

# Zur Struktur von KO2 in der Phase IV

Autor(en): **Ziegler, M. / Meister, H.R. / Känzig, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **48 (1975)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114685>

## **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.

## Zur Struktur von $\text{KO}_2$ in der Phase IV

von M. Ziegler, H. R. Meister und W. Känzig

Laboratorium für Festkörperphysik, Eidgenössische Technische Hochschule 8049 Zürich

*Abstract.* By means of x-ray diffraction by single crystals we studied the structure of phase IV ( $12 \text{ K} < T < 196 \text{ K}$ ) of  $\text{KO}_2$ .

At room temperature the average structure of  $\text{KO}_2$  is known to be the  $\text{CaC}_2$  structure. In this phase the  $\text{O}_2^-$  molecules undergo a hindered precession about the tetragonal axis.

With decreasing temperature the hindered rotation gradually freezes in via an intermediate phase with an incommensurate correlation and at 196 K the  $\text{O}_2^-$  molecules order in such a way that the original tetragonal unit cell is sheared and doubled to become monoclinic.

It was possible to separate the reflections due to the different domains and thus to determine the structure.

### 1. Einleitung

Kaliumhyperoxid durchläuft im Temperaturintervall 4,2–400 K mehrere kristallographische und magnetische Phasenumwandlungen, bei denen die Reorientierung der  $\text{O}_2^-$ -Molekül-Ionen eine wesentliche Rolle spielt. Die bekannten Strukturdaten aus Pulveruntersuchungen sind unvollständig und beschreiben nur mittlere Strukturen.

Wir führten unsere Messungen an Einkristallen durch, um die verschiedenen Phasenumwandlungen besser verfolgen zu können.

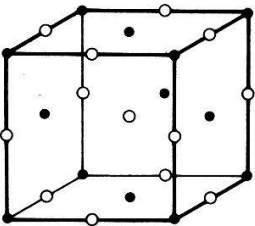
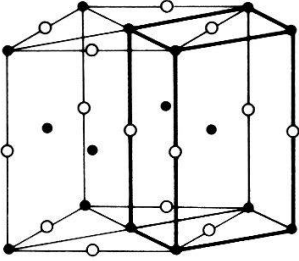
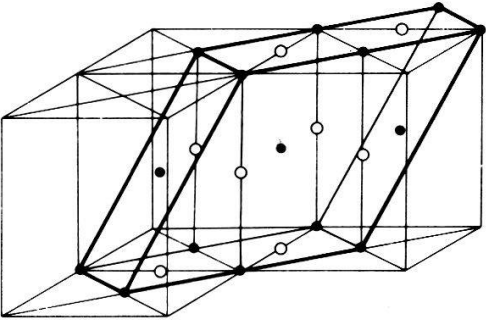
Figur 1 gibt einen Ueberblick über die verschiedenen Phasen, die gleich numeriert wurden wie in der Arbeit über die kalorischen und magnetischen Eigenschaften der Alkalihyperoxide [1].

*Phase I:* Die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle rotieren bzw. reorientieren auf eine solche Weise, dass die *mittlere Struktur* der NaCl-Struktur entspricht.

Die Differential-Thermogravimetrie ergab, dass  $\text{KO}_2$  in dieser Phase sich unter Abgabe von Sauerstoff langsam zum Peroxid zersetzt. Aus diesem Grunde wurde diese Phase noch nicht genauer untersucht.

*Phase II:* Die *mittlere Struktur* entspricht einer Ausrichtung der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle längs [001], d.h. der  $\text{CaC}_2$ -Struktur. Da das  $\text{O}_2^-$ -Molekül aber ein Jahn-Teller-Ion ist, wird es nicht eine Punktlage mit der Symmetrie  $D_{4h}$  belegen. Auf diese Tatsache hat schon Halverson [10] hingewiesen. Unsere Röntgenuntersuchungen an Einkristallen bestätigen die Aussage, dass die Molekülachse nicht auf der tetragonalen Achse liegen kann. In dieser Phase beobachten wir diffuse Reflexe, die auf eine Korrelation der Auslenkung und der Orientierung der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle schliessen lassen.

*Phase III:* In dieser Phase kondensieren die diffusen Reflexe zu scharfen Satellitenreflexen, die die reziproke Zelle in einem irrationalen Verhältnis teilen. Die mittlere

Phase	Temperatur	Strukturdaten	Einheitszellen (schematisch) ○Anion O <sub>2</sub> <sup>-</sup> / ●Kation K <sup>+</sup>	Ref.
I	395K-	"NaCl-Struktur" $a=6.09\pm 0.01 \text{ \AA}$		2   3
II	231K-395K	"CaC <sub>2</sub> -Struktur" I4/mmm (F4/mmm) $a=4.034\pm 0.005 \text{ \AA}$ ( $5.704\pm 0.005 \text{ \AA}$ ) $c=6.699\pm 0.005 \text{ \AA}$ ( $6.699\pm 0.005 \text{ \AA}$ ) $d_{O-O}=1.28 \text{ \AA}$		4   5   6   7
III	196K-231K	inkommensurable Überstruktur		8
IV	12.1K-196.6K	C 2/c $a=7.880\pm 0.005 \text{ \AA}$ $b=4.036\pm 0.005 \text{ \AA}$ $c=7.968\pm 0.005 \text{ \AA}$ $\beta=122.85\pm 0.05^\circ$		vorlie- gende Arbeit
V	7.1K- 12.1 K 10.6K			in Bear- beitung
VI	-7.1K	Strukturvorschlag für antiferromagnetische Ordnung		9  in Bear- beitung

Figur 1  
Uebersicht über die verschiedenen Phasen von KO<sub>2</sub>.

Struktur ist immer noch tetragonal. Ueber diese Phase soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

*Phase IV:* Durch eine Reorientierung der O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Moleküle wird die Einheitszelle monoklin, und die Korrelation zwischen den O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekülen ist so, dass eine rationale Ueberstruktur entsteht. Der Kristall verzwillingt.

## 2. Proben und Messungen

Kleine Einkristalle von KO<sub>2</sub> wurden gezüchtet durch Rekrystallisation von Hyperoxidpulver im flüssigen Ammoniak. Ihr Habitus war meistens quaderförmig mit den typischen Kantenlängen  $0,1 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}$ . Die kürzeste Kante entspricht der tetragonalen Achse  $c_t$ , die längeren Kanten den  $a$ -Achsen der in Fig. 1 skizzierten NaCl-Zelle.

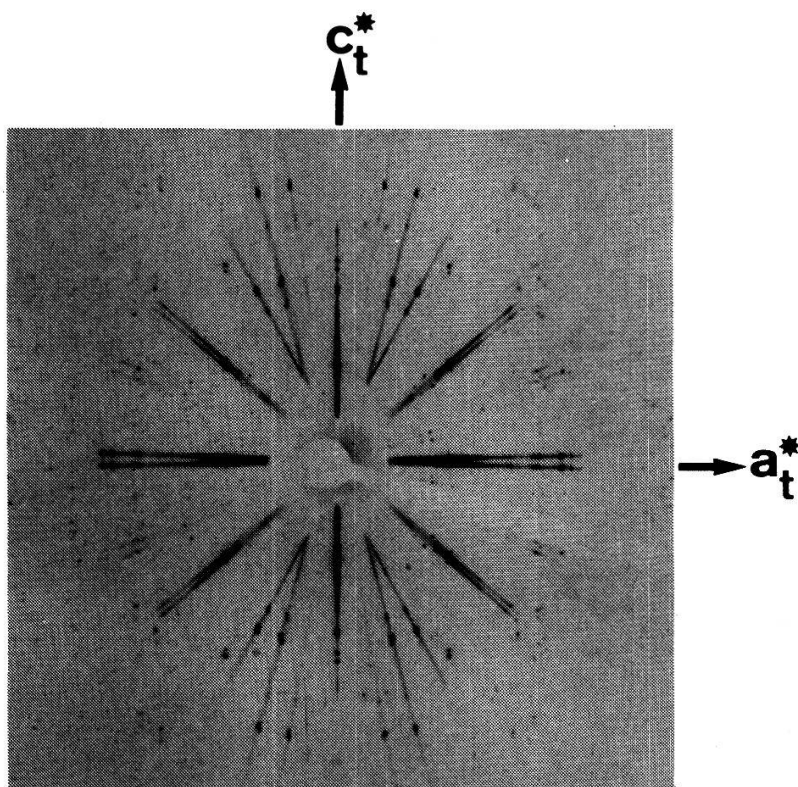
Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die stark hygroskopischen Kristalle in getrockneter He-Atmosphäre in Markröhrchen von 0,3 mm Durchmesser

eingeschlossen. Durch die Form der Kapillarröhrchen wurden die Kristalle meistens so vororientiert, dass die tetragonale Achse  $c_t$  senkrecht zur Röhrchenachse lag. Mit diesen Proben wurden auf einer Tieftemperatur-Buerger-Präzessions-Kamera die Ebenen  $a_t^* a_t^*$  und  $a_t^* c_t^*$  des reziproken, raumzentrierten Gitters, das der NaCl-Zelle entspricht, aufgenommen.

### 3. Verzwillingung

Die Orientierungsaufnahmen Fig. 2, 3 zeigen deutlich folgende Merkmale:

Zu Fig. 2: Die  $a_t^*$ -Achsen sind in der Ebene  $a_t^* c_t^*$  aufgespalten um den Winkel  $\omega = 3,0^\circ$ . Die  $c_t^*$ -Achse ist *nicht* aufgespalten.



Figur 2

Präzessions-Orientierungsaufnahme. Primärstrahl senkrecht zur Ebene  $a_t c_t$ . Verwendete Strahlung: Mo 40 kV.

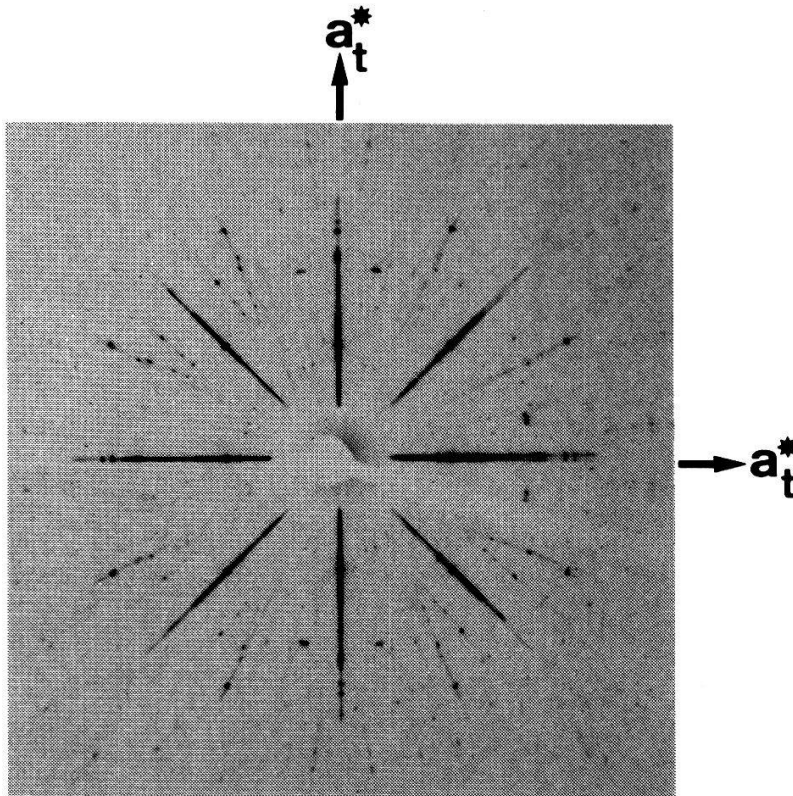
Zu Fig. 3: Die  $a_t^*$ -Achsen sind um  $\Delta\xi$  verlängert verglichen mit den Zimmertemperatur-Aufnahmen.

Die Achsenverlängerung  $\Delta\xi$  rührt von der Achsenaufspaltung  $\omega$  her. Die Beziehung zwischen  $\Delta\xi$  und  $\omega$  ist nach Fig. 4.

$$\Delta\xi = \frac{\sin \omega}{\cos(\omega + \mu)} \cdot F \cdot \lambda.$$

Die oben diskutierten Aufspaltungen der ursprünglichen tetragonalen Achsen  $a_{1t}^*$  und  $a_{2t}^*$  sind in Fig. 5 dargestellt.

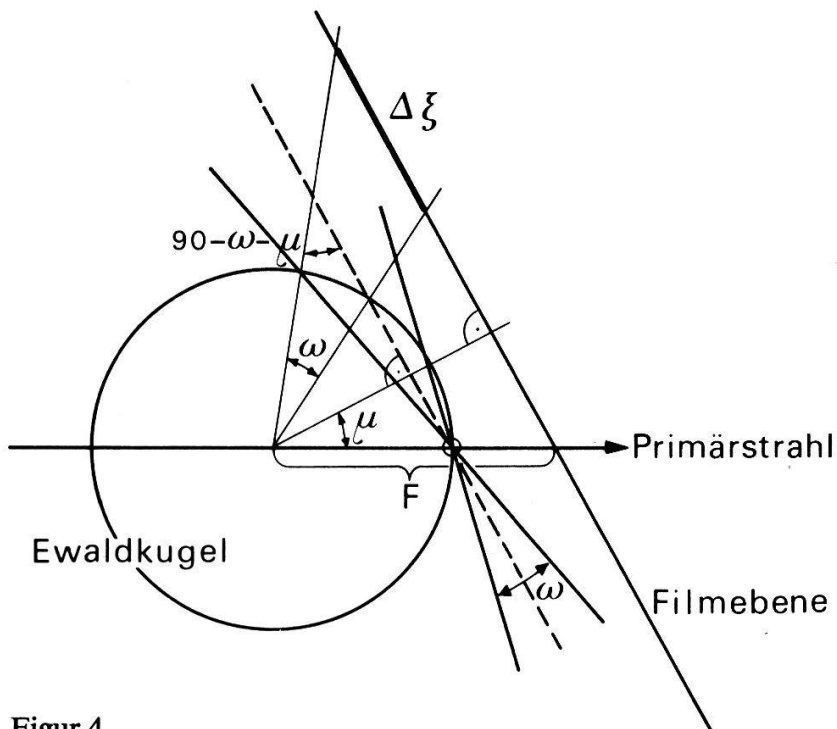
Durch die Scherung der Ebenen vom Typ  $\{110\}$  der 'NaCl-Zelle' (bzw. Ebenen vom



Figur 3

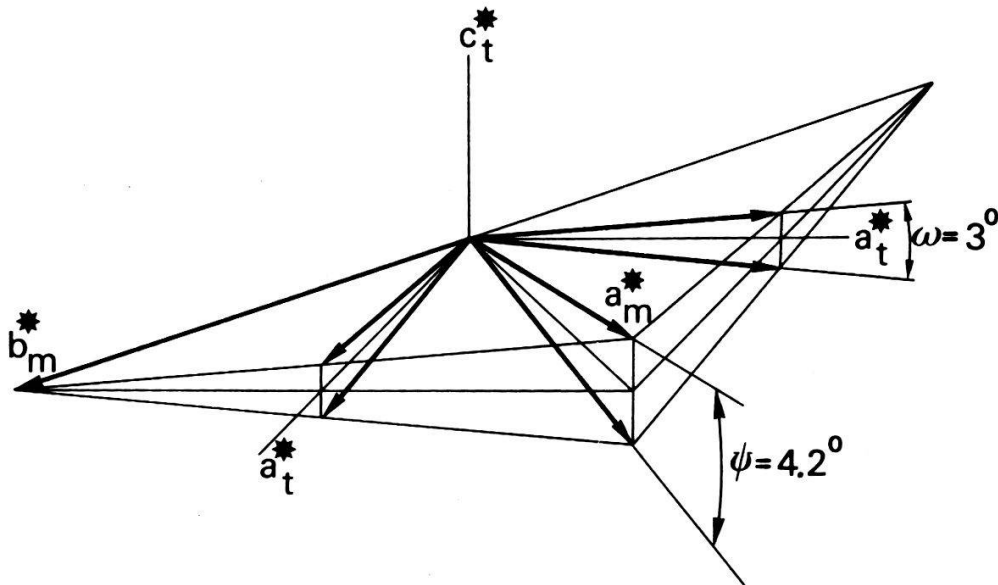
Präzessions-Orientierungsaufnahme. Primärstrahl senkrecht zur Ebene  $a_t a_t$ . Verwendete Strahlung: Mo 40 kV.

Typ  $\{100\}$  der raumzentrierten  $\text{CaC}_2$ -Zelle) entstehen aus dem ursprünglichen tetragonalen Achsensystem vier triklinen Achsensysteme. Die in Fig. 5 eingezeichneten Winkelhalbierenden ergeben monokline Achsensysteme  $a_m^* b_m^* c_m^*$ , die zu vier verschiedenen orientierten Domänen gehören.



Figur 4

Geometrische Verhältnisse zweier um den Winkel  $\omega/2$  desorientierter Netzebenen bei einer Buerger-Präzessions-Aufnahme.



Figur 5

Aufspaltung der tetragonalen Achsen  $a_t^*$ , wie sie aus den Orientierungsaufnahmen bestimmt wurde, und Wahl eines monoklinen Achsensystems.

Eine genauere Analyse der Aufnahmen Fig. 2,3 zeigt, dass der Aufspaltung  $\omega = 3^\circ$  eine weitere Aufspaltung  $\tau = 0,6^\circ$  überlagert ist:

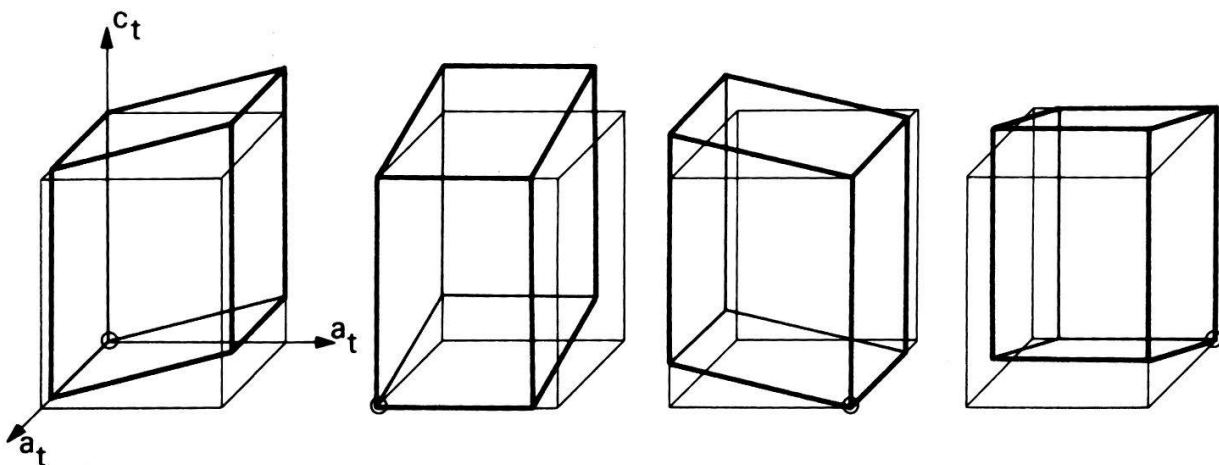
Zu Fig. 3: Die  $a_t^*$ -Achsen sind in der Ebene  $a^*a^*$  um den Winkel  $\tau = 0,6^\circ$  aufgespalten.

Die  $a_t^*$ -Achsen sind verlängert.

Aus diesen Achsenverlängerungen kann man den Winkel  $\tau$  bestimmen.

Die Aufspaltung  $\tau$  rührt davon her, dass die monoklinen Achsen  $b_m^*$  und  $a_m^*$  nicht genau gleich gross sind. Diese Tatsache wurde ebenfalls mit Debye-Scherrer Aufnahmen bestätigt.

Die verschiedenen Domänen können durch Drehungen um  $90^\circ$  um die ursprüngliche tetragonale Achse  $c_t$  zur Deckung gebracht werden, wie Fig. 6 zeigt.

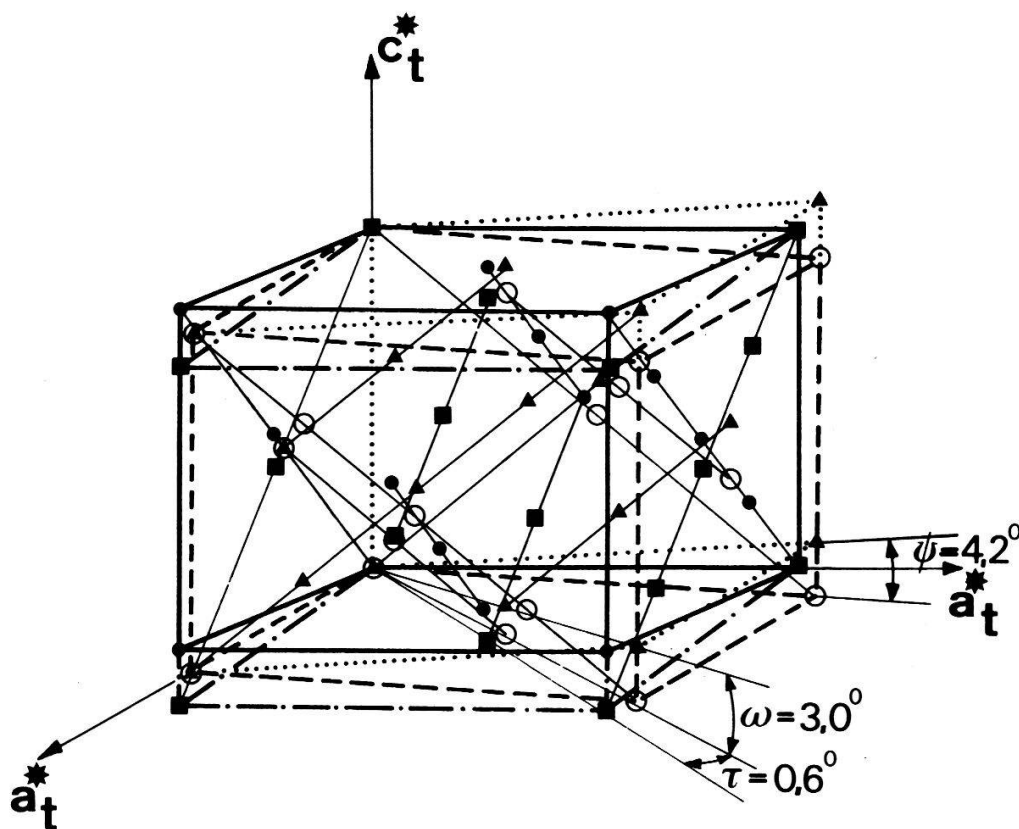


Figur 6

Auf vier verschiedene Arten gescherte tetragonale Einheitszelle, die durch Drehungen um  $90^\circ$  um die tetragonale Achse ineinander übergeführt werden können.

#### 4. Auswertung und Interpretation

Die neue, monokline Zelle geht aus der in Fig. 1 skizzierten  $\text{CaC}_2$ -Zelle hervor, weshalb wir uns vorläufig auf diese Zelle beziehen werden. Das in Fig. 7a skizzierte reziproke Gitter bestimmten wir aus den Präzessionsaufnahmen. Auffällig ist, dass nebst den Braggreflexen der vier gescherten reziproken flächenzentrierten, tetragonalen Zellen zusätzlich Ueberstrukturreflexe auftreten, die auf eine Vergrößerung der Zelle hindeuten. Da die vier Domänen bei verschiedenen Kristallen nicht immer gleich häufig auftreten, konnten die Reflexe in der angegebenen Art (Fig. 7b) den einzelnen Domänen zugeordnet werden. Eine Zellenreduktion führte auf die eingezeichnete monokline Einheitszelle.



Figur 7a

Ausschnitt aus dem reziproken Gitter des mehrdomänigen Kristalles. Reflexaufspaltung stark übertrieben.

Die monokline Zelle hat bei  $T = 140$  K die folgenden aus Pulveraufnahmen bestimmten Gitterkonstanten:

$$a = 7,880 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b = 4,036 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 7,968 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$\beta = 122,85 \pm 0,05^\circ$$

Der Inhalt dieser Zelle ist doppelt so gross wie derjenige der tetragonalen Zelle, d.h. sie enthält vier Formeleinheiten  $\text{KO}_2$ . Die Auslöschungen in einer Domäne lassen die Wahl der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C 2/c$  (Nr. 15) oder der entsprechenden

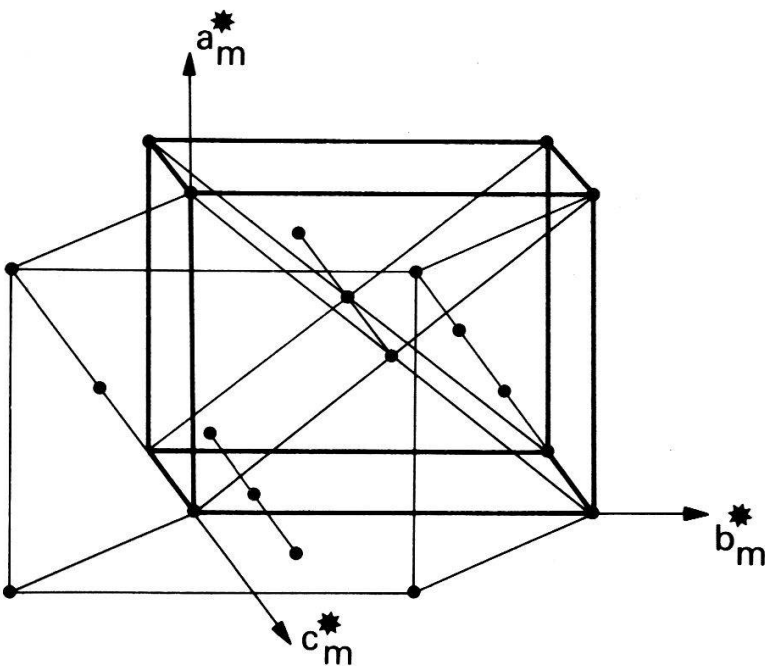


nicht zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9) zu. Der Ueberblick über die Strukturen der verschiedenen Phasen legt die Annahme nahe, dass die Struktur der Phase IV aus der Struktur der Phase III [8] hervorgeht durch kleine Verschiebungen und Umorientierungen der Atome und Moleküle. Folgende Zuordnung der Punktlagen kommt in der Raumgruppe  $C2/c$  in Frage:

$$\text{K}^+: 4a \quad 000; 00\frac{1}{2}; \frac{1}{2}\frac{1}{2}0; \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$$

$$\text{O}^{-1/2}: 8f \quad \pm(xyz; x\bar{y}z + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z; x + \frac{1}{2}\bar{y} + \frac{1}{2}z + \frac{1}{2})$$

Alle  $\text{O}_2^-$ -Moleküle liegen in Parallelebenen zur Ebene (100) der  $\text{CaC}_2$ -Zelle und sind zudem noch um denselben Winkel  $\varphi$  zur ursprünglichen tetragonalen Achse  $c_t$  geneigt (s. Fig. 9). Aus den Reflexen mit  $l = 2n + 1$  kann sehr leicht die Verschiebung und Neigung der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle abgeschätzt werden.



Figur 7b

Ausschnitt aus dem reziproken Gitter einer einzigen Domäne mit reduzierter, monokliner Einheitszelle.

Es gilt:

$$l = 2n: \quad F(hkl) = 4f_{\text{K}^+} + 8f_{\text{O}^{-1/2}} \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi(hx + lz)$$

$$l = 2n + 1: \quad F(hkl) = -8f_{\text{O}^{-1/2}} \sin 2\pi ky \cdot \sin 2\pi(hx + lz)$$

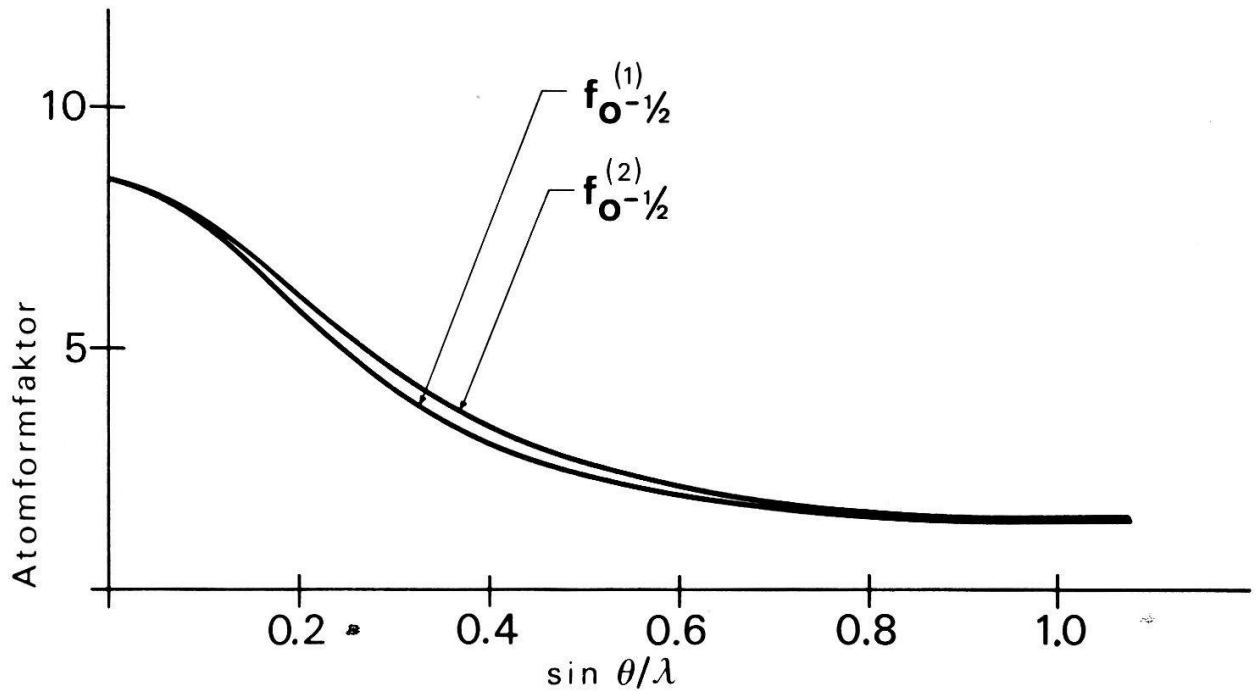
wobei

$$\text{O}_2^- = \text{O}^{-1/2} + \text{O}^{-1/2}$$

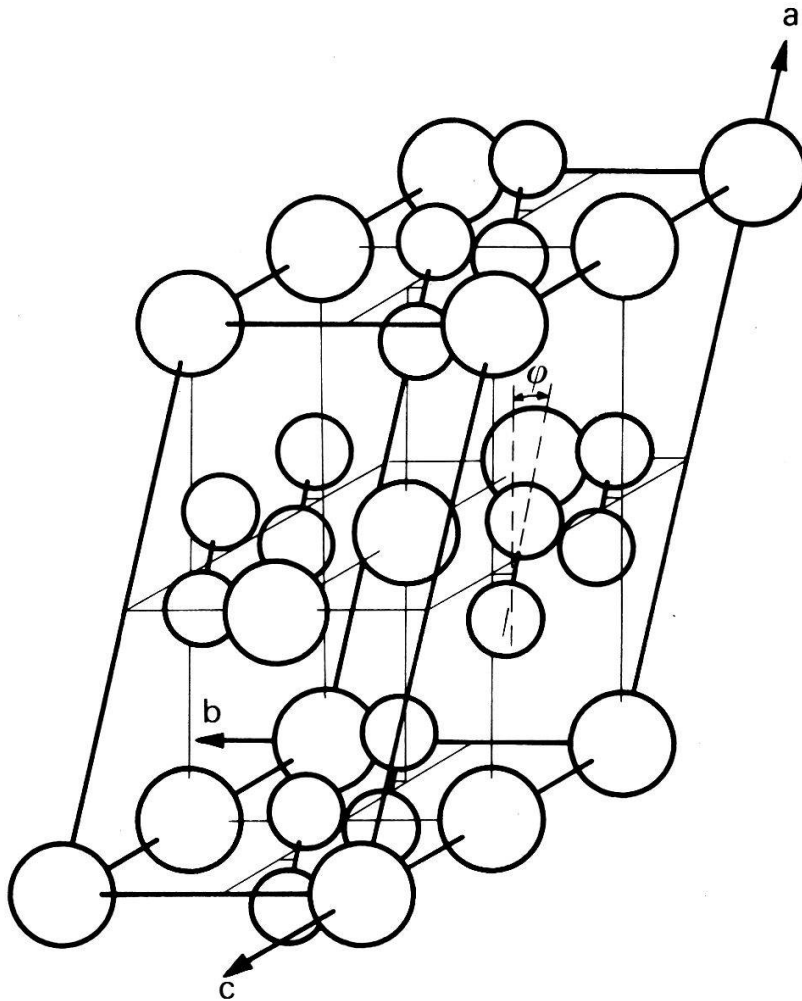
Der Atomformfaktor von  $\text{O}^{-1/2}$  ist nicht bekannt. In der Auswertung verglichen wir folgende zwei Mittelungen:

$$f_{\text{O}^{-1/2}}^{(1)} = \frac{3f(\text{O}) + f(\text{O}^{-2})}{4} \quad f_{\text{O}^{-1/2}}^{(2)} = \frac{f(\text{O}) + f(\text{O}^-)}{2}$$





Figur 8  
Gegenüberstellung der aus zwei verschiedenen Mittelungen bestimmten Atomformfaktoren für  $O^{-1/2}$ .



Figur 9  
Die Struktur von  $KO_2$  in der Phase IV.

In unserer Berechnung wählten wir die zweite Mittelung, weil die ihr zu Grunde gelegten Atomformfaktoren mit derselben Methode (Hartree-Fock selbstkonsistentes Feld mit Austauschterm) berechnet worden sind.

Die Intensitäten  $I(hkl)$  wurden photometrisch aus den Präzessionsaufnahmen bestimmt und bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert. Die so erhaltenen Werte sind ungenau wegen der Ueberlagerung von Reflexen, die zu verschiedenen Domänen gehören (s. Fig. 7). Bei grossen Streuwinkeln ist zwar die Trennung der Reflexe möglich, aber die Intensitäten nehmen mit zunehmendem Bragg'schen Winkel sehr rasch ab. Die Auswertung der Daten lieferte folgendende Parameter für die Sauerstoffmoleküle:

$$x = 0,03 \pm 0,01$$

$$y = 0,05 \pm 0,02$$

$$z = 0,22 \pm 0,01$$

daraus folgt

$$10^\circ < \varphi < 20^\circ$$

Diese Struktur ist in Fig. 9 dargestellt.

## 5. Schlussbemerkungen

Durch eine Umorientierung von  $\text{O}_2^-$ -Molekülen erleidet  $\text{KO}_2$  beim Unterschreiten von 196 K eine Phasenumwandlung. Die neue Phase ist monoklin und verzwilligt. Die Einheitszelle geht aus der tetragonalen raumzentrierten  $\text{CaC}_2$ -Zelle hervor durch eine Scherung der Ebenen (100) bzw. (010) um  $2,1^\circ$  und eine Auslenkung und Neigung der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle.

Die Bestimmung der Atomlagen kann nicht sehr genau durchgeführt werden, da der Auflösung der Zwillingsreflexe Grenzen gesetzt sind, und da die Intensität der Interferenzen mit zunehmendem Streuwinkel rasch abnimmt.

In der untersuchten Phase IV wurde im Gegensatz zur Phase III keine inkomensurable Ueberstruktur beobachtet. Es ist zu erwarten, dass die hier bestimmte Struktur der Phase IV wiederum nur eine *mittlere* Struktur ist, und dass die  $\text{K}^+$  und die  $\text{O}_2^-$  Ionen korreliert zwischen zwei Orientierungen hin und her oszillieren. Die anomal rasche Abnahme der Intensitäten der Bragg-Reflexe mit zunehmendem Beugungswinkel dürfte als Folge dieser Oszillationen interpretiert werden.

Die genaue Orientierung der Molekülachsen wird zur Zeit mit Hilfe von Elektronenspinresonanz abgeklärt.

## Literatur

- [1] A. ZUMSTEG, M. ZIEGLER, W. KÄNZIG und M. BÖSCH, Phys. cond. Matter 17, 267 (1974).
- [2] G. S. ZHDANOV und Z. V. ZVONKOVA, Doklady Akad. Nauk SSSR 82, 743 (1952).
- [3] G. F. CARTER, J. L. MARGRAVE und D. H. TEMPLETON, Acta Cryst. 5, 851 (1952).
- [4] W. KASSATOCHKIN und W. KOTOW, J. Chem. Phys. 4, 458 (1936).
- [5] A. HELMS und W. KLEMM, Z. anorg allg. Chem. 241, 97 (1939).
- [6] A. HELMS, Angew. Chemie 29, 498 (1938).
- [7] S. C. ABRAHAMS und J. KALNAJS, Acta Cryst. 8, 503 (1955).
- [8] M. ZIEGLER, M. BÖSCH und W. KÄNZIG, Helv. Phys. Acta 47, 448 (1974).
- [9] H. G. SMITH, R. M. NICKLOW, L. J. RAUBENHEIMER und M. K. WILKINSON, J. appl. Phys. 37, 1047 (1966).
- [10] F. HALVERSON, J. Phys. Chem. Solids 23, 207 (1962).