der Sättigungspolarisation unterhalb von Θ durch eine sinngemässe Erweiterung der Weiss'schen Theorie interpretieren lässt.

Mit diesen Ergebnissen kann die Existenz beweglicher Dipole im KH_2PO_4 -Gitter als gesichert gelten. Ferner darf nach den bisherigen Erfahrungen als feststehend angenommen werden, dass der Wasserstoff an der Bildung dieser Dipole massgebend beteiligt ist. Neben andern Tatsachen spricht dafür hauptsächlich der grosse Isotopeneffekt, der beim Ersatz von H durch D im Seignette-Salz¹⁵⁾ und besonders stark im KH_2PO_4 ¹²⁾ als Curiepunktsverschiebung auftritt.

Trotzdem die H-Atome röntgenographisch nicht lokalisiert werden können, lässt sich im KH_2PO_4 -Gitter etwas über ihre wahrscheinlichste Lage aussagen²²⁾: Da ein H-Atom zwischen zwei elektronegativen Ionen unter Bildung der sogenannten Wasserstoffbindung abstandsverkürzend wirkt, ist es naheliegend, derartige O—H—O-Brücken auch zwischen den kürzesten Sauerstoffabständen zweier benachbarter PO_4 -Tetraeder anzunehmen (vgl. Fig. 7).

Die Eigenschaften der Wasserstoffbindung (H-Bindung) in anorganischen Verbindungen wurden hauptsächlich von BERNAL und MEGAW¹⁶⁾, PAULING¹⁷⁾, HUGGINS¹⁸⁾ und BRIEGLEB¹⁹⁾ untersucht und diskutiert. Sie tritt nur zwischen stark elektronegativen Elementen (F, O, N) auf und beruht einesteils auf elektrostatischer Anziehung, andernteils auf Austausch-Wechselwirkung. Ihre Potentialkurve kann, je nach der Art der beiden elektronegativen Partner und ihrem Abstand, zwei oder auch nur ein Minimum aufweisen. Für die O—H—O-Brücke im KH_2PO_4 -Gitter lassen sich demnach die zwei in Fig. 4 wiedergegebenen Fälle denken.

Beide Konfigurationen können zur Bildung beweglicher Dipole führen:

Die asymmetrische O—H O-Brücke von Fall *a* stellt einen Dipol mit zwei Einstellmöglichkeiten in Richtung der O—O-Zentralen dar. Dieses Modell bildet eine Grundlage der von SLATER²⁰⁾ entwickelten statistischen Theorie über die Seignette-Elektrizität in KH_2PO_4 .

Beim Potentialverlauf *b* wäre ein Dipol nur bei gewinkelter O—H—O-Gruppierung denkbar. Er könnte in diesem Fall jede Stellung senkrecht zur O—O-Zentralen einnehmen. Die Möglichkeit

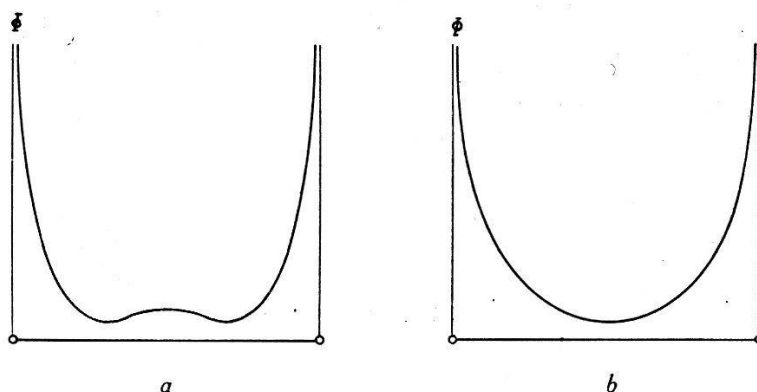


Fig. 4.

des Auftretens derartiger Dipole in KH_2PO_4 wurde von HABLÜTZEL¹⁵⁾ diskutiert. Er folgert diese Vorstellung aus einer theoretischen Überlegung von HUGGINS¹⁸⁾, nach welcher die Potentialkurve bei Sauerstoffabständen $d_{0-0} < 2,65 \text{ \AA}$, also auch im KH_2PO_4 mit $d_{0-0} = 2,54 \text{ \AA}$, nur ein Minimum besitzt (Fall *b*). Gegen die allgemeine Gültigkeit dieses Kriteriums lässt sich aber einwenden, dass Bindungsverhältnisse und Effektivladungen der Sauerstoffatome, die einer H-Bindung angehören, von Stoff zu Stoff stark variieren können.

Welches der beiden Dipolmodelle der Wirklichkeit nun besser entspricht, lässt sich auf Grund der Anisotropie der *DK* entscheiden.

Wie Fig. 5 zeigt, gilt für alle vier isomorphen Vertreter der KH_2PO_4 -Struktur bei hohen Temperaturen:

$$\varepsilon_c < \varepsilon_a$$

Da es sich um relativ grosse Werte der *DK* handelt, die mit steigender Temperatur langsam abfallen, ist anzunehmen, dass hier im wesentlichen noch Dipolpolarisation vorliegt. Setzen wir für die folgende qualitative Betrachtung eine isotrope Polarisierbarkeit des Untergrundes, sowie vollständiges Fehlen jeder Kopplung zwischen

den Dipolen voraus, so ist die Anisotropie der DK offenbar nur noch von der Lage der H-Bindungen abhängig. Von diesen wissen wir, dass sie gegen die Ebene \perp zur c -Achse einen sehr kleinen Winkel ($\varphi < 5^\circ$) bilden.

Besteht nun eine Verschiebbarkeit der Protonen parallel zu den raumfesten O—O-Zentralen (Fig. 4a), so wird der Beitrag der O—H O-Dipole zur Polarisation in der c -Richtung bedeutend kleiner sein als der nach a . Es ist also $P_c < P_a$, was mit der Anisotropie der DK $\varepsilon_c < \varepsilon_a$ übereinstimmt.

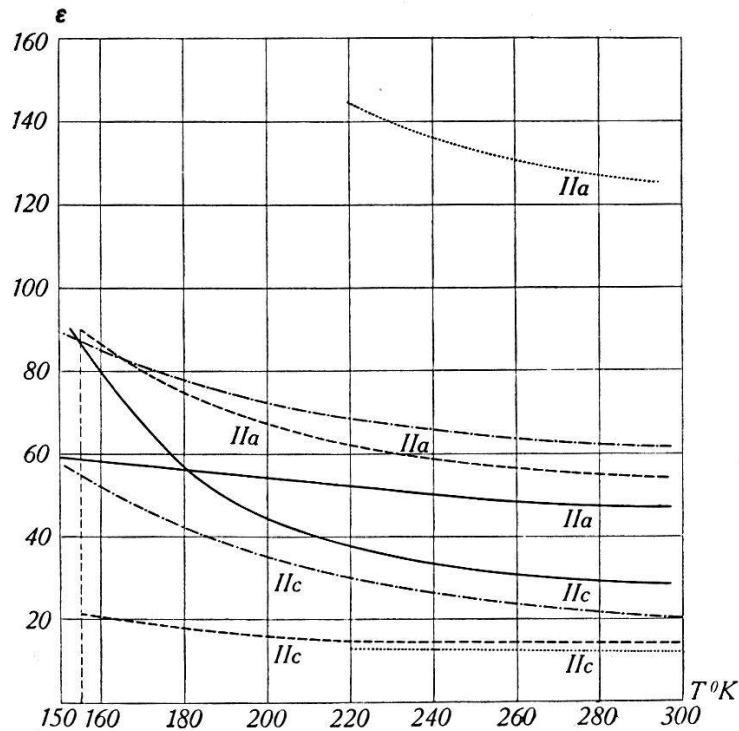


Fig. 5.

DK von KH_2PO_4 und seinen Isomorphen (nach BUSCH).

— KH_2PO_4 - - - KH_2AsO_4 - - - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$.

Wählt man dagegen das Modell b (Fig. 4b), mit den möglichen Dipolstellungen \perp zur O—O-Zentralen, so ergibt sich, wie leicht einzusehen ist, $P_c > P_a$, im Widerspruch zum experimentellen Befund.

Die Anisotropie der DK in den KH_2PO_4 -Isomorphen lässt sich also am einfachsten durch eine hohe Polarisierbarkeit der H-Bindung in ihrer Längsrichtung deuten. Der Grund, wieso dies nur für hohe Temperaturen gilt, ist folgender:

Die einer Polarisation nach c bzw. nach a entsprechenden Protonenanordnungen sind energetisch nicht gleichwertig. Bei den Seignette-Elektrika KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 stellt die Polarisation in der c -Richtung sicher einen Zustand minimaler Energie dar, weil dieser bei tiefen Temperaturen eindeutig bevorzugt wird (spon-

tane Polarisation nach c). Die Kopplung der Dipole, die sich mit sinkender Temperatur immer stärker bemerkbar macht, äussert sich deshalb durch einen im Vergleich zu ϵ_a viel steilern Anstieg von ϵ_c gegen den Curiepunkt hin. Die beiden DK -Kurven schneiden sich also in einem bestimmten Punkt ($\text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow 183^\circ \text{K}$, $\text{KH}_2\text{AsO}_4 \rightarrow 118^\circ$) und nur oberhalb dieser Temperatur ergibt sich das Vorzeichen der Anisotropie aus der Dipolanordnung, während bei tiefern Temperaturen der Energieunterschied der beiden H-Konfigurationen massgebend ist.

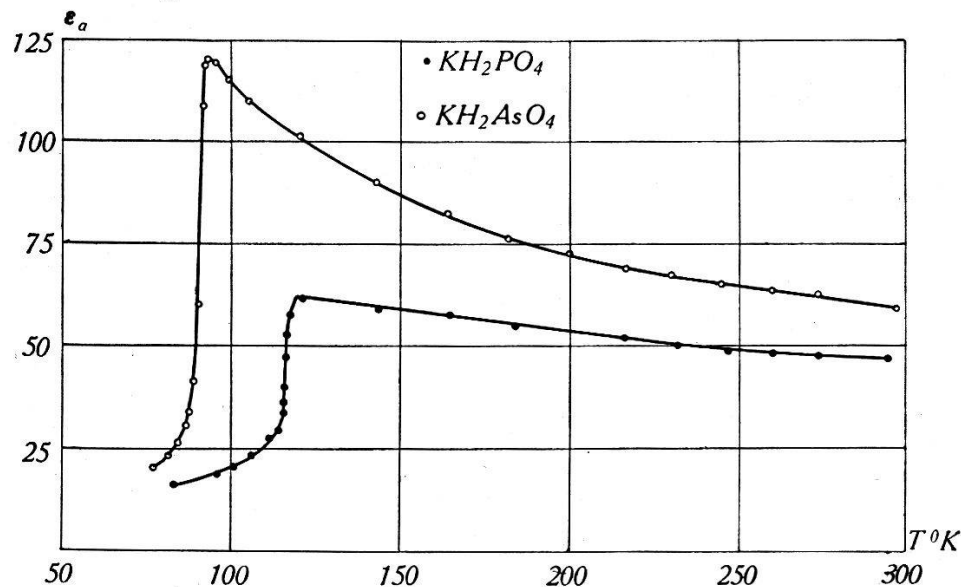


Fig. 6.

$DK \epsilon_a$ von KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 (nach BUSCH).

Bemerkenswert bei KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 ist der steile Abfall von ϵ_a am Curiepunkt (Fig. 6). Er lässt sich so verstehen, dass bei tiefern Temperaturen die durch das innere Feld in der c -Richtung gehaltene Protonenanordnung durch ein nach a wirkendes äusseres Feld nicht mehr beeinflusst werden kann.

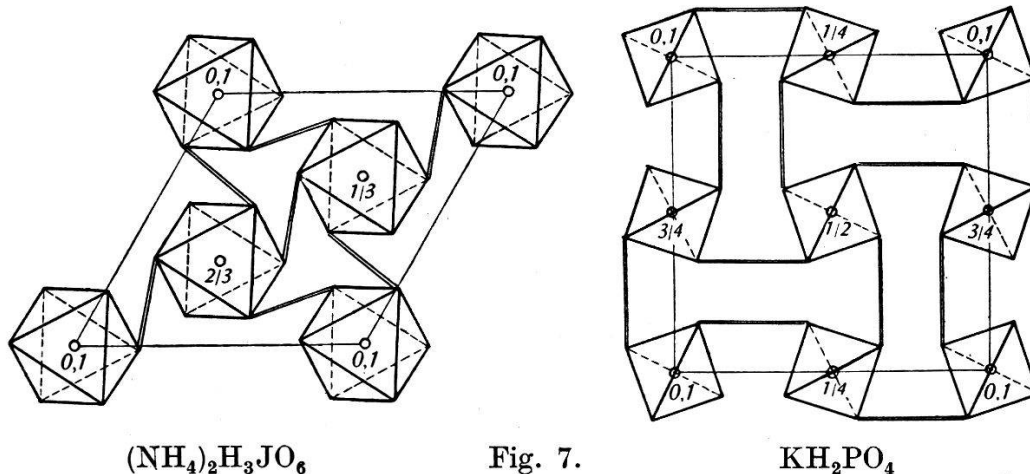
2. Struktur analogie von KH_2PO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Interessant war nun die Frage, ob noch andere wasserstoffhaltige Substanzen existieren, die ähnliche Anomalien zeigen wie KH_2PO_4 und seine Isomorphen. Am aussichtsreichsten schien in diesem Sinn die Untersuchung der Trihydrogen-Perjodate $\text{X}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ zu sein, von denen das Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ nach der Strukturanalyse von HELMHOLZ²¹⁾ ganz analog gebaut ist wie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ob noch andere Trihydrogenperjodate ein derartiges Gitter besitzen, ist unsicher, immerhin lässt sich dies vom Silber-salz, $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ auf Grund seiner phänomenologischen Isomorphie mit $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ vermuten. Beide Substanzen kristallisieren im

rhomboedrischen System C_{3i} · $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $\text{Li}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ konnten ihrer Schwerlöslichkeit wegen bis jetzt nicht als Kristalle gewonnen werden, die eine Symmetriestimmung zuließen²⁵). Ein Kaliumsalz $\text{K}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist seltsamerweise gar nicht bekannt.

Die Struktur von Ammoniumperjodat lässt sich kurz wie folgt beschreiben:

Die JO_6 -Gruppen bilden etwas nach c gedehnte Oktaeder mit dem Jod als Zentralatom. Mit Zwei Flächen \perp zur c -Achse genügen sie der Gesamtsymmetrie C_{3i} und bilden eine dreifach primitive Elementarzelle, wie sie in Fig. 7a als Projektion auf eine Ebene $\perp c$ dargestellt ist. Der Wasserstoff bildet Brückenbindungen (Doppellinien in Fig. 7) zwischen den sich am nächsten liegenden Sauerstoffatomen ($d_{0-0} = 2,60 \text{ \AA}$) zweier benachbarter Oktaeder. Die NH_4 -Kationen liegen auf den nach c gerichteten J—J-Zentralen in $1/3$ und $2/3$ Identitätsabstand von einem Jodatome.



In ähnlicher Weise bilden im KH_2PO_4 -Gitter²²) die PO_4 -Tetraeder mit je zwei Kanten \perp zur c -Achse eine tetragonale Struktur mit vier Basis- PO_4 -Gruppen (Fig. 7b). Die vier ineinander gebauten, primitiven Gitter sind — ganz analog zur Perjodatstruktur — gegenseitig durch H-Bindungen ($d_{0-0} = 2,54 \text{ \AA}$) verbunden. Auch die Lage der Kationen stimmt mit derjenigen im Perjodatgitter überein: Je ein K^+ liegt in der Mitte zwischen zwei Tetraedern auf den P—P-Zentralen in der c -Richtung.

Zwischen den beiden Strukturen besteht allerdings ein, für gewisse physikalische Eigenschaften bedeutungsvoller Unterschied. $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist im Gegensatz zum KH_2PO_4 zentrosymmetrisch gebaut und deshalb z. B. nicht piezoelektrisch erregbar. Dagegen sind auf Grund der weitgehenden Ähnlichkeit der beiden Strukturen auch im Ammoniumperjodat dielektrische Anomalien zu erwarten.

Schon STEPHENSON²³⁾ fand qualitativ Maxima der spezifischen Wärme bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ (254° K) und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ (226° K) und vermutete in diesen Temperaturen seignette-elektrische Curiepunkte.

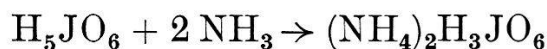
Auch die in der vorliegenden Arbeit ausgeführten Untersuchungen beschränken sich auf die relativ gut kristallisierbaren Vertreter der Trihydrogenperjodate, nämlich $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und insbesondere $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6^*$). Von Interesse ist dabei vor allem der Temperaturverlauf der *DK* sowie derjenige der Molwärmern in den Umwandlungsgebieten. Das Ammoniumsalz wird auch röntgenographisch auf eine eventuell vorhandene Strukturänderung hin untersucht.

II. Experimentelles.

1. Darstellung der Perjodate und Zucht von Kristallen.

Ammoniumperjodat.

Bildungsweise und chemische Eigenschaften dieses Salzes wurden hauptsächlich von RAMELSBERG²⁴⁾, ROSENHEIM und LOEWENTHAL²⁵⁾ untersucht. Es kristallisiert aus Perjodsäurelösungen, die Ammoniak im Überschuss enthalten:



Aus sauren Lösungen wird dagegen das tetragonale NH_4JO_4 erhalten.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ kristallisiert nach EAKLE²⁶⁾ rhomboedrisch paromorph (C_{3i}), hat eine Dichte von $\rho = 3,0$ und zeigt schwach positive Doppelbrechung.

An der Luft verwittern die Kristalle langsam nach folgendem Prozess:



wobei das NH_4JO_4 als weisser Oberflächenbelag auftritt. Durch Erwärmen wird diese Reaktion beschleunigt, und bei 170° C detoniert die Verbindung unter Zerfall in H_2O , N_2 , O_2 und J_2 .

Für die Kristallzucht war es wünschenswert, die Löslichkeit des Salzes zu kennen. Da diesbezügliche Daten in der Literatur vollständig fehlen, wurden sie in Funktion des Ammoniaküberschusses der Lösung und ihrer Temperatur bestimmt. In Fig. 8 sind vier Isothermen wiedergegeben.

*) Über eine *DK*-Messung an $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ -Pulver vgl. ²⁹⁾.

Da $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$, besonders bei hohen NH_3 -Konzentrationen nur wenig löslich ist, lassen sich Kristalle am günstigsten durch isothermes Verdunsten des Lösungsmittels züchten. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass die Lösung nicht an Ammoniak verarmt, weil dieser die Ausbildung der Kristalle weitgehend beeinflusst. Es wurde deshalb eine geschlossene Anordnung verwendet, wie sie in Fig. 9 schematisch dargestellt ist.

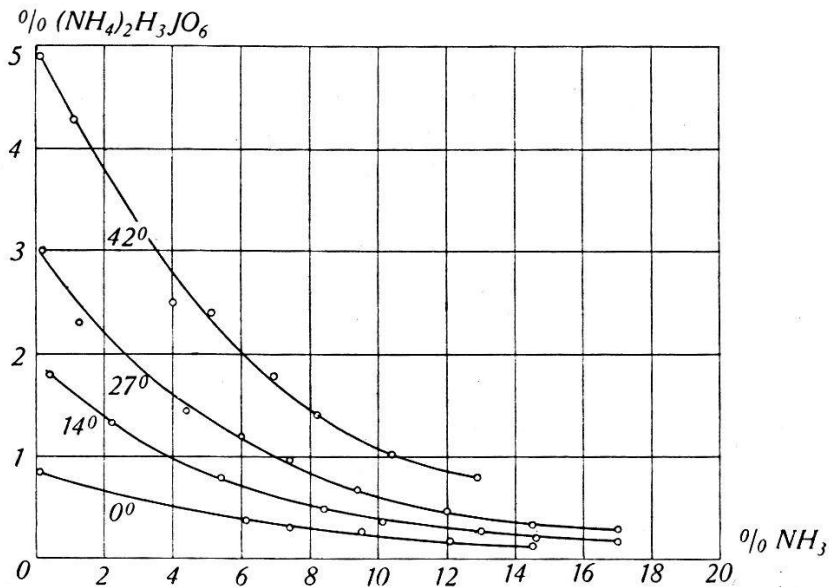


Fig. 8.

Löslichkeit von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Unter einer Glasglocke befindet sich einerseits die gesättigte Lösung, andererseits festes Kaliumhydroxyd als wasserentziehendes Mittel. Die Verdunstungsgeschwindigkeit kann durch den von aussen drehbaren Deckel beliebig reguliert werden. Eine Kapillare gestattet den Druckausgleich mit der Umgebung. Die ganze Anordnung steht in einem Luftthermostaten, der die Temperatur auf $\pm 0,3^\circ$ stabilisiert.

Über die Kristallausbildung ergab sich nach einigen Vorversuchen folgendes:

Das geeignete Temperaturgebiet für die Zucht grosser Einkristalle liegt zwischen 20° und 35° . Für den Ammoniakgehalt erwies sich ein Überschuss von 2 bis 4% als günstiges Intervall. Bei noch kleineren NH_3 -Konzentrationen hat man den Vorteil grösserer Löslichkeit, doch zeigte sich, dass Kristalle, die unterhalb 1% NH_3 erhalten wurden, nicht mehr genau die stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, sondern durchwegs einen geringen Überschuss an Perjodsäure enthalten. Sie sind zudem stets mehr oder weniger stark gelb gefärbt, unterscheiden sich aber im Habitus in keiner

Weise von denen des reinen $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$. Zwischen 3 und 4% NH_3 -Überschuss der Lösung liessen sich dagegen vollständig klare und farblose Kristalle gewinnen, deren JO_6 -Gehalt dem theoretischen Wert genau entsprach und an denen deshalb sämtliche Messungen vorgenommen wurden.

Unter den beschriebenen Bedingungen entstehen stets Platten \perp zu c (vgl. Fig. 11a). Ihre Gestalt hängt im wesentlichen von derjenigen der angesetzten Keime ab. Isometrischere Kristalle erhält man vor allem aus stark NH_3 -haltigen Lösungen (5—8%), doch erreichen sie kaum Durchmesser über 5 mm, ohne trüb weiterzuwachsen.

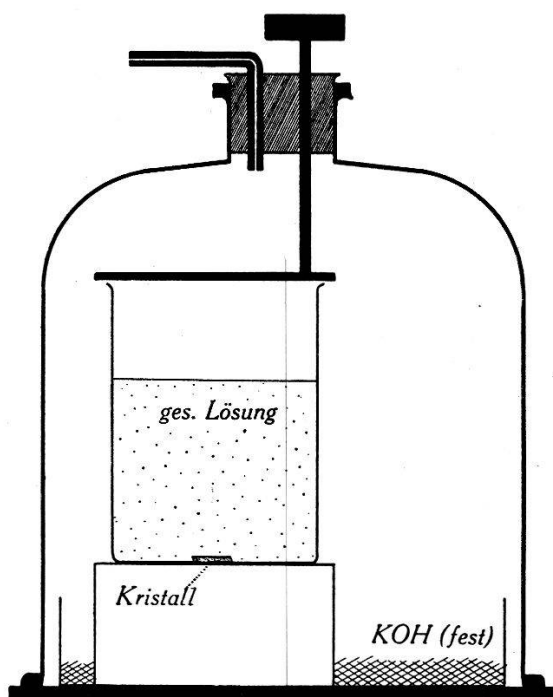


Fig. 9.

Da Ammoniumperjodat ein starkes Oxydationsmittel ist und sich deshalb bei Anwesenheit von oxydablen Substanzen zersetzt, wurde das zur Herstellung der Lösungen verwendete Wasser vorher über KMnO_4 destilliert.

Die Kristallzucht gestaltete sich schliesslich wie folgt:

An Hand der Löslichkeitskurven wurde aus Perjodsäure und Ammoniak eine, für die Zuchttemperatur um ca. 1% übersättigte Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ mit dem gewünschten NH_3 -Überschuss (3—4%) hergestellt. Im Thermostaten schied sich aus dieser Lösung das überschüssige Salz im Verlaufe einiger Tage als klare Kristallplättchen ab, die als Keime verwendet werden konnten. Die abgossene, erwärmte und klarfiltrierte Lösung wurde dann mit dem Keim im beschriebenen Apparat zur Weiterzucht angesetzt.

Das Wachstum durfte, um die Entstehung von Konglomeraten zu vermeiden nur sehr langsam erfolgen. Der grösste, in Fig. 11 dargestellte Kristall beanspruchte beispielsweise fünf Monate Wachstumszeit.

Um eine Verwitterung der Kristalle zu verhindern, wurden sie in einer trockenen, NH_3 -haltigen Atmosphäre aufbewahrt.

Silberperjodat.

Über dieses, noch sehr wenig untersuchte Salz werden von RAMMELSBERG und KIMMINS²⁷⁾ einige Angaben gemacht. Es bildet sich beim Ausfällen einer salpetersauren Silbernitratlösung mit Perjodsäure als grünlichgelber Niederschlag, der sich aus verdünnter Salpetersäure umkristallisieren lässt.

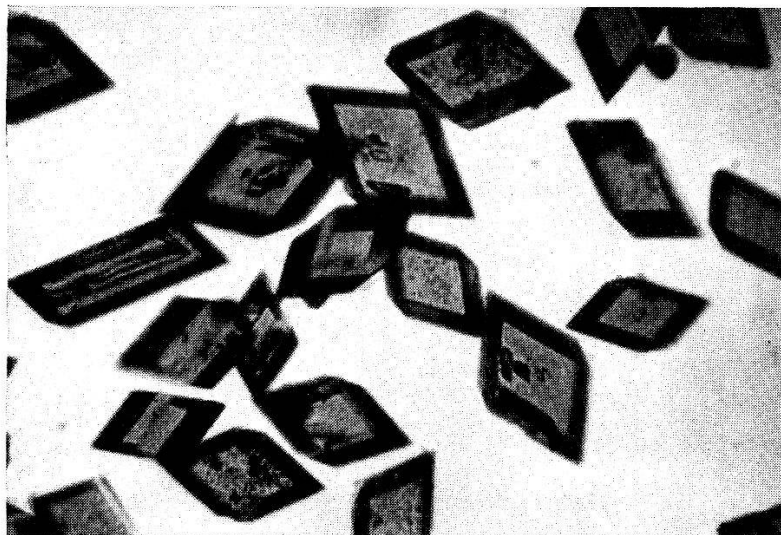


Fig. 10.

Zur Darstellung wurde eine 10%ige Lösung von AgNO_3 in 3%iger Salpetersäure zur wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge Perjodsäure H_5JO_6 gegeben, wobei das $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ als gelber, kristalliner Niederschlag ausfiel. Das Umkristallisieren geschah aus 3%iger Salpetersäure (15 g pro Liter). Es zeigte sich, dass nur dann das gewünschte Produkt entsteht, wenn die Abscheidung unterhalb 50° einsetzt. Aus heisseren Lösungen fällt ein dunkelrotbraunes Salz aus, bei dem es sich um die wasserärmere Form Ag_2HJO_5 handeln dürfte. Durch rasches Abkühlen gelang es jedoch ohne weiteres, ausschliesslich $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ als gelbe, isometrische Rhombederchen von ca. 0,5 mm Durchmesser zu gewinnen, wie sie Fig. 10 in 15facher Vergrösserung wiedergibt.

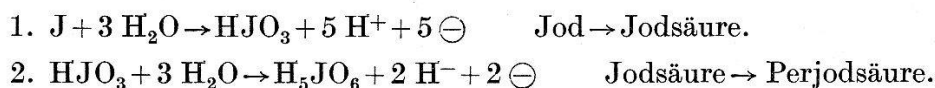
Die jodometrische Bestimmung ergab einen JO_6^{5-} -Gehalt von 100,7% der Theorie, womit die Identität mit dem gewünschten Salz sichergestellt ist. Seiner Lichtempfindlichkeit wegen wurde es im Dunkeln aufbewahrt.

Versuche, grössere Einkristalle von Silberperjodat zu züchten, führten zu keinem positiven Resultat. Das Haupthindernis bildete dabei die Schwerlöslichkeit des Salzes, die eine sehr lange Wachstumszeit zur Folge hätte.

Anhang: Darstellung von Perjodsäure.

Die für die Herstellung der Perjodate erforderliche Perjodsäure wurde elektrolytisch durch anodische Oxydation von Jod nach dem Verfahren von WILLARD und RALSTON²⁸⁾ gewonnen.

Die Reaktion im Anodenraum erfolgt in zwei getrennten Stufen mit folgender Bilanz:



Beide Oxydationen wurden im gleichen Elektrolyseur unmittelbar nacheinander ausgeführt. Als Anode diente für die erste Teilreaktion ein Platinnetz; Anodenelektrolyt war 0,7-n. Salzsäure, in der das pulverisierte Jod durch intensives Rühren aufgewirbelt wurde. Für die Oxydation der Jodsäure (Stufe 2) musste die Platinanode durch ein wassergekühltes Bleirohr mit einem Überzug von Bleisuperoxyd ersetzt werden. Der Anodenelektrolyt bestand jetzt aus einer 50%igen, wässrigen Lösung von Jodsäure. Ein poröser Tonzylinder trennte den Anoden- vom Kathodenraum, der für beide Stufen 2 normale Schwefelsäure als Elektrolyt und eine wassergekühlte Bleischlange als Kathode enthielt.

Nach den obigen Gleichungen erfordert die Darstellung von 1 Mol H_5JO_6 (228 g) aus einem g-Äquivalent Jod (127 g) eine Elektrizitätsmenge von 7 F oder 187,5 Amp/h. Praktisch wurde wesentlich mehr benötigt, denn die Stromausbeute betrug für die erste Stufe 92% und für die zweite nur 60%. Als Nebenreaktion tritt hier hauptsächlich die Bildung von Ozon auf.

Die rohe, wässrige Lösung von Perjodsäure wurde durch ein Glasfilter vom suspendierten Bleisuperoxyd abfiltriert, im Vakuum zur Trockene eingedampft und zweimal aus heisser, konzentrierter Salpetersäure umkristallisiert. Das so gereinigte, in weissen, monoklinen Prismen kristallisierende Produkt wurde schliesslich im Vakuumexsiccator über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und zugleich von anhaftender Salpetersäure befreit.

Die Ausbeute an Perjodsäure, berechnet auf das verwendete Jod betrug im besten Fall 71%. Allerdings konnten aus den Mutterlaugen noch beträchtliche Mengen als schwerlösliches Natriumperjodat abgeschieden werden.

Die jodometrische Bestimmung der Perjodsäure ergab einen Gehalt von 99,5% H_5JO_6 .

2. Dielektrische Messungen.

Verfahren und Apparat.

Enthält ein Plattenkondensator (Elektrodenfläche F , Abstand d) die zu untersuchende Substanz als Dielektrikum, so ergibt sich ihre DK ε bei Anwendung der Kirchhoff'schen Formel für die Kapazität eines einseitig geerdeten Kreisplattenkondensators mit unendlich dünnen Elektroden zu:

$$\varepsilon = C_\varepsilon \cdot \frac{4\pi d}{F} - \frac{d}{\sqrt{\pi F}} \left[\ln 16 \frac{\sqrt{\pi F}}{d} + 1 \right]$$

C_ε ist die gemessene Kapazität in cm.

In unserm Fall braucht aber nur der erste Term, also die übliche Näherung für den Plattenkondensator berücksichtigt zu werden. Die Vernachlässigung des Korrekturgliedes, das von der Feldstreuung an den Elektrodenrändern herrührt, ist deshalb gestattet, weil es sich in den vorliegenden Messungen um relativ hohe DK -Werte ($\varepsilon > 10$) handelt, die durch den zweiten Term bei den verwendeten Kristalldimensionen nur um 0,2 erniedrigt werden.

Die für die Kapazitätsmessungen verwendete elektrische Anordnung ist bereits von BUSCH¹¹⁾ ausführlich beschrieben worden und bestand aus Tonfrequenzgenerator, Verstärker, Übertrager, Messbrücke mit Tonfrequenzvoltmeter und Indikatorverstärker. Der Messbereich der Brücke betrug 450 cm bei einer Ablesegenauigkeit von 0,3 cm und einer Eichgenauigkeit von ± 1 cm.

Der Thermostat bestand im wesentlichen aus zwei Dewargefässen, deren äusseres ein Kohlensäure-Alkohol-Gemisch enthielt. Das innere, aus Neusilber, war zwecks Anpassung der Wärmeableitung evakuierbar und enthielt als stabilisiertes Temperaturbad ein Petroleum-Benzingemisch. Die Heizung erfolgte durch eine elektrische Heizspirale, für den raschen Temperatenausgleich sorgte ein kräftiges Rührwerk.

Die Stabilisierung der Temperatur auf $1/30^0$ geschah automatisch über eine Toulonschaltung¹²⁾, die durch ein fünffaches Cu-Konstantan-Thermoelement gesteuert wurde.

Der Messtopf aus Kupfer war so konstruiert, dass er die gleichzeitige Messung von zwei Kristallen gestattete. Die Messungen sind so weniger zeitraubend und lassen zudem einen exakteren Vergleich zu. Eine Wasserstoff-Füllung gewährleistete einen raschen Temperatenausgleich im Innern des Topfes.

Die Temperaturmessung erfolgte durch Kompensation der Thermospannung eines Cu-Konstantan-Thermoelements mit einer Lötstelle in unmittelbarer Nähe der Kristalle, der andern in schmelzendem Eis. Als Nullinstrument diente ein Galvanometer mit einer Empfindlichkeit von 10^{-8} Amp/mm · m, das Temperaturunterschiede von $\frac{1}{20}^{\circ}$ noch festzustellen gestattete.

Messungen und Resultate.

Ammoniumperjodat.

Die zur Messung verwendeten Kristalle hatten eine Oberfläche von 0,7 bis 1,5 cm² bei einer Dicke von 0,5 bis 1 mm und waren vollständig klar und farblos.

Plättchen \perp zu c standen als Wachstumsform direkt zur Verfügung und wurden nur noch so geschliffen, dass ihre Dimensionen genau ausgemessen werden konnten.

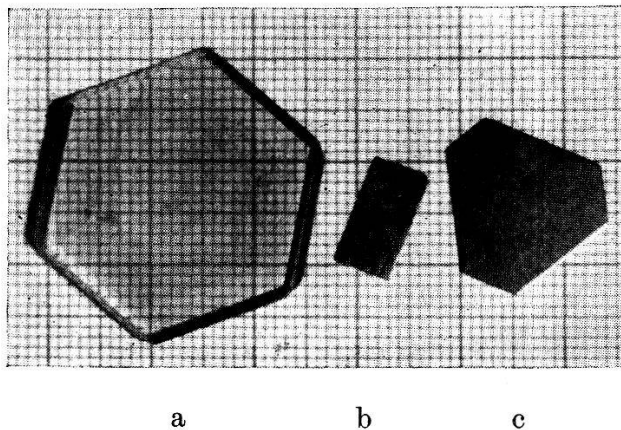


Fig. 11.

Plättchen \perp zu a wurden durch Aussägen mit einer dünnen Kupferlamelle und feinstem Karborundpulver hergestellt. Da ihre Oberfläche, der geringen Dicke der Kristalle (1,5 mm) wegen, für die DK -Messung zu klein war, wurden fünf solcher Plättchen mit einem Celluloidkitt möglichst lückenlos zusammengeklebt (vgl. Fig. 11b).

Als Elektroden dienten ausschliesslich im Vakuum aufgedampfte Goldschichten.

Fig. 11a zeigt einen grossen $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ Kristall, 11b und c sind zwei messbereite Kristallkondensatoren, $b: \perp$ zu a , $c: \perp$ zu c .

Messpunkte zwischen -180° und -50° wurden bei langsam ansteigender Temperatur gewonnen, da hier die Temperaturab-

hängigkeit der DK relativ gering ist. Von -50° bis Zimmertemperatur wurde mit der Toulonschaltung stabilisiert. Die Einstellung des Temperaturgleichgewichts auf $1/10^{\circ}$ im Innern des Topfes dauerte ungefähr 20 Minuten und konnte im Umwandlungsgebiet durch die Konstanz der DK genau festgestellt werden. Die Messungen erfolgten bei jedem Kristall bei steigender und fallender Temperatur, um eventuell vorhandene Hysterese-Erscheinungen nachweisen zu können. Die Frequenz betrug bei allen Messungen 1000 Hz.

Der Temperaturverlauf der DK nach beiden Hauptrichtungen ist in Fig. 12 und 13 wiedergegeben. Die in einer früheren Mit-

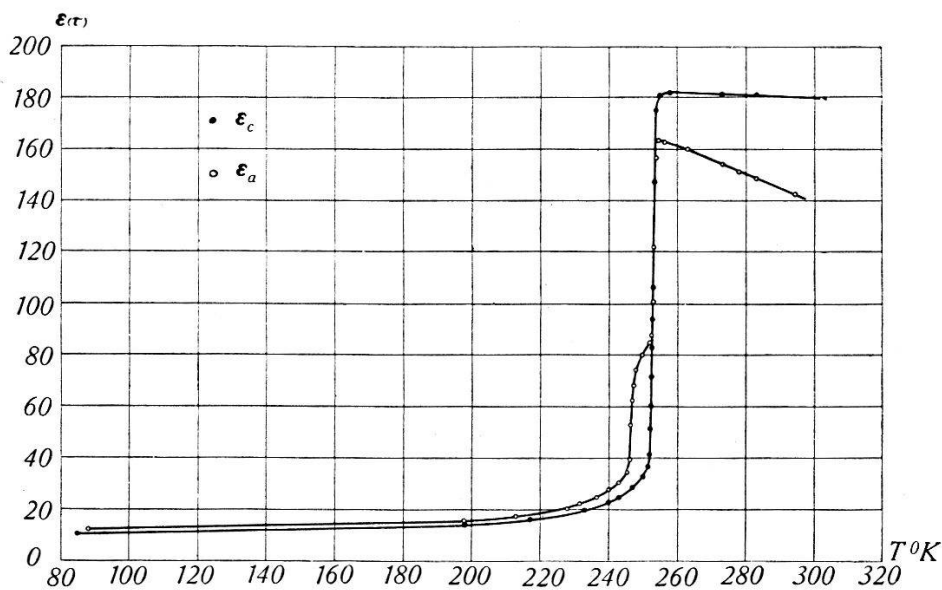


Fig. 12.

Temperaturverlauf der DK von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

teilung²⁹⁾ publizierte Messung von ϵ_a ist als überholt zu betrachten, da damals nur sehr kleine und unvollkommene Kristallplättchen zur Verfügung standen.

Eine Temperaturhysterese, etwa ähnlich wie sie bei der Umwandlung von NH_4Cl (vgl. Fig. 2) auftritt, ist nicht vorhanden oder erstreckt sich über ein kleineres Intervall als $0,2^{\circ}$.

Feldabhängigkeit: Der Niederfrequenzverstärker am Eingang zur Messbrücke gestattete alle Spannungen von 0 bis 300 Volt an den Kristall zu legen. Für ein 1 mm dickes Plättchen entspricht dies einer maximalen äusseren Feldstärke von 4200 V/cm. Bis zu diesem Wert erwies sich die DK nach beiden Hauptrichtungen im ganzen untersuchten Temperaturgebiet als feldunabhängig. Für höhere Felder wurde die Polarisation in der c -Richtung als Funk-

tion der angelegten Spannung mit der Braun'schen Röhre verfolgt in einer von SAWYER und TOWER angegebenen Schaltung³⁰). Der Kristall lag hierbei in Paraffinöl, um ein Überspringen an den Rändern zu verhindern. Bis zur Durchbruchfeldstärke von 40000 V/cm war aber auch hier die Charakteristik linear.

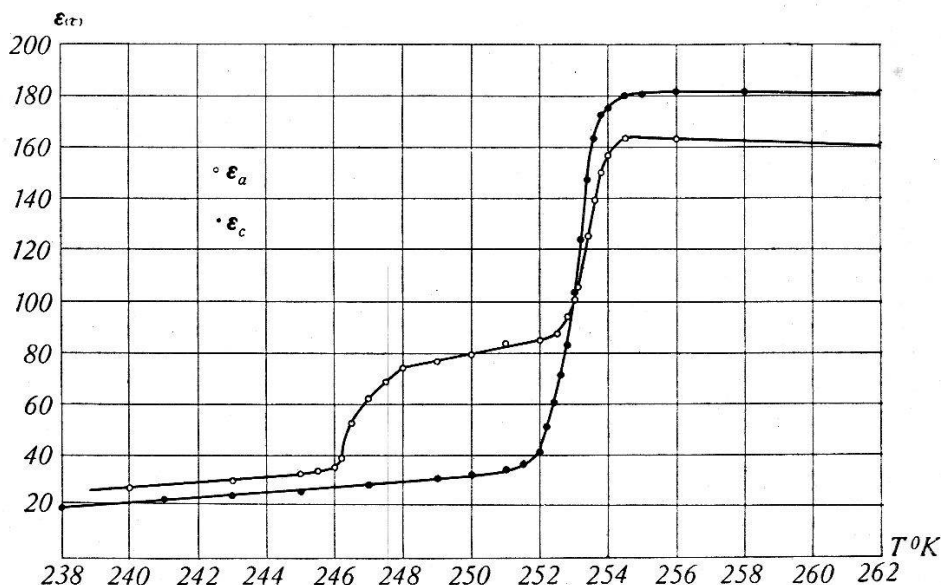


Fig. 13.

Temperaturverlauf der DK von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Frequenzabhängigkeit: Bei einer Frequenz von $15 \cdot 10^6$ Hz ergab sich nach der Resonanzmethode für die DK in der c -Richtung derselbe Temperaturverlauf wie mit 10^3 Hz, bei Abweichungen innerhalb von $\pm 5\%$.

Silberperjodat.

Dieses Salz konnte nur in Pulverform untersucht werden. Es wurde zu diesen Zweck im Mörser fein zerrieben und in einer Stahlform unter einem Druck von $4000 \text{ kg}^*/\text{cm}^2$ zu Plättchen von 1 mm Dicke und 1 cm^2 Fläche gepresst. Als Elektroden dienten aufgespreste Zinnfolien.

Zum Vergleich wurde ein analoger Pulverkondensator aus Ammoniumperjodat hergestellt, dessen Dielektrikum in bezug auf den Einkristall eine relative Dichte von $\frac{\rho_p}{\rho_k} = 0,96$ aufwies.

Die Messung erfolgte für beide Substanzen gleichzeitig bei langsam ansteigender Temperatur.

Das Ergebnis, in Fig. 14 dargestellt, ist hier natürlich ein mehr qualitatives. Immerhin lässt sich sagen, dass $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ungefähr

halb so stark polarisierbar ist wie das Ammoniumsalz. Im Gegensatz zu diesem erstreckt sich hier aber der Abfall über ein Temperaturgebiet von 30° , während sich die Umwandlung bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ innerhalb von 10° vollzieht.

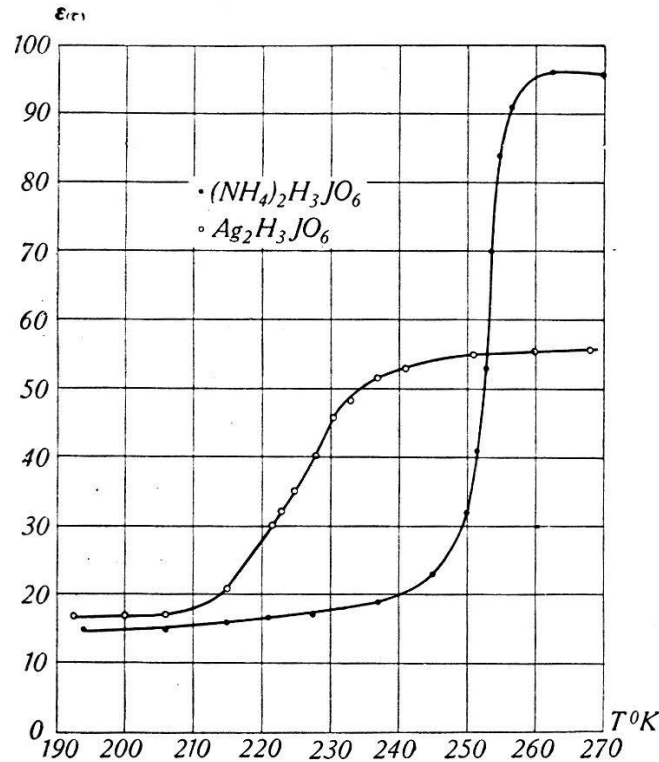


Fig. 14.

Temperaturverlauf der DK von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ (Pulver).

3. Messung der Molwärmen.

Verfahren und Apparatur.

Die Bestimmung der Molwärmen in den Umwandlungsgebieten von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ erfolgte in einem Vakuum-Strahlungskalorimeter. Der Substanz wird hierbei laufend Wärme durch Strahlung zugeführt. Ist die sekundlich übergehende Wärmemenge bekannt, so lässt sich aus dem zeitlichen Verlauf der Temperatur des Stoffes seine spezifische Wärme in jedem Punkt des durchlaufenen Intervalls angeben. Auch der gesamte, anomale Wärmeverbrauch bei der Umwandlung kann in einfacher Weise aus der zeitlichen Temperaturzunahme bestimmt werden. Das Verfahren ist dasselbe, wie es schon von BANTLE¹²⁾ für analoge Messungen an den Seignette-Elektrika verwendet wurde.

Das Kalorimeter ist in Fig. 15 dargestellt. Die pulverförmige Messsubstanz befindet sich in einem aussen vernickelten Kupfer-

behälter, der, an dünnen Fäden aufgehängt, den innersten Teil des Kalorimeters bildet. Einige eingelötete Kupferdrähte sorgen für einen möglichst raschen Temperatenausgleich im Innern der Substanz. Der Messbehälter hängt konzentrisch in einem Kupferzylinder, der eine elektrische Heizwicklung von 150Ω trägt. Die ganze Anordnung ist in einen evakuierbaren Messingtopf eingeschlossen.

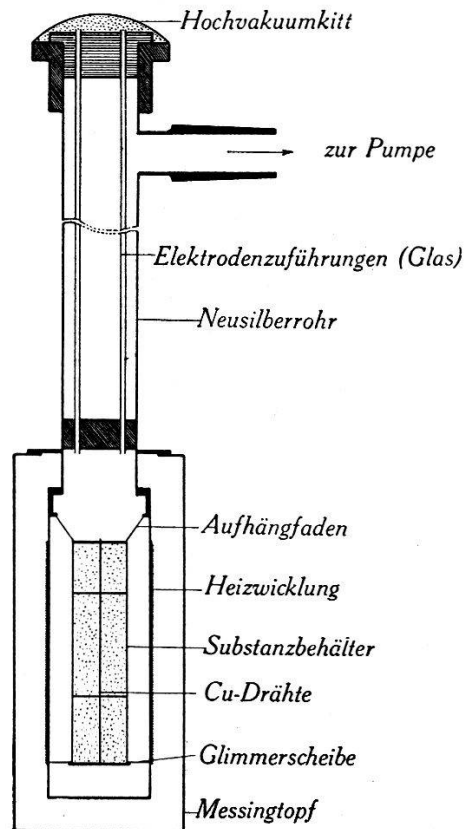


Fig. 15.

Für die Messungen wird der Topf in ein Kältebad gebracht und nach Abkühlung der Substanz auf die gewünschte Temperatur möglichst gut evakuiert (10^{-4} Torr.). Zwischen Heizzylinder und Substanzbehälter wird nun eine bestimmte Temperaturdifferenz erzeugt, die über die ganze Messreihe konstant bleiben muss. Aus der zeitlichen Temperaturänderung der Substanz bestimmt sich ihre spezifische Wärme wie folgt:

Die bei der Temperatur T sekundlich übergehende Wärmemenge $\frac{dQ}{dt}$ ist für eine bestimmte Versuchsanordnung konstant. Für verschiedene Versuchsreihen müssen also folgende Bedingungen erfüllt sein: Gleiche geometrische Anordnung, gleiche Temperaturdifferenz, gleiches Vakuum und gleiche Oberflächen der Substanzbehälter.

Enthält das Kupfergefäß der Masse m'_{Cu} m Gramm der zu untersuchenden Substanz mit der spezifischen Wärme c , so gilt:

$$\frac{dQ}{dt} = (m'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} + m \cdot c) \cdot \frac{dT}{dt}. \quad (2)$$

Wird der Versuch bei derselben Temperatur mit m_{Cu} Gramm Kupfer als Messsubstanz (bekannte spezifische Wärme c_{Cu}) ausgeführt, so erhält man analog:

$$\frac{dQ}{dt} = m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}} \cdot \left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Cu}}. \quad (3)$$

Aus (2) und (3) ergibt sich für die gesuchte spezifische Wärme c bei der Temperatur T in cal/g, Grad:

$$c(T) = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}}{m} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{dt} \right)_{\text{Cu}}}{\left(\frac{dT}{dt} \right)} - \frac{m'_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Cu}}}{m}. \quad (4)$$

Der gesamte, anomale Wärmeverbrauch in cal/g im Umwandlungsintervall $\Delta T = T_1 - T_2$,

$$\Delta Q = \int_{T_2}^{T_1} \Delta c \cdot dT$$

lässt sich auf folgende Weise berechnen:

Für das Umwandlungsgebiet ΔT kann eine mittlere, sekundlich eingestrahlte Wärmemenge angegeben werden, die einen konstanten Wert besitzt, wenn die oben erörterten Bedingungen für die Versuchsanordnung erfüllt sind. Es gilt demnach:

$$\frac{\Delta T \cdot m_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}}}{\Delta t_{\text{Cu}}} = \frac{\Delta T (m'_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}} + m \cdot \bar{c}) + \Delta Q \cdot m}{\Delta t} \quad (5)$$

Es bedeuten: \bar{c}_{Cu} = mittlere spezifische Wärme von Cu zwischen T_1 und T_2 .

\bar{c} = Mittelwert der zwischen T_1 und T_2 interpolierten, normalen spezifischen Wärme der Substanz.

Δt = Gesamtzeit, welche die Erwärmung der Substanz über das Intervall ΔT erfordert.

Δt_{Cu} = entsprechend für den Versuch mit Cu.

Aus (5) folgt für den anomalen Wärmeverbrauch in cal/g:

$$\Delta Q = \frac{\Delta T \cdot \Delta t}{m} \left[\frac{m_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}}}{\Delta t_{\text{Cu}}} - \frac{m'_{\text{Cu}} \cdot \bar{c}_{\text{Cu}} + m \cdot \bar{c}}{\Delta t} \right]. \quad (6)$$

Als Kältebad für das Kalorimeter diente ein CO_2 -Alkoholgemisch (-78°). Das Vakuum von ungefähr 10^{-4} Torr. wurde durch eine rotierende Ölpumpe und eine zweistufige Quecksilberdampf-

pumpe erzeugt und mit einem Pirani-Manometer kontrolliert. Die aus der Temperaturdifferenz zwischen Messgefäß und Heizzylinder resultierende Thermospannung konnte über eine Toulonschaltung¹²⁾ auf $7 \cdot 10^{-4}$ mV, entsprechend $1/50^\circ$ stabilisiert werden, was bei der meist verwendeten Temperaturdifferenz von 20° einer relativen Genauigkeit von 0,1% entspricht. Die Temperaturmessung geschah mit einer Empfindlichkeit von $0,005^\circ$ durch Kompensation der Spannung eines Cu-Konstantan-Thermoelements mit einer Lötstelle am Messtopf, der andern in schmelzendem Eis. Bei einer Temperaturdifferenz von 20° erwärmte sich die Substanz um $1/50$ bis $1/10^\circ$ pro Minute.

Messresultate.

Ammoniumperjodat.

Die untersuchte Probe bestand aus pulverisierten Einkristallen verschiedener Zuchten (20,58 g).

Der zeitliche Verlauf der Erwärmung liess sich an verschiedenen Messreihen sehr gut reproduzieren. Die Zeit Δt , die zum Durchlaufen des Umwandlungsintervalls ΔT erforderlich war, zeigte Schwankungen innerhalb von 2% (6 Min. auf 5 Std.). Bei den Steigungsmassen $\frac{dT}{dt}$, betrug der maximale Fehler $\pm 2\%$.

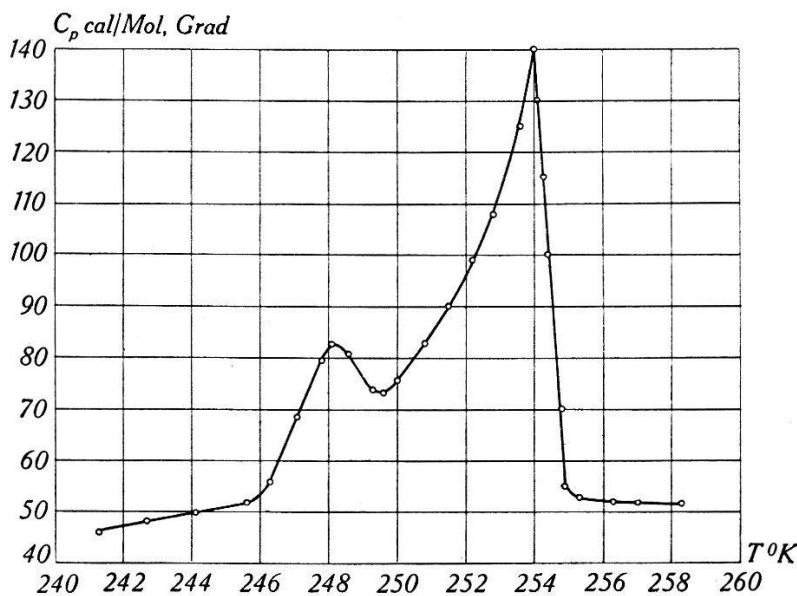


Fig. 16.

Temperaturverlauf der Molwärme von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Um das, durch ungenügende Wärmeleitung verursachte Nachhinken der Temperatur in der Substanz hinter der am Behälter

gemessenen zu eliminieren, wurden auch entsprechende Abkühlungskurven aufgenommen. Dabei war der Heizzylinder stets um 20° kälter als das Messgefäß.

Die aus Erwärmung und Abkühlung gewonnenen Molwärmen zeigten dann Übereinstimmung (auf $\pm 4\%$), wenn sie um je $0,7^{\circ}$ gegeneinander verschoben wurden. Um eine wirkliche thermische Hysterese kann es sich hier deshalb nicht handeln, weil sie im Temperaturverlauf der DK nicht auftritt.

In Fig. 16 ist der mittlere Verlauf der Molwärme von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ wiedergegeben.

Der anomale Wärmeverbrauch bei der Umwandlung beträgt nach Gl. (6) $\Delta Q = 350$ cal/Mol und die damit verbundene Entropieänderung $\Delta S = 1,40$ cal/Mol, Grad.

Silberperjodat.

Es wurde dasselbe Kristallpulver verwendet, das schon zur Herstellung der Pulverkondensatoren diente.

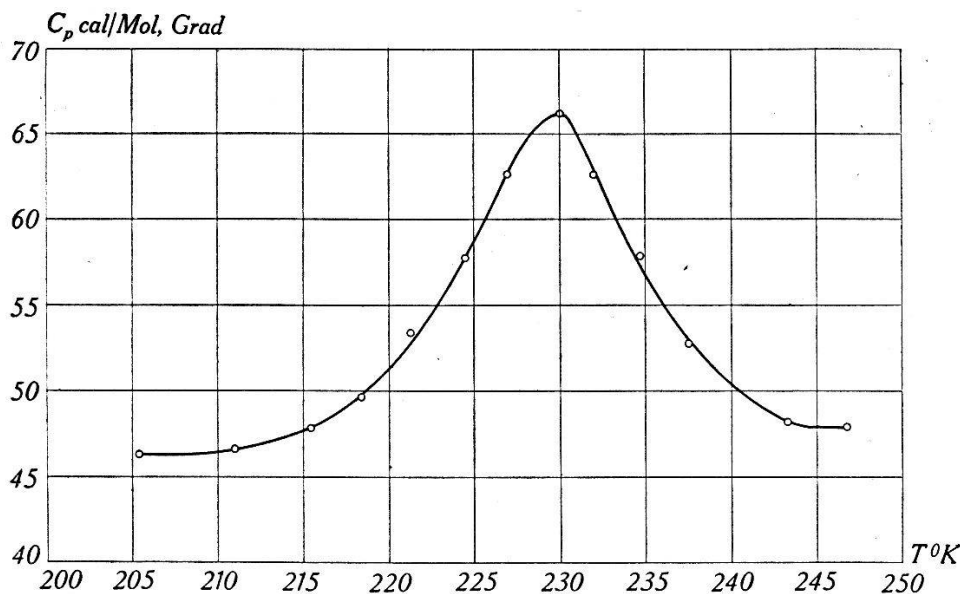


Fig. 17.

Temperaturverlauf der Molwärme von $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

Dem Molwärmeverlauf in Fig. 17 liegen nur Erwärmungskurven zugrunde, da die zeitliche Temperaturänderung hier kleiner war als beim Ammoniumsalz und die Umwandlung zudem viel flacher erfolgt als bei diesem.

Der anomale Wärmeverbrauch ergibt sich hier zu $\Delta Q = 240$ cal/Mol, die Entropieänderung zu $\Delta S = 0,96$ cal/Mol, Grad.

4. Röntgenographische Untersuchung der Umwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$.

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ -Kristalle (auch $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$) erleiden beim beliebig schnellen Durchlaufen des Umwandlungsgebietes keine Zerstörung. Grosse strukturelle Änderungen sind deshalb zum vornherein nicht zu erwarten. Piezoelektrizität ist auch bei tiefen Temperaturen nicht nachweisbar, das Gitter bleibt demnach zentrosymmetrisch (im Gegensatz zu NH_4Cl).

Als Strahlungsquelle für die Röntgenaufnahmen diene eine Haddingröhre mit Cu-Antikathode.

Lauediagramme, aufgenommen bei -28° und -12° , zeigten keine Symmetrieunterschiede. Die Durchstrahlung erfolgte in der Richtung der dreizähligen Drehspiegelachse an einem 0,2 mm dicken Plättchen, das auf eine abkühlbare Blende gekittet war.

An Debye-Scherrer-Aufnahmen untersuchten wir ferner die relative Gitterausdehnung im Umwandlungsintervall. Es wurde hiezu eine, von PANKOW³¹⁾ konstruierte Kamera verwendet, die in ein Alkohol- CO_2 -Gemisch von der gewünschten Temperatur eintauchte. Die Exposition erfolgte bei ruhendem Pulverstäbchen mit Cu- K_α -Strahlung. Die bei -35° und -15° aufgenommenen Diagramme liessen sich an Hand gewisser Einzelreflexe von grösseren Kriställchen sehr exakt vergleichen. Dabei konnten Verschiebungen nur bei grossen Glanzwinkeln δ festgestellt werden. So ergab sich z. B. für $\delta = 66^\circ$ $\Delta\delta = 0,1^\circ$. Für die relative Ausdehnung erhält man damit:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \delta}{\text{tg } \delta} = 8 \cdot 10^{-4}.$$

Der sich daraus ergebende, lineare thermische Ausdehnungskoeffizient von $\alpha = 4 \cdot 10^{-5}$ ist für einen Ionenkristall von durchaus normaler Grösse.

Eine Anomalie der Gitterausdehnung lässt sich auf diese Weise also nicht feststellen und ist deshalb sicher sehr klein. Im Gegensatz dazu findet man z. B. im NH_4Cl , das bei $-30,8^\circ$ eine Umwandlung erleidet (vgl. Fig. 2) im Intervall von $0,2^\circ$ eine Gitterausdehnung von $\frac{\Delta a}{a} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ³²⁾, d. h. einen doppelt so grossen Wert wie wir für $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ im Intervall von 20° fanden.

III. Diskussion.

Vergleich mit KH_2PO_4 und seinen Isomorphen.

Das dielektrische Verhalten der Perjodate erinnert den Erwartungen entsprechend, in mancher Hinsicht an dasjenige der vier KH_2PO_4 -Isomorphen (in der Folge als XH_2YO_4 bezeichnet mit $X = K, NH_4$ und $Y = P, As$).

Bei hohen Temperaturen besitzt $(NH_4)_2H_3JO_6$ wie XH_2YO_4 (vgl. Fig. 5) eine hohe, frequenz- und feldunabhängige Polarisierbarkeit, die mit steigender Temperatur langsam abnimmt.

Im XH_2YO_4 -Gitter liess sich dabei die Anisotropie der DK ($\epsilon_c < \epsilon_a$) durch eine Verschiebbarkeit der Protonen längs den O—O-Zentralen der H-Bindungen erklären. Auch die geringe Anisotropie ($\epsilon_c > \epsilon_a$ im $(NH_4)_2H_3JO_6$, wo die H-Bindungen gegen die Ebene \perp zu c einen Winkel von 34° bilden, ist auf Grund dieser Vorstellung verständlich.

Die Umwandlung in Ammoniumperjodat ist derjenigen von $NH_4H_2YO_4$ sehr ähnlich. In beiden Fällen äussert sie sich durch einen steilen Abfall der DK , während röntgenographisch keine Strukturänderung festgestellt werden kann. Einzig die Zerstörung, welche dabei die Kristalle von $NH_4H_2YO_4$ erleiden, tritt im $(NH_4)_2H_3JO_6$ nicht auf.

Bei der Umwandlung dieser Ammoniumsalze kann es sich nicht nur um einen Rotationsübergang des NH_4 -Ions handeln; dazu ist der dielektrische Effekt viel zu ausgeprägt (vgl. S. 4). Dieser lässt sich am plausibelsten durch das „Einfrieren“ der Protonenbeweglichkeit auf den H-Bindungen deuten. Dabei ist es durchaus möglich, dass die Ammoniumumwandlung gleichzeitig stattfindet und sich am Mechanismus beteiligt. Jedenfalls existiert weder in $(NH_4)_2H_3JO_6$ noch in $NH_4H_2PO_4$ zwischen 90° und 300° K eine weitere Anomalie der spezifischen Wärme, durch die sich ein NH_4 -Übergang ja äussern müsste.

Andererseits zeigt der flachere Abfall der DK in $Ag_2H_3JO_6$, dass das Einfrieren der Protonen auch selbständig erfolgen kann. Die hier auftretende Entropieänderung von $\Delta S = 0,96$ ist um 0,44 kleiner als beim NH_4 -Perjodat mit $\Delta S = 1,40$ cal/Mol, Grad. Ob diese Differenz von einem parallel laufenden NH_4 -Übergang im Ammoniumperjodat herrührt, lässt sich nicht beurteilen, da die Entropieänderung bei der Umwandlung anderer Ammoniumsalze³³⁾ sehr stark schwankt (NH_4F : $\Delta S = 0,06$, NH_4NO_3 : $\Delta S = 2,4$ cal/Mol, Grad).

Der Umwandlungsmechanismus.

Der zweistufige Verlauf der Umwandlung in Ammoniumperjodat lässt sich strukturell auf folgende Weise deuten:

Zwischen den O—H . . . O-Dipolen eines bestimmten Gitterbereiches besteht sicher eine Kopplung, die bewirkt, dass sich verschiedene H-Konfigurationen energetisch unterscheiden.

Im $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ können wir am Verhalten der DK drei derartige Energiezustände erkennen:

Bei tiefen Temperaturen ist in keiner kristallographischen Richtung eine hohe Polarisierbarkeit vorhanden. Andererseits ist hier sicher die Protonenanordnung minimaler Energie realisiert. Die Dipole müssen dabei also gegenseitig so orientiert sein, dass sich ihre Momente nach allen Richtungen schon innerhalb sehr kleiner Bereiche kompensieren.

Bei 246°K beginnt ein steiler Anstieg der $DK \epsilon_a$, während ϵ_c hier noch keine Abweichung vom normalen Verlauf zeigt. Die bei tiefen Temperaturen vorhandene Protonenanordnung kann also zunächst nur durch ein äusseres Feld nach a wesentlich beeinflusst werden. Das heisst wohl, dass die H-Konfiguration, welche eine Polarisierung nach a zur Folge hat, einem höhern Energiezustand entspricht, der bei dieser Temperatur angeregt wird.

Der dritten Energiestufe entspricht die Protonenausrichtung durch ein Feld nach c , wie der steile Anstieg von ϵ_c zwischen 252 und 254°K zeigt. Im selben Intervall nimmt auch ϵ_a nochmals stark zu, ein Hinweis darauf, dass die freie Beweglichkeit in der a -Achse mit einer solchen in der c -Richtung gekoppelt ist.

Die beiden Übergänge zwischen den drei Energiestufen sind, wie Fig. 16 zeigt, auch an den beiden gemessenen Maxima der Molwärme erkennbar.

Dass die Protonenausrichtung nach a energetisch günstiger ist als diejenige nach c , ergibt sich auch aus dem dielektrisch verschiedenen Verhalten der beiden Achsen oberhalb der Umwandlung (Fig. 12). Die $DK \epsilon_a$ verläuft hier steiler als ϵ_c , im Gegensatz zu den Seignette-Elektrika KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 , wo wir aus dem umgekehrten Verhalten auf eine energetische Bevorzugung der Polarisierung nach c schliessen konnten.

Die Umwandlung in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ ist, ganz ähnlich wie bei den Rotationsumwandlungen, mit einer Änderung des Ordnungszustandes verknüpft. Bei hohen Temperaturen sind ja mehr H-Konfigurationen erlaubt als bei tiefen, was einer grösseren Unordnung entspricht. Dass sich dabei der Übergang in einem relativ engen Temperaturintervall abspielt, könnte prinzipiell gleich begründet

werden, wie dies von SCHÄFER für die Rotationsumwandlungen geschah. Die O—H . . . O-Brücken liessen sich formal auch als gekoppelte Rotatoren mit nur zwei stabilen Einstellungen auffassen. Einen experimentellen Hinweis auf diese Analogie der beiden Umwandlungstypen bildet das in der Einleitung erwähnte dielektrische Verhalten vieler Dipolmolekulkristalle. So gleicht der Temperaturgang der *DK* bei HCl (Fig. 1) demjenigen von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ in der *c*-Richtung vollkommen. Tatsächlich sind es ja auch dort die verschiedenen Konfigurationen der H-Atome, die für die Umwandlung massgebend sind. Dabei könnten gewisse Übergänge anstatt durch Drehung der HCl-Moleküle auch durch Sprünge der H-Atome zwischen benachbarten Cl-Atomen stattfinden.

Andererseits sind die Vorstellungen, von denen wir ausgingen, um die Umwandlung in Ammoniumperjodat zu deuten, im wesentlichen auch dieselben, welche SLATER²⁰⁾ seiner Theorie über die Seignette-Elektrizität in KH_2PO_4 zugrunde legte. Der bedeutende Unterschied im Verhalten der beiden Stoffe ist nur dadurch bedingt, dass die Zuordnung der Energiestufen zu den verschiedenen H-Konfigurationen nicht dieselbe ist. So entspricht im KH_2PO_4 der tiefste Energiezustand, der sich am Curiepunkt einstellt, einer Protonenausrichtung nach *c*. Damit ist notwendig eine spontane, im Gegensatz zu $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ makroskopisch gerichtete Polarisation verbunden, die sich durch ein nach *c* wirkendes äusseres Feld nach $\pm c$ umklappen lässt. Wird dagegen ein Feld in der *a*-Richtung angelegt, so kann die Protonenanordnung infolge des starken innern Feldes überhaupt nicht beeinflusst werden, während dies oberhalb des Curiepunkts noch der Fall ist. Das Auftreten der spontanen Polarisation in KH_2PO_4 äussert sich deshalb für ein Feld nach *a* genau gleich wie das unpolarisierte Einfrieren der O—H . . . O-Dipole in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ für eine beliebige Feldrichtung; also einfach durch einen Abfall der *DK*. Der Vergleich von Fig. 6 und 12 zeigt diese Übereinstimmung sehr deutlich.

Die Umwandlung in den untersuchten Perjodaten, sowie diejenige von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, kann also im Prinzip durch denselben Mechanismus erklärt werden, wie das Auftreten der Seignette-Elektrizität in KH_2PO_4 und KH_2AsO_4 .

Das Verhalten anderer Kristalle mit H-Bindungen.

Abschliessend sei noch kurz die Frage diskutiert, wieso in vielen Festkörpern mit H-Bindungen weder eine hohe *DK* noch eine Umwandlung auftritt. Zu diesen Stoffen gehören die primären Phosphate NaH_2PO_4 und TiH_2PO_4 , die nicht isomorph sind zu

KH_2PO_4 , ferner Natriumbicarbonat NaHCO_3^* , Diaspor AlHO_2^* und Oxalsäuredihydrat $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}^*$. Alle diese Stoffe zeigen, wie wir durch *DK*-Messungen (* an Einkristallen) zwischen 90 und 320°K feststellen konnten eine geringe Polarisierbarkeit, die mit steigender Temperatur meist etwas zunimmt. In NaH_2PO_4 und TiH_2PO_4 ist die Existenz von H-Bindungen zum mindesten wahrscheinlich, während sie in NaHCO_3 ³⁴⁾, AlHO_2 ³⁵⁾ und $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ³⁶⁾ durch die Strukturanalysen bestätigt wurde. Der Gitterbau dieser Substanzen unterscheidet sich aber viel stärker von der KH_2PO_4 -Struktur als derjenige des Ammoniumperjodats.

Vorausgesetzt, dass die H-Bindungen hier ebenfalls zwei Potentialminima aufweisen, muss angenommen werden, dass eine Beeinflussung der Protonenanordnung durch ein äusseres Feld im untersuchten Temperaturgebiet energetisch ausgeschlossen ist. Dieser Zustand entspricht also grundsätzlich dem von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ weit unterhalb des Umwandlungsgebietes, wo die *DK* mit steigender Temperatur auch nur langsam zunimmt.

Das durchaus normale Verhalten der erwähnten Stoffe zeigt, dass die Anwesenheit von H-Bindungen für das Auftreten dielektrischer Anomalien nicht hinreichend ist. Vielmehr muss die jeweils vorliegende Struktur die Voraussetzung erfüllen, dass die, durch ein äusseres Feld angestrebte H-Konfiguration einen Energiezustand darstellt, der noch unterhalb der Beständigkeitsgrenze des betreffenden Gitters angeregt wird.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein grosses Interesse am Fortgang derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen, ebenso den Herren Pd. Dr. G. BUSCH und Dr. W. BANTLE für viele wertvolle Ratschläge. Dem Jubiläumsfonds E.T.H. danke ich für die Überlassung von Mitteln für Apparate.

Zürich, Physikalisches Institut der E.T.H.

Literaturverzeichnis.

- 1) A. EUCKEN, Lehrbuch der chem. Physik II, 82 (1943).
- 2) A. EUCKEN, W. GÜTTNER, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. Fachgr. II, 157 (1936).
- 3) A. EUCKEN, Z. f. El.-Chem. 45, 126 (1939).
- 4) L. PAULING, Phys. Rev. 36, 430 (1930).
- 5) K. SCHÄFER, Z. phys. Chem. B 44, 127 (1939).
- 6) C. P. SMYTH & C. S. HITCHCOCK, Jour. Am. Chem. Soc. 54, 4631 (1932).
- 7) M. R. LION, Ann. de Phys. 17, 324 (1942).
- 8) J. H. BRUCE, Trans. Farad. Soc. 35, 706 (1939).

- 9) P. DINICHERT, H.P.A. **17**, 401 (1944).
 - 10) R. JAEGER, Ann. der Physik **53**, 409 (1917).
 - 11) G. BUSCH, H.P.A. **11**, 269 (1938).
 - 12) W. BANTLE, H.P.A. **15**, 373 (1942).
 - 13) W. MUGGLI, Diplomarbeit E.T.H. (1938).
 - 14) J. A. ANDERSON, W. G. CADY, Rep. Nat. Res. Council (1918).
 - 15) J. Hablützel, H.P.A. **12**, 489 (1939).
 - 16) J. D. BERNAL & H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. **151**, 384 (1935).
 - 17) L. PAULING, "The nature of the chemical bond".
 - 18) M. L. HUGGINS, Jour. of phys. Chem. **40**, 723 (1936).
 - 19) G. BRIEGLEB, Z. phys. Chem. B **51**, 9 (1942).
 - 20) J. C. SLATER, Journ. of chem. Phys. **9**, 16 (1941).
 - 21) L. Helmholtz, Jour. Am. Chem. Soc. **59**, 2036 (1937).
 - 22) J. WEST, Z. Krist. **74**, 306 (1930).
 - 23) C. C. STEPHENSON, Jour. of chem. Phys. **9**, 379 (1941).
 - 24) C. F. RAMMELSBURG, Pogg. Ann. **134**, 381 (1868).
 - 25) L. ROSENHEIM & E. LOEWENTHAL, Koll. Z. **25**, 53 (1919).
 - 26) A. S. EAKLE, Z. Krist. **26**, 574 (1896).
 - 27) Vgl. GMELIN-KRAUT, Handb. der anorg. Ch. **5**, 121 (1914).
 - 28) H. H. WILLARD & R. R. RALSTON, Journ. Am. El.-Chem. Soc. **62**, 242 (1932).
 - 29) P. BAERTSCHI, H.P.A. **16**, 218 (1943).
 - 30) C. B. SAWYER & C. H. TOWER, Phys. Rev. **35**, 269 (1930).
 - 31) G. PANKOW, H.P.A. **9**, 87 (1936).
 - 32) P. DINICHERT, H.P.A. **15**, 462 (1942).
 - 33) F. SIMON, CL. V. SIMSON, M. RUHEMANN, Z. phys. Ch. A **129**, 339 (1927).
 - 34) W. H. ZACHARIASEN, Jour. of chem. Phys. **1**, 634 (1933)
 - 35) F. J. EWING, Jour. of chem. Phys. **3**, 203 (1935).
 - 36) W. H. ZACHARIASEN, Z. Krist. **89**, 442 (1934).
-