

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 41 (1968)
Heft: 6-7

Artikel: Über das antiferroelektrische Diammoniumorthoperjodat
Autor: Gränicher, H. / Kind, R. / Meier, W.M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113938>

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>

Nachbarn besorgen, vor. Dieser Zustand gibt das Spektrum Figur 1. Glühen und langsames Kühlen lässt nur eine Mangan-Konzentration auf Gitterplätzen zu, die der geringen Löslichkeit [5] bei Temperaturen unter 600°C entspricht, Zustand B: das Spektrum verschwindet. Glühen und Abschrecken ergibt (fast) soviel Gitterplatz-Mangan, wie es der höheren Löslichkeit [5] bei 800°C entspricht, Zustand C: die Intensität des Spektrums entspricht dieser im *Gleichgewicht löslichen* Mn-Konzentration. Das EPR-unwirksame Mangan befindet sich entweder auf Zwischengitterplatz oder ist ausgeschieden, vgl. [3] und [5].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für umfangreiche Mess-einrichtungen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. DE L. KRONIG und C. J. BOUKAMP, Physica 6, 290 (1939).
- [2] R. LACROIX, Helv. phys. Acta 30, 374 (1957).
- [3] H. J. GLÄSER, Dissertation TH Clausthal (1967).
- [4] G. D. WATKINS, Bull. Am. phys. Soc., Ser. II 2, 345 (1957).
- [5] H. J. GLÄSER und D. GEIST, Noch unveröffentlicht.
- [6] H. H. WOODBURY und G. W. LUDWIG, Phys. Rev. Lett. 5, 96 (1960).

Über das antiferroelektrische Diammoniumorthoperjodat

von **H. Gränicher, R. Kind, W. M. Meier und W. Petter**

Eidg. Technische Hochschule, Zürich

(10. V. 68)

Summary. The results of physicochemical, structural, dielectric and spin resonance investigations on $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ are reviewed. Below the phase transition which occurs at -20°C , the crystal shows superstructure lines on x-ray patterns and therefore is said to be antiferroelectric. However, this might not be appropriate in terms of a restrictive definition of antiferroelectricity. Undoubtedly there is an order-disorder transition of the hydrogen arrangement. The nuclear quadrupole interaction constant of iodine has been determined by crossrelaxation observed in the proton spin-lattice relaxation time.

1. Einleitung

Demnächst werden es 50 Jahre sein, seit VALASEK [1] in Seignettesalz-Kristallen Erscheinungen entdeckt hat, die man wegen ihrer Analogie zum Ferromagnetismus allgemein als Ferroelektrizität bezeichnet. In seiner Dissertation hat BUSCH [2] 1938 eine ganze Familie neuer, isomorph kristallisierender Ferroelektrika gefunden und untersucht. Es sind dies die primären Alkaliphosphate und -arsenate. Während KH_2PO_4 als Lehrbuchbeispiel eines ferroelektrischen Kristalls bekannt wurde, war der Charakter der Phasenumwandlung in Ammoniumphosphat und seine anomalen Eigenschaften lange nicht recht verständlich. Eine Wende trat ein, als 1951 KITTEL [3]

durch eine der Néelschen Theorie des Antiferromagnetismus analoge Betrachtung aufzeigte, welche Merkmale für *antiferroelektrische* Kristalle kennzeichnend sind. Unabhängig davon wurde gleichzeitig durch japanische Forscher [4] aufgrund eingehender dielektrischer Studien die Verbindung Bleizirkonat PbZrO_3 als antiferroelektrisch bezeichnet und kurz darauf konnte die Tieftemperaturphase von $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ als antiferroelektrisch erkannt [5] werden.

Die Strukturuntersuchung von HELMHOLZ [6] ergab für Diammoniumorthoperjodat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ eine dem KH_2PO_4 verwandte Struktur bezüglich der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den isolierten Koordinationspolyedern der Sauerstoffatome. STEPHENSON [7] hatte für dieses Salz und das isomorphe Disilberperjodat qualitativ Anomalien der spezifischen Wärme bei 254°K bzw. 226°K beobachtet und vermutet, es könne sich um ferroelektrische Umwandlungspunkte handeln. BAERTSCHI [8] hat darauf an der ETH grössere Einkristalle beider Salze gezüchtet und eingehend untersucht. Wie der Titel seiner Arbeit («Über eine Umwandlung höherer Art in Trihydrogen-Perjodat-Kristallen») verrät, war das Resultat enttäuschend: Anomalien der Dielektrizitätskonstanten (DK) und der spezifischen Wärme wurden zwar gefunden, eine spontane Polarisation und Piezoeffekt, oder mit andern Worten: Ferroelektrizität konnte indessen nicht nachgewiesen werden. Die obengenannten Pionierarbeiten über Antiferroelektrizität (1951–1952) gaben den Anstoss, in der Tieftemperaturphase von Ammoniumperjodat nach Röntgenüberstrukturlinien zu suchen. Diese für Antiferroelektrizität charakteristische Vervielfachung der Elementarzelle konnte von BUSCH, KÄNZIG und MEIER [9] auf Anhieb beobachtet werden.

In der Folge wurden am Physikalischen Institut der ETH noch eine Reihe weiterer Untersuchungen an Diammonium- und Disilberperjodatkristallen ausgeführt, über die bisher nur kurze Mitteilungen veröffentlicht worden sind. Es wird deshalb im folgenden versucht, die wichtigsten Ergebnisse chemisch-präparativer, struktureller, dielektrischer und Spinresonanz-Untersuchungen an Diammoniumorthoperjodat zusammenfassend darzustellen.

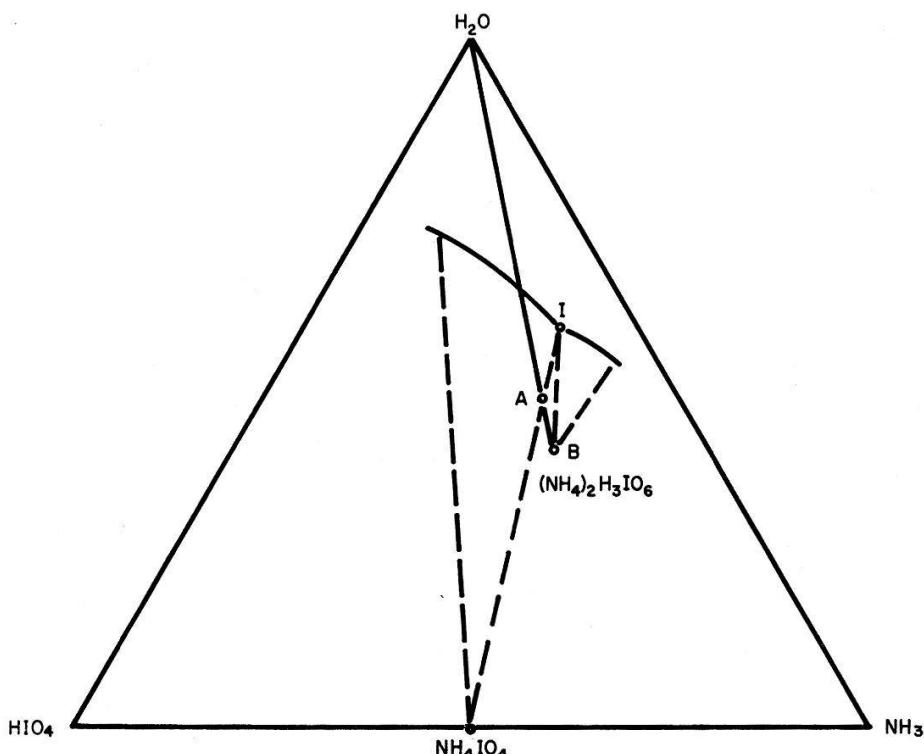
2. Chemische Grundlagen und Kristallzucht

Unter den chemisch wenig untersuchten Ammoniumsalzen der Perjodsäure sind lediglich das Ammoniummetaperjodat NH_4IO_4 und das Diammoniumorthoperjodat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bisher mit Sicherheit nachgewiesen worden [10, 11]. Das Diammoniumsalz wird in einfacher Weise durch Versetzen einer Lösung von käuflicher Perjodsäure mit einer überschüssigen Menge an Ammoniak erhalten, wobei sich das gewünschte Salz infolge seiner geringen Löslichkeit in stark ammoniakalischer Lösung abscheidet.

Die Löslichkeit des Diammoniumsalzes ist von BAERTSCHI [8] in Funktion des Ammoniaküberschusses der Lösung für verschiedene Temperaturen bestimmt worden. Durch den überschüssigen Ammoniak wird die Löslichkeit des Salzes stark herabgesetzt. Für die Kristallzucht ist nur das Gebiet mit möglichst geringem Ammoniaküberschuss von Bedeutung. Andererseits lassen verschiedene Beobachtungen, wie z. B. das leichte Verwittern der Kristalle, vermuten, dass das Diammoniumsalz inkongruent löslich ist, also ohne Ammoniaküberschuss gar nicht erhalten werden kann durch Kristallisation aus wässriger Lösung.

Zur Bestimmung des möglichen Kristallisationsbereiches wurde das System $\text{NH}_3\text{--HIO}_4\text{--H}_2\text{O}$ untersucht, wobei wir uns auf das Gebiet, in dem das Diammoniumsalz als Bodenkörper existiert, beschränkten. Zur Ermittlung dieses Gebietes wurden vorerst bei 25 °C für verschiedene Punkte des Systems $\text{NH}_3\text{--HIO}_4\text{--H}_2\text{O}$ Bodenkörperbestimmungen nach der Methode von SCHREINEMAKER [12] vorgenommen. Dazu wurden Ammoniak, Perjodsäure H_5IO_6 und Wasser zusammengegeben und die verschlossenen Proben während 4 Tagen im Thermostaten belassen. Die durch Analyse ermittelte Zusammensetzung der überstehenden Lösung ergab dann zusammen mit der Zusammensetzung des gesamten Systems eine Konode. Führt man dies für verschiedene Punkte des Systems durch, so ergeben die Konodenschnittpunkte die Zusammensetzung der auftretenden Bodenkörper. Die Untersuchungen zeigen, dass $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ tatsächlich inkongruent löslich ist. Die Verhältnisse sind zur Veranschaulichung in Figur 1 schematisch dargestellt.

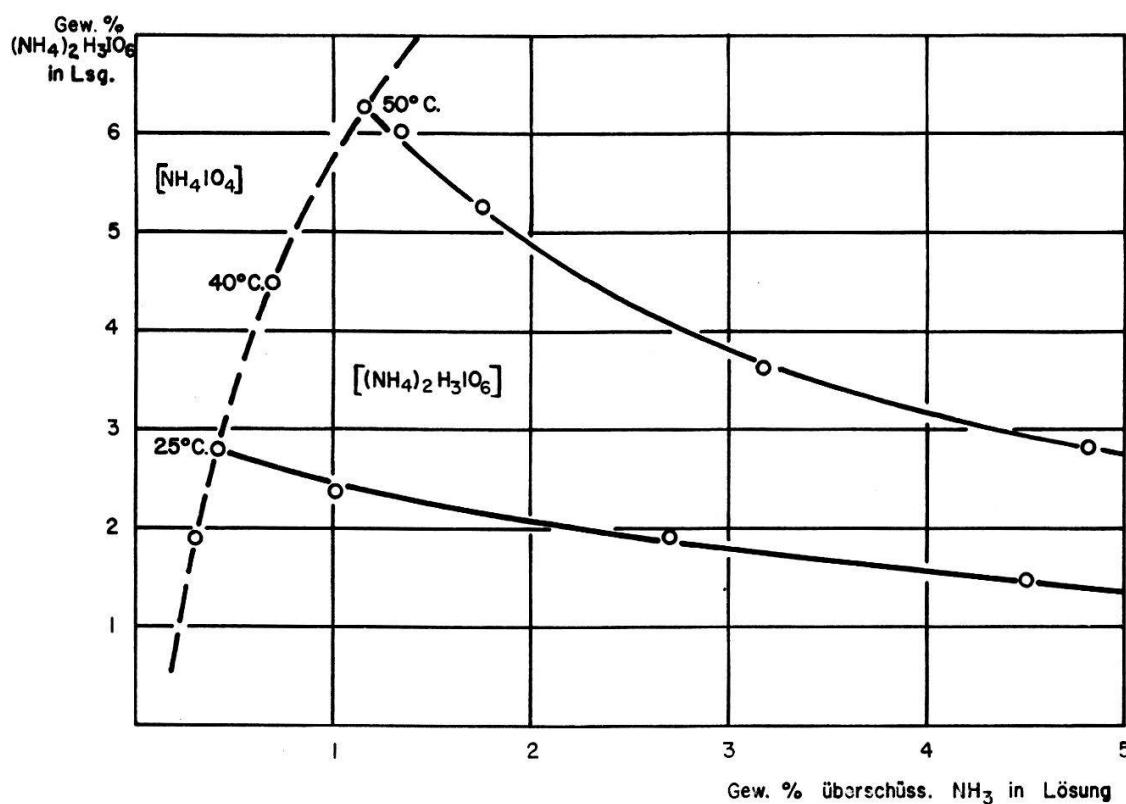
Aus einer Lösung, welche Ammoniak und Perjodsäure im Verhältnis des Diammoniumsalzes enthält, kristallisiert zunächst NH_4IO_4 . Erst bei einem bestimmten Ammoniaküberschuss, der durch den isothermen Invarianzpunkt I gegeben ist, kann das Diammoniumsalz erhalten werden. Der isotherme Invarianzpunkt lässt sich direkt bestimmen, indem man genügend Diammoniumsalz in Wasser gibt, so dass die Gesamtzusammensetzung einem Punkt zwischen A und B nach Figur 1 entspricht. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat, ergibt die Zusammensetzung der überstehenden Lösung den Invarianzpunkt. Der isotherme Invarianzpunkt wurde auf diese Weise für 25°, 40° und 50°C bestimmt. Die gut verschlossenen Proben wurden



Figur 1

Phasendiagramm für das System $\text{NH}_3\text{--HIO}_4\text{--H}_2\text{O}$.
Löslichkeitskurven und Invarianzpunkt I sind aus Gründen der Übersichtlichkeit schematisch angegeben.

jeweils während 48 Std. im Thermostaten dauernd geschüttelt und die Zusammensetzung der überstehenden Lösung hernach durch Analyse bestimmt, wozu eine jodometrische Bestimmung der Perjodsäure nach PARKINGTON und BAHL [13] und eine Bestimmung des Ammoniaks nach Kjeldahl durchgeführt wurde. Die Resultate sind in Figur 2 dargestellt. Der Invarianzpunkt verschiebt sich bei höheren Temperaturen als Folge der zunehmenden Hydrolyse nach grösseren Ammoniaküberschüssen. Im Diagramm sind ausserdem die für 25° und 50° neu bestimmten Löslichkeiten des Diammoniumsalzes in Funktion der Ammoniumkonzentration aufgetragen.



Figur 2

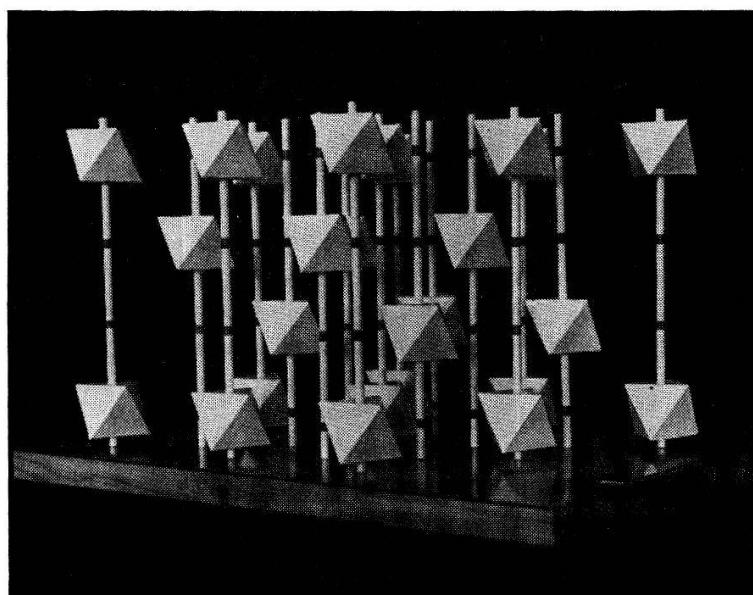
Löslichkeitsisothermen des Diammoniumsalzes bei 25° und 50°C (Bodenkörper).

BAERTSCHI [8] züchtete Kristalle von Diammoniumorthoperjodat durch isothermes Verdunsten des Lösungsmittels, wobei mit Wachstumszeiten von einigen Monaten gerechnet werden muss. Ammoniakverluste sind bei dieser Methode praktisch unvermeidlich, und damit besteht die Gefahr, dass der Invarianzpunkt unterschritten wird. Günstiger erscheint auf Grund der Phasenuntersuchungen die Kristallzucht durch kontrollierte Abkühlung gesättigter Lösungen unter Beachtung des Existenzbereiches des gewünschten Salzes. Die Zuchtversuche werden zweckmässigerweise in Gefässen aus Kunststoff durchgeführt, da Glas von Perjodsäure angegriffen wird. Kristalle mit Abmessungen bis zu 1,5 cm wurden erhalten aus einer bei 35°C gesättigten Lösung des Diammoniumsalzes in 1–2%igem Ammoniak [14]. Die Lösung war mit einer Schicht von Paraffinöl bedeckt und die Temperatur wurde unter ständigem Rühren um nicht mehr als 0,1°C pro Tag gesenkt. Die Hauptschwierigkeit bei der Kristallzucht von Diammoniumorthoperjodat wird verursacht durch die spontane Keimbildung, die schon bei sehr geringer Übersättigung einsetzt.

Die Ammoniakkonzentration der Lösung und die Temperatur bei der Kristallisation wirken sich merklich auf den Habitus der entstehenden Kristalle aus. Tiefe Temperaturen und kleine Ammoniakkonzentrationen begünstigen die Ausbildung der (0001)-Flächen der hexagonalen Kristalle, d. h. tafeligen Habitus. Das von verschiedenen Autoren [8, 15] beobachtete Verwittern der Kristalle ist, wie aus dem Phasendiagramm (Fig. 1 und 2) ersichtlich ist, auf Feuchtigkeit zurückzuführen. Im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt, sind die Kristalle längere Zeit haltbar. Da aber schon geringe Feuchtigkeitsmengen eine oberflächliche Zersetzung bewirken, ist die Aufbewahrung über konz. Ammoniak sicherer. Beim Stehen in feuchter Luft dagegen, zeigen die Kristalle schon nach einer Stunde deutliche Zeichen der Zersetzung.

3. Kristallstrukturelle Untersuchungen

Die Kristallstruktur von Diammoniumorthoperjodat wurde, wie erwähnt von HELMHOLZ [6] bestimmt. In einer hexagonalen Elementarzelle, deren Gitterkonstanten aus Oszillationsaufnahmen um [0001] zu $a = 6,88 \text{ \AA}$ und $c = 11,10 \text{ \AA}$ berechnet wurden, sind 3 Formeleinheiten $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ enthalten. Damit konnte die in älteren Arbeiten meist verwendete Formel $(\text{NH}_4)_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und die von EAKLE [16] vermutete Abspaltung von Kristallwasser bei der Zersetzung der Substanz an der Luft eindeutig widerlegt werden. Aus Laueaufnahmen // [0001] ergab sich die Lauesymmetrie $\bar{3}$ (C_{3i}). Es wurden nur integrale Auslöschungen, jene des Translationsgitters R , beobachtet. Von den damit möglichen 2 Raumgruppen, $R\bar{3}$ (C_3^4 – Nr. 146) und $R\bar{3}$ (C_{3i}^2 – Nr. 148), konnte die erste aus kristallographischen Gründen ausgeschlossen werden. Die Struktur besteht aus fast regulären, isolierten (IO_6) -Oktaedern, zwischen welche längs der c -Achse je zwei einander benachbarte NH_4 -Ionen eingelagert sind (vgl. Fig. 3). Zwischen je 2 Sauerstoffatomen einander benachbarter Oktaeder beträgt der kürzeste Abstand $2.60 \pm 0.05 \text{ \AA}$, was auf die Existenz von relativ starken Wasserstoffbrücken zwischen diesen Atomen schliessen lässt. Für deren Bildung stehen die

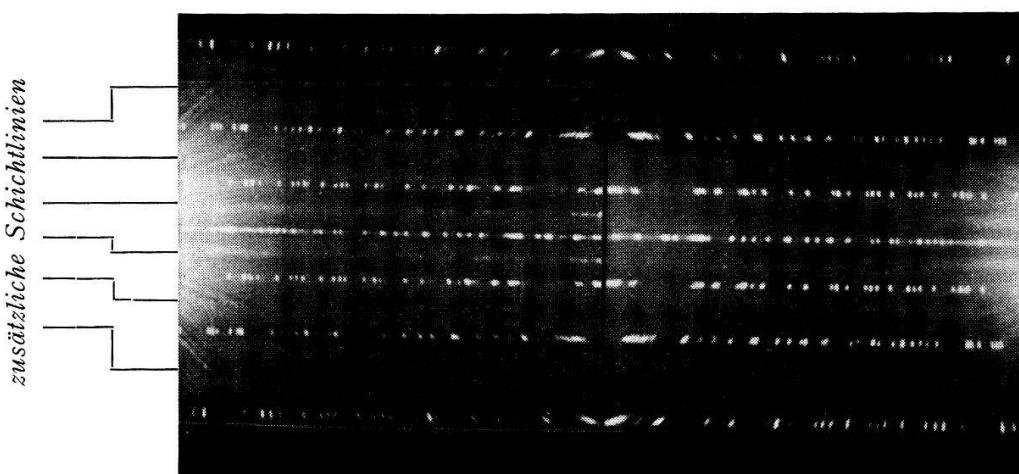


Figur 3

Modellansicht der Kristallstruktur von Diammoniumorthoperjodat nach [6]. Zwischen den Ecken der Sauerstoffoktaeder bestehen Hydrogenbindungen. Die Lagen der Zentren der NH_4 -Ionen sind durch dunkle Ringe bezeichnet.

3 «sauren» Wasserstoffatome pro Formeleinheit zur Verfügung, deren Lokalisierung röntgenographisch nicht möglich war.

Beim Übergang in die Tieftemperaturphase wurde in Drehkristallaufnahmen eine Verdoppelung der hexagonalen a -Achsen, nicht aber der c -Achse, festgestellt [17] (Fig. 4). Die in der Tieftemperaturphase zusätzlich auftretenden Überstrukturreflexe, die im Durchschnitt sehr schwach sind, scheinen wiederum die Auslöschungsregel für ein den neuen Gitterkonstanten entsprechendes rhomboedrisches Translationsgitter zu erfüllen. Wie bei den Phosphaten konnte der Umwandlungspunkt auch bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ durch Deuterieren zu höheren Temperaturen hin verschoben werden; für $(\text{ND}_4)_2\text{D}_3\text{IO}_6$ wurde er bei etwa -7°C gefunden (ABOAV et al. [18]). Dies entspricht einer Verschiebung um 15°C .



Figur 4

Drehkristall-Aufnahmen von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bei Drehung um die a -Achse. Rechts bei Zimmertemperatur, links in der antiferroelektrischen Phase (mit Überstruktur-Schichtlinien).

Bei dem strukturell eng verwandten $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ (FERRARI et al. [19]) wurde von BAERTSCHI [8] ebenfalls eine Phasenumwandlung beobachtet, welche von GRÄNICHER et al. [20] als Übergang in eine antiferroelektrische Phase unterhalb -46°C gedeutet werden konnte. Bei dieser Umwandlung verdoppelt sich jedoch ausser den hexagonalen a -Achsen auch die c -Achse, beides wiederum durch das Auftreten von schwachen Überstrukturreflexen in Drehkristallaufnahmen nachgewiesen. Aus Oszillationsaufnahmen um [0001] wurde die Laueklasse zu $\bar{3} m$ (D_{3d}) bestimmt. Zusammen mit dem Auslöschungsgesetz des rhomboedrischen Translationsgitters ergab sich daraus als mögliche Raumgruppe der Zimmertemperaturmodifikation $R\bar{3} m$ (D_{3d} – Nr. 166) [20]. Eine genauere Untersuchung des Verlaufs der Gitterkonstanten mit der Temperatur (HERLACH et al. [21]) zeigte, dass in der Tieftemperaturphase eine Symmetrierniedrigung von hexagonal nach höchstens monoklinpseudohexagonal eintritt, da der Winkel γ bei Erhaltung der Gleichheit der a -Achsen (nunmehr mit a und b bezeichnet) zwischen -30°C und -70°C zunehmend von 120° abweicht; zwischen -70°C und mindestens -185°C ist γ nahezu konstant, etwa $119^\circ 40'$. Durch Deuterierung konnte der Umwandlungspunkt hier sogar um ca. 40°C heraufgesetzt werden.

In Analogie zu $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ wurde auch die Raumgruppe von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ auf Grund von Oszillationsaufnahmen mit $R\bar{3} m$ angegeben [20]. Daraus folgende Schwierigkeiten in der Unterbringung der Wasserstoffbrücken führten neuerdings zu

einer Überprüfung der Raumgruppenfrage. Aus Weissenbergaufnahmen um [0001] von einem kleinen, kugelförmig geschliffenen Kristall ergibt sich die Lauesymmetrie eindeutig zu $\bar{3}$, so dass die von HELMHOLZ [6] angegebene Raumgruppe $R\bar{3}$ als richtig angesehen werden muss. Eine Bestätigung für das Vorhandensein und die ungefähre Länge der von Helmholtz vorgeschlagenen Wasserstoffbrücken lieferten auch Infrarotspektren, deren bei $2900 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ auftretendes Absorptionsmaximum der OH-Schwingung einem O–O-Abstand von etwa $2,67 \text{ \AA}$ entsprechen würde [22], was mit dem von Helmholtz angegebenen Wert befriedigend übereinstimmt. Ausser in der Raumgruppe der Hochtemperaturphase unterscheiden sich die beiden Salze auch in der Bildung von Zwillingsstrukturen in der Tieftemperaturphase. Polarisationsmikroskopisch konnten antiferroelektrische Domänen nur im Disilberorthoperjodat beobachtet werden.

Eine Neubestimmung der Gitterkonstanten von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bei Zimmertemperatur erfolgte über die möglichst genaue Vermessung aller Reflexe $h0l$ auf dem Äquator einer asymmetrischen Drehkristallaufnahme um [0110] mit einem Messuhrraßstab [23] zu $a = 6,928 \pm 0,002 \text{ \AA}$ und $c = 11,159 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Bei der Berechnung dieser Werte wurde versucht, den Einfluss der Absorption auf die Linienlage, welcher wegen des ungünstigen Kristallhabitus beträchtlich war, durch Anwendung der Korrekturfunktion von TAYLOR und SINCLAIR [24] möglichst auszuschalten. Eine auf gleiche Weise vorgenommene Messung der Gitterkonstanten bei etwa -45°C ergab $a = 13,842 \pm 0,005 \text{ \AA} = 2 \cdot 6,921 \text{ \AA}$ und $c = 11,157 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

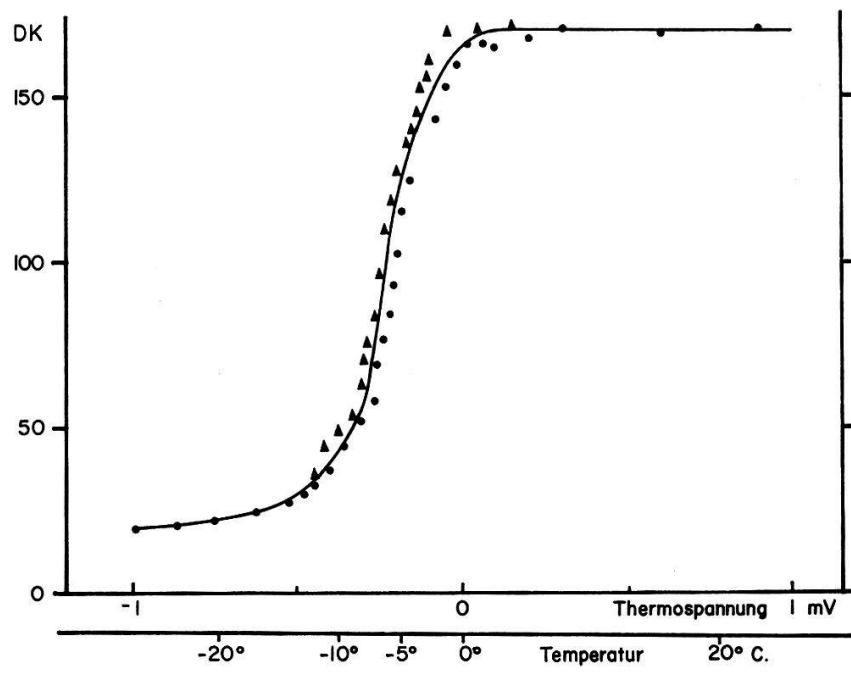
Die auf die Elementarzelle der Zimmertemperaturmodifikation bezogene relative Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur ist für die a -Achsen wesentlich grösser als für die c -Achse. Bei $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ war ein analoges Verhalten der Gitterkonstanten gefunden worden [21], jedoch konnte die dort sehr deutliche, durch die Symmetrierniedrigung beim Übergang in die Tieftemperaturphase bedingte Aufspaltung der Reflexe hkl bei $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ nicht beobachtet werden.

4. Dielektrische Untersuchungen und die Frage der Antiferroelektrizität

Die DK von $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ war von BAERTSCHI [8] bei Tonfrequenz in der a - und c -Richtung gemessen worden. Abgesehen von der Verschiebung der Umwandlungs temperatur wurde von ABOAV et al. [14, 18] für deuterierte Kristalle in der c -Richtung das gleiche Verhalten als Funktion der Temperatur (vgl. Fig. 5) gefunden. Die DK ϵ_a steigt mit sinkender Temperatur linear ganz schwach an und erreicht einen Wert von ca. 180 unmittelbar vor dem Einsatz der Umwandlung (254°K). Innerhalb eines Temperaturintervalls von 2°C fällt sie auf ca. 40 und sinkt allmählich bis auf etwa 12 bei Temperaturen der flüssigen Luft. Bei der DK in der a -Richtung ist der Anstieg in der Hochtemperaturphase steiler. Einem Abfall von 160 auf 85 in den ersten 2°C der Umwandlung folgt ein Plateau, das erst 4°C tiefer auf einen Wert knapp über ϵ_c abfällt. Dieses Plateau von ϵ_a spiegelt sich auch im Verlauf der spezifischen Wärme [7, 8] wieder. Nach einer ersten grossen Spitze von c_p bei 254°K folgt noch ein kleinerer Buckel mit einem Maximum bei 248°K . (Bei dieser Temperatur beginnt ϵ_a nach dem Plateau wieder abzufallen.)

Die Frequenzabhängigkeit der DK wurde von ABOAV [14] mit einem Q -Meter bis 50 MHz untersucht. Von etwa 10 MHz an setzt ein Abfall ein, der bei 50 MHz ca. 25%

erreicht. Irgendwelche Resonanzen, die auf piezoelektrische Anregung von Kristallschwingungen hätten schliessen lassen, wurden nicht beobachtet, was mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe $R\bar{3}$ im Einklang ist. Der Abfall der DK bereits bei Frequenzen von einigen 10^7 Hz ist im Vergleich zu Ferroelektrika und andern Antiferroelektrika ganz ungewöhnlich. DK-Messungen von SCHURTER und GRÄNICHER [25] mit 3-cm-Wellen ergaben in der Hochtemperaturphase einen Anstieg von ϵ_a mit sinkender Temperatur, der prozentual stärker ist als derjenige der statischen DK. Unter Annahme einer Relaxationsdispersion folgt daraus eine Abnahme der Relaxationszeit mit sinkender Temperatur. Diese Verschiebung der Dispersion ist derjenigen der Ferroelektrika (Cochran-Mode) gerade entgegengesetzt; man sollte aber vor allem das Verhalten in der c -Richtung kennen, in welcher die antiferroelektrische Polarisation vermutlich liegt. Im untersuchten Temperaturbereich ist die Dispersionsfrequenz jedenfalls kleiner als $8,8 \cdot 10^9$ Hz und eine Deutung für einen solch niedrigen Wert fehlt noch.



Figur 5

Temperaturabhängigkeit der DK von $(ND_4)_2D_3IO_6$ nach [14] und [18]; die DK-Werte sind absolut nur von beschränkter Genauigkeit.

Eine *Feldabhängigkeit* der DK konnte auch in Feldern bis zu 40 kV/cm nicht beobachtet werden [8]. Ferroelektrizität ist somit eindeutig ausgeschlossen. Hingegen erfüllt das Diammoniumperjodat alle notwendigen phänomenologischen Kriterien für *Antiferroelektrizität* [3].

- Phasenumwandlung mit DK-Abfall bei sinkender Temperatur und mit einer Anomalie der spezifischen Wärme;
- keine makroskopische spontane Polarisation;
- kein Piezoeffekt.

Diese Kriterien sind aber nicht hinreichend. Auch die Beobachtung des Auftretens einer Überstruktur ist strenggenommen kein hinreichendes Kriterium, falls man – in Analogie zu den entsprechenden magnetischen Phänomenen – in die Definition der

Antiferroelektrizität einschliesst, dass das Zustandekommen einer antiferroelektrischen Phase auf gleiche Ursachen wie die Ferroelektrizität zurückzuführen ist, d.h. wesentlich eine Folge einer starken elektrischen Wechselwirkung zwischen Atomen verschiedener Untergitter des Kristalls ist (vgl. dazu auch [26]). In Fällen, wo isomorph zur fraglichen Kristallart ferroelektrische Substanzen auftreten (z. B. $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) oder wo der gleiche Kristall entweder durch ein starkes elektrisches Feld oder eine geringe Dotierung selbst ferroelektrische Temperaturbereiche besitzt (z.B. PbZrO_3), kann aufgrund der obigen Kriterien zu Recht auf Antiferroelektrizität erkannt werden.

Der Fall $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ aber liegt insofern anders, als an keiner Verbindung dieses Strukturtyps bisher Ferroelektrizität beobachtet worden ist. Es ist aus den vorhandenen Beobachtungen deshalb nicht zu entscheiden, ob die Phasenumwandlung primär elektrisch begründet ist, oder anders ausgedrückt, ob die Phasenumwandlung als Instabilität gegenüber einem Gitterschwingungsmodus von starker Temperaturabhängigkeit aufzufassen ist (Cochran-Theorie).

Eine alternative Möglichkeit wäre eine reine Ordnung-Unordnungsumwandlung in der Wasserstoffkonfiguration, die zwar wegen des Verlusts von Symmetrieelementen eine Überzelle erfordert, bei der aber elektrische Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Frage, ob Diammoniumorthoperjodat im strengen Sinne als antiferroelektrisch bezeichnet werden kann, bleibt also zunächst noch offen bis eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist:

- Entdeckung von Ferroelektrizität in einer isomorphen Verbindung.
- Nachweis einer wesentlichen antiparallelen elektrischen Polarisation von Atomen bestimmter Untergitter:
 - a) durch Rechnung aufgrund einer Kenntnis der Atomlagen in der Tieftemperaturphase oder
 - b) durch Messung der Feldgradiententensoren und der Auslenkung ihrer Hauptachsen durch ein äusseres elektrisches Feld (siehe § 5.2), welches senkrecht zur spontanen Untergitter-Polarisation anzulegen ist.

Zweckmässigerweise werden die Vorgehen a) und b) in selbstkonsistenter Weise kombiniert.

5. Ergebnisse von Spinresonanzexperimenten

5.1. Protonenresonanzen

Nachdem aus makroskopischen Erscheinungen das Vorliegen eines antiferroelektrischen Zustandes nicht bewiesen werden kann, wie in Abschnitt 4 gezeigt worden ist, kommt neben Strukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen oder Neutronen den Spinresonanzuntersuchungen grosse Bedeutung zu. BLINC [27] und MILLER, BLINC et al. [28] haben Protonenresonanzen an polykristallinem Material als Funktion der Temperatur studiert. Aus dem zweiten Moment der Resonanzlinie konnte BLINC [27] folgern, dass für das Ammonium- wie auch für das Silberperjodat die Formel $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ bzw. $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ zutreffend ist, während die erwähnte ältere Formel nicht möglich ist. An den antiferroelektrischen Umwandlungspunkten treten kleine Linien-

verbreiterungen bei beiden Salzen auf. Unterhalb 170°K werden beim Ammoniumsalz zwei Linienkomponenten von stark verschiedener Breite beobachtet. Die breite Linie kann den Protonen der «eingefrorenen» Ammoniumionen zugeschrieben werden. Die in beiden Salzen auftretende schmale Linie mit einer kleinen Verbreiterung am Umwandlungspunkt ist dem «sauren» Wasserstoff zuzuschreiben.

Auch in der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 konnte die antiferroelektrische Umwandlung durch eine Diskontinuität und Hysterese beobachtet werden [28]. Während oberhalb 120°K die Protonenrelaxation durch die Bewegung der Ammoniumionen bestimmt ist, wird sie unterhalb dieser Temperatur durch einen Relaxationsmechanismus bedingt, der auch im Silbersalz unterhalb 170°K ausschlaggebend ist. Unsere neuern Untersuchungen zeigen aber, dass Messungen an Pulvern für eine stichhaltige Deutung nicht genügen können.

5.2. Kernquadrupolwechselwirkung des Jods

Bei bekanntem Quadrupolmoment des untersuchten Kerns lassen sich aus Kernquadrupolresonanz-Untersuchungen (NQR) die Grösse und Symmetrie des Feldgradiententensors am Ort der Kerne bestimmen. Beide Elemente ändern erfahrungsgemäss an Umwandlungspunkten sehr stark. Mit einem zusätzlich angelegten Feld sollte es prinzipiell möglich sein, die antiparallel orientierten Untergitter nachzuweisen und damit die Antiferroelektrizität zu beweisen. Die Möglichkeit, die Quadrupolwechselwirkung von Deuterium und Stickstoff 14 zu untersuchen, scheint bisher nicht ausgenützt worden zu sein. Hingegen versuchten wir die Bestimmung der Quadrupolwechselwirkung des Jods. Es kommt in der Natur als reines Isotop 127 mit Spin 5/2 und mit einem grossen Quadrupolmoment vor. Nach HELMHOLZ [6] besitzt Jod im Innern der Sauerstoffoktaeder bei Raumtemperatur die Punktsymmetrie $\bar{3}$ und sollte somit einen axialsymmetrischen Feldgradiententensor aufweisen.

Trotz vielfältiger Versuche konnte kein NQR-Übergang nachgewiesen werden. Auch das im allgemeinen starke Signal des $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ -Übergangs in der magnetischen Kernresonanz war nicht zu finden, was auf sehr starke Schwankungen des Feldgradienten schliessen lässt.

Um einen Hinweis auf die Grösse der Quadrupolwechselwirkung zu erhalten, wurden Messungen mit dem Mössbauereffekt ausgeführt. Das von VETSCH (ETH) hergestellte Ammoniumperjodat mit dem radioaktiven Jod-Isotop 129 wurde von DEBRUNNER und GARRELL an der University of Illinois untersucht. Sie beobachteten bei $-35^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ eine Mössbauerlinie von beinahe der natürlichen Breite. Dies bedeutet, dass entweder der Feldgradient verschwindet oder dass er sich innerhalb der Lebensdauer von 25 ns praktisch zu Null ausmittelt. Die erste Deutung ist aber mit dem Fehlen des $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ -Übergangs in NMR-Versuch nicht vereinbar. Das bei Stickstofftemperatur erhaltene Mössbauerspektrum konnte nur ganz roh analysiert werden, wobei sich umgerechnet auf Jod 127, eine Frequenzkonstante $e^2 q Q/h$ von $140 \pm 20 \text{ MHz}$ ergab. Ganz eindeutig war aber der Befund, dass Ammoniumperjodat mit $(-0,305 \pm 0,01) \text{ cm/sec}$ die grösste negative Isomerieverschiebung aufweist, die je an Jodverbindungen gemessen wurde [29]. Dies entspricht einer geringeren 5-s-Elektronendichte am Orte der Jodkerne im Vergleich zu andern Verbindungen. Die umgebenden Sauerstoffatome ziehen offenbar infolge ihres stark elektronegativen Charakters in kovalenter Bindung die Elektronendichte des Jods zu sich.

5.3. Crossrelaxation

Man versteht darunter die Energieübertragung zwischen zwei Spinsystemen. Im vorliegenden Fall misst man die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Protonen eines Ammoniumperjodat-Einkristalls. Bei Drehung des Kristalls gegenüber dem äussern, konstanten Magnetfeld stellt man bei bestimmten Orientierungen eine Verkürzung der Relaxationszeit bis um einen Faktor 10 fest. Dies tritt auf, wenn die Protonen ihre Energie an einen andern Resonanzübergang abgeben können. Da das Jod ein Quadrupolmoment besitzt, sind seine Energiezustände sowohl durch Anteile der Zeeman- als auch der Quadrupol-Wechselwirkungsenergie bestimmt und damit abhängig vom Winkel zwischen dem Magnetfeld H_0 und dem Feldgradienten eq . Diese Methode ist grundsätzlich in der theoretischen Arbeit von BLOEMBERGEN et al. [30] bereits enthalten, die ersten Anwendungen auf ferro- und antiferroelektrische Kristalle geschah durch UEHLING [31].

BLINC hatte die Anregung gemacht, Proton-Jod-Crossrelaxations-Experimente zu versuchen, und gab uns Gelegenheit zu ersten Versuchen in seinem Institut. Die Messungen mit einem Impulsspektrometer bei 9, 15,3 und 23 MHz ergaben unterhalb 120 °K (vgl. § 5.1) praktisch temperaturunabhängige Crossrelaxationsspektren, die aber so komplex waren, dass weitere Messungen bei andern Frequenzen nötig sind. Solche Bestimmungen wurden nun an der ETH mit einem Signal-Decay-Spektrometer [32] aufgenommen. Es gelingt mit diesem Instrument, dank der unterschiedlichen Linienbreite die Relaxationszeiten der Ammonium- und der «sauren» Wasserstoffatome getrennt zu untersuchen.

Mit der Überstruktur in der a -Richtung der antiferroelektrischen Phase ist es verträglich, dass bei tiefen Temperaturen Jod auf vier nichtäquivalenten Punktlagen auftritt. Die Winkel, unter denen Proton-Jod-Crossrelaxation zustande kommt, wurden durch numerisches Diagonalisieren der Energiematrix [33] als Funktion von $R = 4 \mu H_0/e^2 q Q$ berechnet.

Die vorläufigen, ersten Auswertungen geben bei 94 °K die folgenden zwei Quadrupolkopplungskonstanten: $e^2 p Q/h = 93.2 \pm 0.1$ MHz (mit $\eta = 0$ und z parallel c) und $e^2 q Q/h = 133 \pm 10$ MHz (mit $\eta \neq 0$ und z nicht parallel c). Weitere Messungen sind im Gange.

6. Schlussfolgerungen

Unsere Kenntnisse über Diammoniumorthoperjodat sind sicher noch sehr lückenhaft und viele Möglichkeiten von aussichtsreichen Experimenten sind noch nicht ausgeschöpft worden. Von grossem Interesse wäre eine Verfeinerung der Strukturbestimmung der Hochtemperaturphase, wie sie mit den heutigen Hilfsmitteln möglich ist. Dann sollte mit einer Strukturbestimmung bei tiefen Temperaturen gezeigt werden, welche Atomsorten sich gegenüber der Hochtemperaturphase verschieben. Die Fortsetzung der Spinresonanzexperimente verspricht Informationen über Punktsymmetrien und Feldgradienten, welche ihrerseits bei einer Berechnung der innern Felder aufgrund der Strukturdaten richtig herauskommen sollten. Die Grösse der Entropieänderung am Umwandlungspunkt, die Verschiebung der Umwandlungs-temperatur beim Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium und die bisherigen Spinresonanzergebnisse sind eine starke Evidenz, dass Ammonium- und Silberperjodat als Antiferroelektrika mit einer Ordnungs-Unordnungsumwandlung des Wasserstoffs zu

bezeichnen sind. KÄNZIG [34] hat für die antiferroelektrischen Phasen bezüglich der Wasserstoffatome geordnete Konfigurationen vorgeschlagen, die mit den beobachteten Überstrukturen der Elementarzellen verträglich sind. Experimentell sind diese Vorschläge aber noch nicht bestätigt. Die Analogie zum ferroelektrischen KH_2PO_4 und zum antiferroelektrischen $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dürfte nach unsren bisherigen Kenntnissen sehr stark sein.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen denen herzlich zu danken, die zum Gelingen dieser Untersuchungen beigetragen haben: D. ABOAV, W. HUBER und H. VETSCH für die Herstellung von Ausgangsmaterialien und die Kristallzucht; Prof. P. DEBRUNNER und M. GARRELL für die Mössbauer-Messungen; Prof. R. BLINC und G. LAHAINAR für ihre Gastfreundschaft und Hilfe bei den ersten Crossrelaxationsexperimenten und K. LENDI für seine Mitarbeit bei der Berechnung der Energiedifferenzen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. VALASEK, Phys. Rev. 17, 475 (1921).
- [2] G. BUSCH und P. SCHERRER, Naturwiss. 23, 737 (1935); Helv. phys. Acta 11, 269 (1938).
- [3] C. KITTEL, Phys. Rev. 82, 729 (1951).
- [4] E. SAWAGUCHI, GEN SHIRANE und Y. TAKAGI, J. Phys. Soc. Japan 6, 333 (1951); Phys. Rev. 84, 476 (1951).
- [5] T. NAGAMIYA, Progr. Theor. Phys. Japan 7, 275 (1952).
- [6] L. HELMHOLZ, J. Am. chem. Soc. 59, 2036 (1937).
- [7] C. C. STEPHENSON, J. chem. Phys. 9, 379 (1941).
- [8] P. BAERTSCHI, Helv. phys. Acta 18, 267 (1945).
- [9] G. BUSCH, W. KÄNZIG und W. M. MEIER, Helv. phys. Acta 26, 385 (1953).
- [10] C. F. RAMMELSBERG, Pogg. Ann. 134, 381 (1868).
- [11] A. ROSENHEIM und R. LOEWENTHAL, Koll. Z. 25, 53 (1919).
- [12] Cf. J. E. RICCI, *The Phase Rule and Heterogeneous Equilibrium* (1951).
- [13] J. R. PARKINGTON und R. K. BAHL, J. chem. Soc. 1934, 1086 (1934).
- [14] D. A. ABOAV, *Schlussbericht über Perjodate*, ETH 1957 (unveröffentlicht).
- [15] C. C. STEPHENSON und H. E. ADAMS, J. Am. chem. Soc. 66, 1412 (1944).
- [16] A. A. EAKLE, Z. Krist. 26, 558 (1896).
- [17] W. M. MEIER, Diplomarbeit ETH (1954).
- [18] D. ABOAV, H. GRÄNICHER und W. PETTER, Helv. phys. Acta 28, 299 (1955).
- [19] A. FERRARI, R. CURTI und L. CAVALCA, Gazz. chim. Ital. 74, 43 (1944).
- [20] H. GRÄNICHER, W. M. MEIER und W. PETTER, Helv. phys. Acta 27, 216 (1954).
- [21] F. HERLACH, D. ABOAV, H. GRÄNICHER und W. PETTER, Helv. phys. Acta 30, 252 (1957).
- [22] E. R. LIPPINCOTT und R. SCHROEDER, J. chem. Phys. 23, 1099 (1955).
- [23] C. HOFFFROGGE und H. WEYERER, Z. angew. Phys. 6, 419 (1954).
- [24] A. TAYLOR und H. B. SINCLAIR, Proc. Phys. Soc. 57, 126 (1945).
- [25] H. GRÄNICHER, W. SCHURTER, Z. angew. Math. Phys. 8, 382 (1957).
- [26] H. GRÄNICHER, Nuovo Cim. Suppl. 6, 1220 (1957).
- [27] R. BLINC, J. chem. Phys. 31, 849 (1959).
- [28] S. R. MILLER, R. BLINC, M. BRENMAN, J. S. WAUGH, Phys. Rev. 126, 528 (1962).
- [29] D. W. HAFEMEISTER, G. DE PASQUALI, H. DE WAARD, Phys. Rev. 135, B1089 (1964).
- [30] N. BLOEMBERGEN, S. SHAPIRO, P. S. PERSHAN, J. O. ARTMAN, Phys. Rev. 114, 445 (1959).
- [31] JON F. SOEST, EDWIN A. UEHLING Bull. Amer. Phys. Soc. 12 [3], 290 (1967); WENDLAND BEEZHOULD, E. A. UEHLING loc. cit. [6], 901 (1967).
- [32] S. LINDER, J. chem. Phys. 26, 900 (1957).
- [33] M. H. COHEN, Phys. Rev. 96, 1278 (1954).
- [34] W. KÄNZIG, *Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, Solid St. Phys. 4 (Academic Press 1957).