

# Strukturuntersuchungen an Alkalihyperoxiden

Autor(en): **Ziegler, M. / Rosenfeld, M. / Känzig, W.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **49 (1976)**

Heft 1

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114758>

## **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.

# Strukturuntersuchungen an Alkalihyperoxiden

von **M. Ziegler**, **M. Rosenfeld**, und **W. Känzig**

Laboratorium für Festkörperphysik der ETH Zürich, 8049 Zürich, Schweiz,

und **P. Fischer**

Institut für Reaktortechnik der ETH Zürich, EIR, 5303 Würenlingen, Schweiz.

(29. VIII. 75)

*Abstract.* The alkali hyperoxides undergo with varying temperature a number of phase transitions in which changes of the orientational order of the  $O_2^-$ -molecules play an important part.

By means of x-ray analysis of  $NaO_2$ ,  $KO_2$ ,  $RbO_2$  and  $CsO_2$  single crystals (including a study of the diffuse scattering) average structures, correlations between the orientations of the  $O_2^-$ -molecules, and relationships between the various phases and domain structures were established.

A neutron diffraction analysis of  $NaO_2$  single crystals and polycrystalline samples indicates magnetic short range order in the marcasite phase.

## 1. Einleitung

In früheren Arbeiten ist das paraelastische und paramagnetische Verhalten von  $O_2^-$ -Molekülen in Alkalihalogenid-Wirtgittern genau untersucht worden [1]. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die  $O_2^-$ -Moleküle noch bei tiefen Temperaturen reorientieren und dass neben der elastischen eine magnetische Wechselwirkung auftritt, die vom ungepaarten  $p$ -Elektron des  $O_2^-$ -Molekülions herrührt. Professor R. J. Elliott machte uns darauf aufmerksam, dass man das  $O_2^-$ -Zentrum sozusagen in hundertprozentiger Konzentration haben könne, nämlich in den Alkalihyperoxiden.

Die magnetischen und kalorischen Messungen zeigten, dass diese Verbindungen viele Phasenumwandlungen durchlaufen [2]. Bei tiefen Temperaturen treten magnetische Ordnungserscheinungen auf, die nur teilweise verstanden sind. Antiferromagnetische Ordnung wurde schon früher mit Neutronenstreuexperimenten an  $KO_2$  nachgewiesen [3].

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag liefern zur Kenntnis der Strukturen der verschiedenen Phasen der Alkalihyperoxide. Die Phasenumwandlungen in den verschiedenen Hyperoxiden zeigen mit sinkender Temperatur folgende Gemeinsamkeiten:

(1) Bei hohen Temperaturen ( $\approx 400$  K) rotieren die  $O_2^-$ -Moleküle quasi frei. Die mittlere Struktur kann man als NaCl-Struktur bezeichnen.

(2) Die freie Rotation geht über in eine gehinderte Rotation.

(3) Die gehinderte Rotation 'friert ein'. Es entsteht eine kurzreichweitige Ordnung innerhalb von Domänen ev. Mikrodomänen.

(4) Durch eine Umorientierung der Hälfte der  $O_2^-$ -Moleküle entsteht eine langreichweitige Ordnung im Kristall. Es entstehen ferroelastische Domänen.

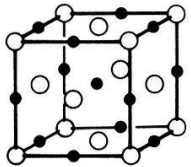
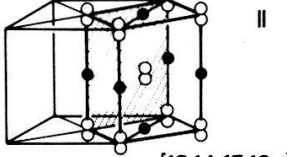
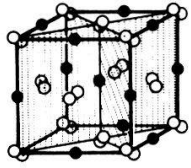
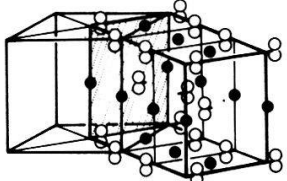
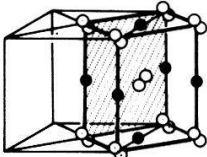
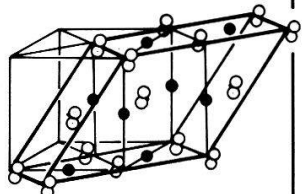
(5) Zum mindesten bei  $KO_2$  liegen Indizien vor, dass bei tiefen Temperaturen auch die Austauschwechselwirkung und eventuell die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung die gegenseitige Orientierung der  $O_2^-$ -Moleküle mitbestimmen. Es

Tabelle I  
Zusammenstellung der bekannten Strukturdaten der Alkalihyperoxide. Die Zahlen in [ ] beziehen sich auf das Literaturverzeichnis, [\*] bedeutet die vorliegende Arbeit.

	Phase	Raumgruppe	Gitterparameter	Atomparameter	Messung	Temp.	Modelle, Bemerkungen	Ref.	
NaO <sub>2</sub>	I (NaCl)	Fm3m - O <sub>h</sub> <sup>5</sup>	a = 5.490 ± 0.005 Å	d <sub>oo</sub> = 1.33 ± 0.06 Å	Pulver X	293 K	ungeordnete Struktur	[6]	
			a = 5.44 Å	d <sub>oo</sub> = 1.31 ± 0.03 Å	Pulver X	293 K	freie Rotation	[7]	
			a = 5.512 ± 0.002 Å	d <sub>oo</sub> = 1.37 ± 0.01 Å B <sub>iso</sub> = 5.4 ± 0.3 Å <sup>2</sup>	Pulver N Einkrist. X	293 K	gehinderte Rotation ungeordneter Pyrit lokale Ordnung	[*]	
	II (Pyrit)	Pa3 - T <sub>h</sub> <sup>6</sup>	a = 5.46 ± 0.01 Å a = 5.30 Å	x <sub>o</sub> = 0.43 d <sub>oo</sub> = 1.35 ± 0.05 Å	Pulver X Kristall X	213 K 210 K	geordneter Pyrit geordneter Pyrit, Zwillinge	[5] [7] [*]	
III (Marcasit)	Pnm - D <sub>2h</sub> <sup>12</sup>	2Na in a 4O in g	a = 4.26 Å b = 5.54 Å c = 3.44 Å	x <sub>o</sub> = 0.12 y <sub>o</sub> = 0.43 z <sub>o</sub> = 0 d <sub>oo</sub> = 1.28 Å	Kristall X	173 K	Zwillinge	[5]	
			a = 4.332 Å b = 5.540 Å c = 3.364 Å	x <sub>o</sub> = 0.1093 ± 0.0004 y <sub>o</sub> = 0.4183 ± 0.0003 z <sub>o</sub> = 0 d <sub>oo</sub> = 1.31 Å B <sub>Na</sub> = 0.9 ± 0.1 B <sub>O</sub> = 0.60 ± 0.07	Kristall X Kristall N Pulver N	77 K 77 K	Domänen Struktur der 12 Domänen	[*] [*]	
					Pulver N	100K	Polarisations Analyse, lokale magnetische Ordnung	[*]	
IV	Pnm	a = 4.335 Å b = 5.537 Å c = 3.353 Å	s.Tab. 2	Pulver N	4.2K	keine antiferromagn. Ordnung	[*]		
KO <sub>2</sub>	I	Fm3m	a = 6.12 Å a = 6.05 Å a = 6.09 ± 0.01 Å		Pulver X Pulver X	573 K 423 K 423 K	ungeordnete Struktur	[7] [12]	
	II	F4/mmm	a = 5.70 Å c = 6.72 Å	d <sub>oo</sub> = 1.28 ± 0.07 Å	Pulver X	293 K	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> oder O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ?	[13]	
			a = 5.70 Å c = 6.75 Å		Pulver X	293 K	Dichten, magn. Momente	[14]	
			a = 5.704 ± 0.005 Å c = 6.699 ± 0.005 Å	d <sub>oo</sub> = 1.28 ± 0.02 Å x <sub>o</sub> = 0.0955 B <sub>K</sub> = 3.29 Å <sup>2</sup> B <sub>O</sub> = 3.42 Å <sup>2</sup> R = 0.076	Pulver X	293 K		[15]	
	III	I4/mmm - D <sub>4h</sub> <sup>17</sup>	2K in a 4O in e	a = 4.030 ± 0.005 Å c = 6.697 ± 0.005 Å	x <sub>o</sub> = 0.0975 B <sub>K</sub> = 5.17 Å <sup>2</sup> B <sub>O</sub> = 6.97 Å <sup>2</sup> R = 0.17	Kristall X	293 K	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Moleküle in Ebenen {110} <sub>t</sub> ausgeleitet 2 orthorhomb. Domänen O <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Moleküle in Ebenen {100} <sub>t</sub> ausgeleitet mittlere Struktur tetragonal	[*] [*]
				a = 4.033 ± 0.002 Å c = 6.699 ± 0.002 Å		Pulver X			[*]
	III		a = 4.004 ± 0.003 Å c = 6.704 ± 0.002 Å		Kristall X Pulver X	210 K 226 K	inkommensurable Ueberperiode 2 orthorhomb. Domänen mittlere Struktur	[*]	
IV	C2/c - C <sub>2h</sub> <sup>6</sup>	4K in a 8O in f	a = 7.880 ± 0.005 Å b = 4.035 ± 0.005 Å c = 7.968 ± 0.005 Å β = 122.85 ± 0.05°	x <sub>o</sub> = 0.03 ± 0.01 y <sub>o</sub> = 0.05 ± 0.02 z <sub>o</sub> = 0.22 ± 0.01	Kristall X	173 K	4 monokline Domänen	[*]	
V				Kristall ESR	< 12 K	O <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Molekülachsen in {110} <sub>t</sub>	[28]		
VI				Pulver N	< 7 K	antiferromagn. Ordnung	[3]		
RbO <sub>2</sub>	I	Fm3m	a = 6.39 Å a = 6.33 ± 0.01 Å		Pulver X	473 K 430 K		[8] [*]	
	II	F4/mmm I4/mmm	a = 6.00 Å c = 7.03 Å		Pulver X	293 K	Dichten, magn. Momente	[14]	
			a = 4.224 Å c = 7.013 Å		Pulver X	293K	CaC <sub>2</sub> - Struktur Ordnung der O <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Moleküle in Ebenen {100} <sub>t</sub>	[8] [*]	
III				Kristall X	150 K	2 orthorhomb. Domänen inkommensurable Ueberperiode	[*]		
CsO <sub>2</sub>	I	Fm3m	a = 6.62 ± 0.01 Å		Pulver X	473 K		[8]	
	II	F4/mmm I4/mmm	a = 6.28 Å c = 7.27 Å		Pulver X	293K		[14]	
			a = 4.462 Å c = 7.326 Å		Pulver X	293K		[8]	
			a = 4.477 Å c = 7.350 Å	z <sub>o</sub> = 0.4189 ± 0.0008 d <sub>oo</sub> = 1.19 Å B <sub>iso</sub> = 5.5 ± 0.3 Å <sup>2</sup>	Kristall X Pulver N	293 K 293K	Ordnung der O <sub>2</sub> <sup>-</sup> - Moleküle in Ebenen {100} <sub>t</sub> mittlere Struktur	[*] [*]	
III				Kristall X	150 K	2 orthorhomb. Domänen inkommensurable Ueberperiode	[*]		
IV				Pulver N	4.2/13K	antiferromagn. Ordnung ?	[*]		

erscheint sinnlos, die Tieftemperaturumwandlungen als kristallographische Phasenumwandlungen zu klassifizieren.

Figur 1 zeigt eine schematische Zusammenstellung der Strukturen, wie sie aus früheren Arbeiten bekannt sind, bzw. in dieser Arbeit genauer untersucht wurden. Die Bezeichnung der verschiedenen Phasen wird der Arbeit über die magnetischen und

NaO <sub>2</sub>	KO <sub>2</sub>	RbO <sub>2</sub>	CsO <sub>2</sub>
I NaCl (mittlere Struktur)  lokale Ordnung [5,6,7,*] 223 K	(wie NaO <sub>2</sub> I) [7,12] 383 K CaC <sub>2</sub> (mittlere Struktur) II  231 K [13,14,15,16,*]	(wie NaO <sub>2</sub> I) [8,*] 420 K	(wie NaO <sub>2</sub> I) [8] 378 K
II Pyrit  Verzwilligung [5,7,*] 200 K	III  Verzwilligung [*] 196 K	(wie KO <sub>2</sub> II) [8,14,*] 194 K	(wie KO <sub>2</sub> II) [8,14,*] 190 K
III Markasit  12 ferroelast. Domaenen [5,*] 43 K	IV  12 ferroelast. Domaenen [*] 12 K	(wie KO <sub>2</sub> III) [*] 15 K	(wie KO <sub>2</sub> III) [*] 10 K
IV [*]	V [28] 7 K VI Antiferromagn. Ordnung [3]	IV	IV Antiferromagn. Ordnung? [*]

Figur 1

Ueberblick über die Strukturen der verschiedenen Phasen der Alkalihyperoxide. Die Ebenen, in denen die verschobenen Molekülachsen liegen, wurden schraffiert. (Die genaue Lage der O<sub>2</sub><sup>-</sup> Moleküle ist in KO<sub>2</sub> III noch nicht bekannt). Zahlen in [ ] beziehen sich auf das Literaturverzeichnis, \* bedeutet vorliegende Arbeit.



kalorischen Eigenschaften entnommen [2]. Bei der Strukturbestimmung treten grosse Schwierigkeiten auf:

(1) Die Unordnung, die im Kristall durch die Bewegung der  $O_2^-$ -Moleküle entsteht, äussert sich im raschen Abfall der Streuintensität mit wachsendem Braggwinkel. Eine routinemässige Strukturverfeinerung führt in solchen Fällen bekanntlich zu falschen Strukturen [4]. Der rasche Abfall der Intensität mit zunehmendem Streuwinkel verunmöglicht die Messung der Intensität der Interferenzen höherer Ordnung, was die Genauigkeit der Parameterbestimmung beschränkt.

(2) Die Verzwilligung der Kristalle erschwert die Auswertung, weil sich die Streuintensitäten der verschiedenen Domänen zum Teil überlagern. Ist es in der Analyse nicht möglich, die Zwillingsreflexe aufzulösen, wie das in früheren Messungen an Pulvern der Fall war, so resultiert nur eine *mittlere Struktur*, die wenig zum Verständnis der Phasenumwandlungen beiträgt.

Aus diesen Gründen wurden die meisten Messungen an Einkristallen durchgeführt. Die Neutronenstreuexperimente mussten z.T. an rekristallisierten Pulvern durchgeführt werden, weil nur von  $NaO_2$  genügend grosse Einkristalle gezüchtet werden konnten.

In der vorliegenden Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

- $hkl$ : Reflex
- $(hkl)$ : Ebene
- $[hkl]$ : Richtung
- $\{hkl\}$ : alle symmetrisch äquivalenten Ebenen ( $hkl$ )
- $\langle hkl \rangle$ : alle äquivalenten Richtungen  $[hkl]$

Die Indizes c, o, t, m geben an, dass man sich auf ein kubisches, orthorhombisches, tetragonales oder monoklines Bravaisgitter bezieht.

## 2. Natriumhyperoxid

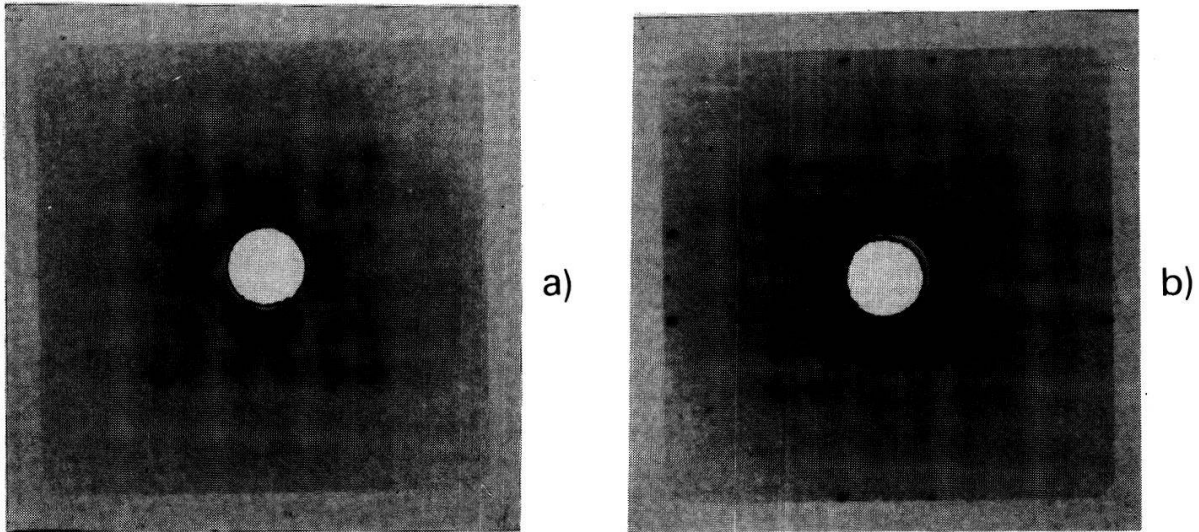
### 2.1. Phase I von $NaO_2$ ( $223\text{ K} < T$ )

(a) *Röntgenanalyse*. Bei Zimmertemperatur ist  $NaO_2$  kubisch und die *mittlere Struktur* ist vom NaCl-Typ [5–8].

Ungeordneter Pyrit-Typ:  $O_h^5-Fm3m$  [5]  
(293 K)  $a = 5,49 \text{ \AA}$

Der verhältnismässig grosse Temperaturfaktor, den man aus einer routinemässigen Strukturanalyse erhält, lässt die Vermutung zu, dass die  $O_2^-$ -Moleküle eine gehinderte Rotation ausführen (Paulingmodell [9]) oder eine statistische Fehlordnung aufweisen (Frenkelmodell [10]). Die bekannten Pulveruntersuchungen liessen keine eindeutige Wahl eines der beiden Modelle zu.

Wie Figur 2 zeigt, kann in dieser Phase diffuse Streuung beobachtet werden. Die diffusen Interferenzen werden im reziproken Raum genau an den Stellen beobachtet, wo in der Phase II von  $NaO_2$  ('Pyrit'-Struktur) neue Braggreflexe auftreten (s. Fig. 2b). Daraus schliessen wir, dass die 'NaCl'-Struktur nur der mittleren Struktur entspricht, und dass die  $O_2^-$ -Moleküle lokal gleich geordnet sind wie in der tiefer symmetrischen Pyrit-Phase.



Figur 2

Monochromatische Laue-Aufnahme von  $\text{NaO}_2$  (Mo-Anode, doppelt gekrümmter LiF Monochromator). (a) Phase I von  $\text{NaO}_2$ . (b) Phase II von  $\text{NaO}_2$ .

Die mittlere, kubische Struktur wurde mit Buerger-Präzessionsaufnahmen (Fig. 3) bestätigt. Eine genaue Analyse der Braggreflexe zeigt jedoch, dass nicht alle Kristalle bezüglich der Intensitäten kubische Symmetrie aufweisen, was wiederum die lokale Ordnung andeutet.

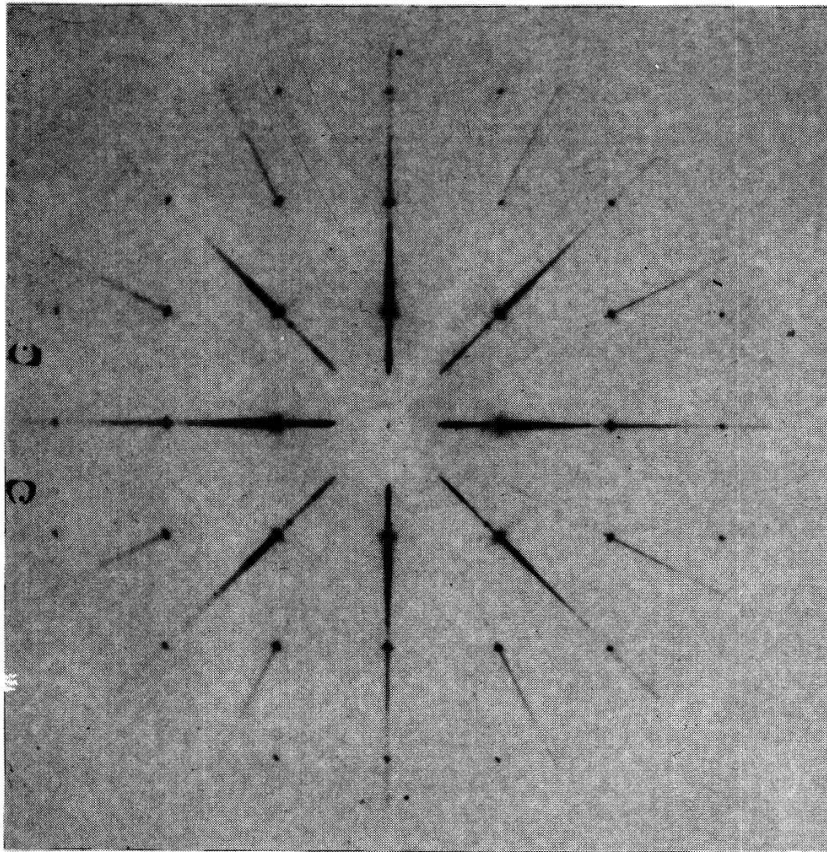
(b) *Elastische Neutronenstreuung*. Die Streuung von Neutronen an rekristallisiertem Pulver wurde genau untersucht. In Figur 4 ist die extrem starke Abnahme der Intensitäten mit zunehmendem Streuwinkel gut sichtbar. Die Ergebnisse einer Profilanalyse [11] sind in Tabelle II wiedergegeben. Diese Messung lässt keine eindeutige Zuordnung zu einem der beiden erwähnten Modelle zu. Es wurde auch an einem Einkristall der Dimensionen  $2,6 \times 3,5 \times 1,2 \text{ mm}^3$  die Neutronenstreuung gemessen. Der Kristall war so orientiert, dass die Reflexe  $hk0$  aufgenommen werden konnten. Die beobachteten, bezüglich der geometrisch bedingten Faktoren korrigierten Intensitäten, und die theoretischen Intensitäten für die 'NaCl'-Struktur (mittlere Struktur) und die 'Pyrit'-Struktur (lokale Struktur) sind in Tabelle III angegeben. Ein Vergleich der gemessenen Intensitäten mit den berechneten Intensitäten zeigt wiederum, dass zwischen den  $\text{O}_2^-$ -Molekülen lokal Korrelationen bestehen, wie in der Pyrit-Phase (vgl. diffuse Streuung).

## 2.2. Phase II von $\text{NaO}_2$ ( $196 \text{ K} < T < 223 \text{ K}$ )

Aus früheren Arbeiten war die Struktur von  $\text{NaO}_2$  in dieser Phase schon recht gut bekannt [5, 7]. Die Daten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \text{Pyrit-Type:} & \quad T_h^6\text{-}Pa3 \\ & \quad a = 5,46 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ 4 \text{ Na in } 4(b): & \quad 0, 0, 0; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \\ 8 \text{ O in } 8(h): & \quad \pm(x, x, x; \quad x, \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}; \quad x + \frac{1}{2}, x, \bar{x} + \frac{1}{2}; \quad \bar{x} + \frac{1}{2}, x + \frac{1}{2}, x) \end{aligned}$$

Die Diffraktionsbilder von Einkristallen (Fig. 6) zeigen indessen Reflexe, die bei der Raumgruppe  $T_h^6\text{-}Pa3$  nicht auftreten sollten. Es gibt keine Raumgruppe mit den



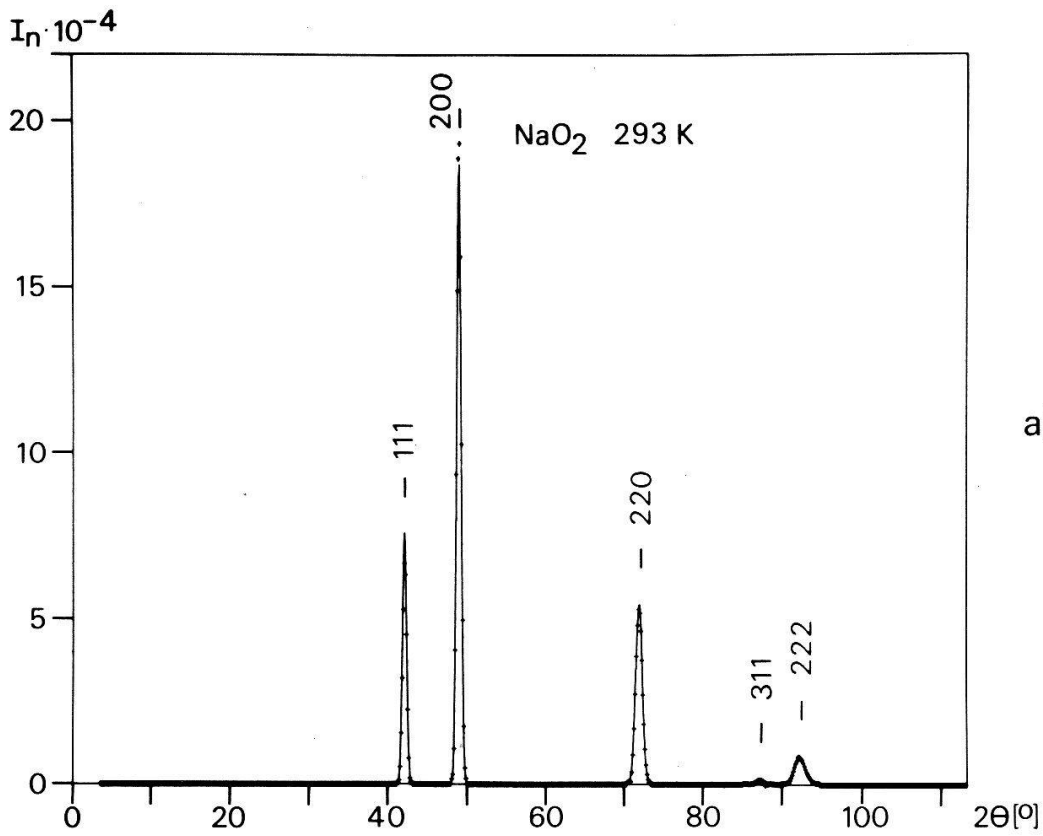
Figur 3  
Buerger-Präzessionsaufnahmen von  $\text{NaO}_2$  in der Phase I (Mo-Anode, Zr-Filter).  $a_1^*a_2^*$ -Ebene. 0 Schicht (zu vergleichen mit Fig. 6a).

beobachteten Auslöschungsgesetzen. Tatsächlich handelt es sich nur um scheinbare Auslöschungsgesetze, die durch eine *Verzwilligung* vorgetäuscht sind.

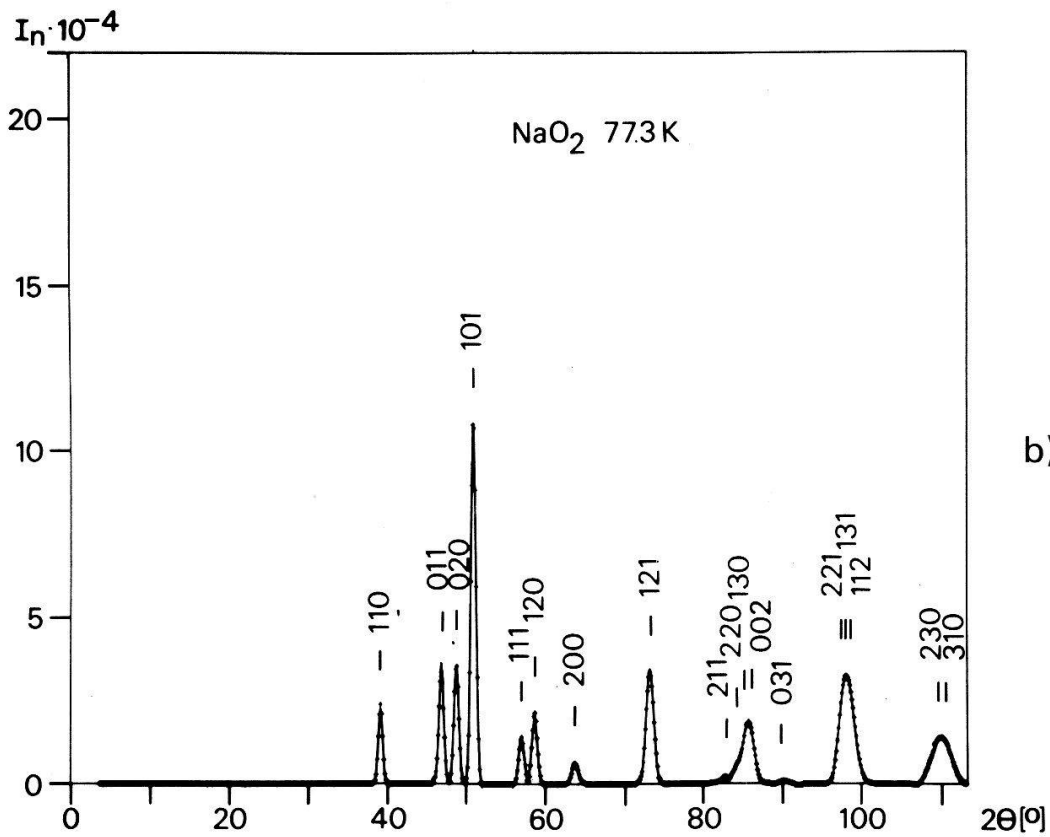
Bei gleichmässiger Raumbeanspruchung durch die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle befindet sich genau ein  $\text{O}^{-1/2}$ -Atom in jedem Oktanten der Einheitszelle der geordneten Pyritstruktur. Unter dieser Voraussetzung sind, wie in Figur 7 dargestellt, prinzipiell zwei verschiedene Anordnungen der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle in der Einheitszelle möglich. Die beiden Zellen können z.B. durch eine Spiegelung an der Ebene (110) ineinander übergeführt werden.

Die Interferenzen können in der in Figur 6 angegebenen Art den verschiedenen Domänen zugeordnet und indiziert werden. Das Interferenzbild einer Domäne wird durch die systematischen Auslöschungen in der Raumgruppe  $Pa3$  richtig wiedergegeben.

Bedingung für das Auftreten von Reflexen in der Raumgruppe $Pa3$	Experimentell gefundene Bedingungen für das Auftreten von Reflexen
$hkl$ keine	$hkl$ keine
$0kl$ $k = 2n$	$hk0$ $h = 2n, k = \begin{cases} 2n \\ 2n + 1 \end{cases}$
$h0l$ ( $l = 2n$ )	$h = 2n + 1, k = 2n$
$hk0$ ( $h = 2n$ )	$h00$ $h = 2n$



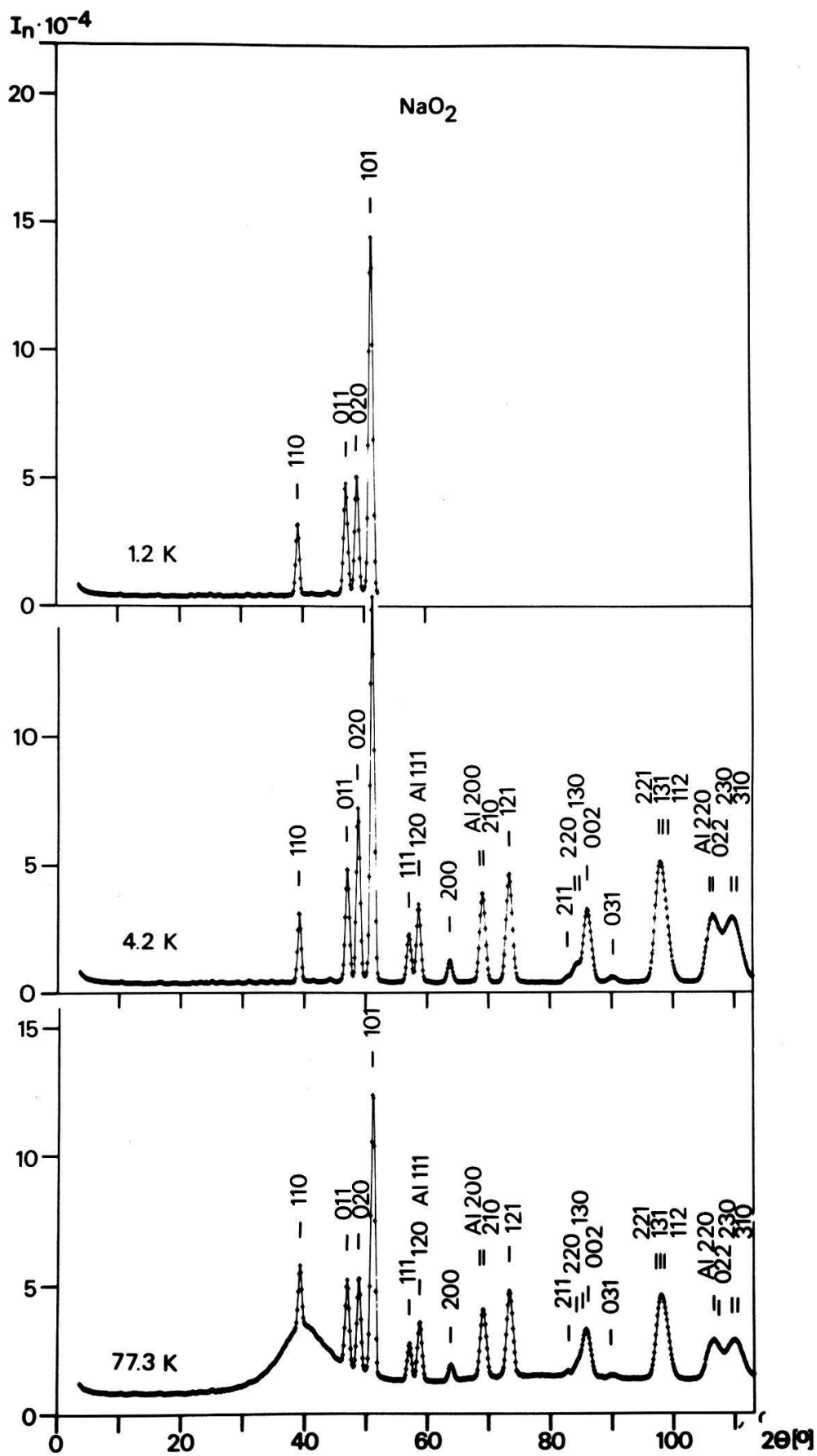
a)



b)

Figur 4

Neutronenbeugung an NaO<sub>2</sub>-Pulver. Profilanalyse. Der Untergrund wurde korrigiert und abgezählt. Beobachtete Intensität (Kreuze) und berechnete Intensität (ausgezogene Linie).  $I_n$ : Neutronenstreuungintensität,  $2\theta$  Streuwinkel. (a) Phase I von NaO<sub>2</sub>. (b) Phase III von NaO<sub>2</sub>.



Figur 5  
Neutronenbeugung an  $\text{NaO}_2$ -Pulver bei 77,3 K; 4,2 K; und 1,2 K. Die Intensitäten sind bezüglich Absorption korrigiert.  $I_n$ : Neutronenstreuintensität,  $2\theta$ : Streuwinkel.

Tabelle II  
Die aus der Neutronenstreuung bestimmten, verfeinerten Strukturparameter von NaO<sub>2</sub> und CsO<sub>2</sub>.<sup>a)</sup>

	NaO <sub>2</sub>		CsO <sub>2</sub>	
<i>T</i> [K]	293	77,3	4,2	293
$\lambda$ [Å]	2,344	2,344	2,344	2,319
<i>b<sub>M</sub></i> [10 <sup>-12</sup> cm]	0,36	0,36	0,36	0,55
<i>b<sub>o</sub></i> [10 <sup>-12</sup> cm]	0,58	0,58	0,58	0,58
<i>a</i> [Å]	5,512	4,332	4,335	4,477
<i>b</i> [Å]		5,540	5,537	4,476
<i>c</i> [Å]		3,364	3,353	7,350
<i>x<sub>o</sub></i>	0,5722 ± 0,0007	0,1093 ± 0,0004	0,1162 ± 0,0008	
<i>y<sub>o</sub></i>		0,4183 ± 0,0003	0,4207 ± 0,0006	
<i>z<sub>o</sub></i>				0,4189 ± 0,0008
<i>d<sub>o-o</sub></i> [Å]	1,37	1,31	1,33	1,19
<i>B<sub>iso</sub></i> ( <i>B<sub>M</sub></i> ) [Å <sup>2</sup> ]	5,4 ± 0,3	0,9 ± 0,1	0,4 ± 0,1	5,5 ± 0,3
<i>B<sub>o</sub></i> [Å <sup>2</sup> ]		0,60 ± 0,07		
<i>R<sub>n</sub></i>	0,081	0,026	0,092	0,075
<i>RW<sub>p</sub></i>	0,099	0,062	0,144	0,127
			0,025	
			0,078	
			0,7 ± 0,2	
			1,32	
			0,1125 ± 0,0006	
			0,4184 ± 0,0004	

<sup>a)</sup> *T* = gemessene Temperatur, *B* = Debye-Waller-Parameter  $e^{-B \cdot (\sin^2 \theta / \lambda^2)}$ , *b* = kohärente Streuamplitude, *d<sub>o-o</sub>* = Kernabstand im O<sub>2</sub><sup>-</sup>-Molekül, *R* = Übereinstimmungsparameter für gemessene und berechnete integrierte Intensitäten, *RW<sub>p</sub>* = Gewichteter Übereinstimmungsparameter betr. Profilintensitäten [11].



Tabelle III  
Neutronenstreuung an einem NaO<sub>2</sub>-Einkristall bei 293 K. Gemessene (bez. Lorentz-Faktor korrigierte) und für das NaCl-Strukturmodell und für die ungeordnete Pyrit-Struktur berechnete Neutronenintensitäten. Verfeinerte Strukturparameter.

<i>h k l</i>	I (gemessen)	Pyrit-Typ (ungeordnet) I (berechnet)	NaCl-Typ I (berechnet)
2 0 0	10000	10144	10263
2 2 0	5173	4872	4401
4 0 0	271	378	809
4 2 0	180	297	346
4 4 0	156	141	27
6 0 0	285	209	12
6 2 0	28	38	5
6 4 0	7	40	0
8 0 0	0	90	0
8 2 0	0	22	0
6 6 0	0	73	0
$x_o$		0,437 ± 0,001	
$B_{iso} [Å^2]$		4,03	12,8
$R$		0,061	0,125

Wie aus Figur 6 ersichtlich ist, treten in der Ebene (*hk0*) nebst den Zwillingsreflexen Reflexe auf, die nur zu einer Domäne gehören. Das Analoge gilt für die Ebenen (*h0l*) und (*0kl*). Aus dem Intensitätsverhältnis entsprechender Reflexe der beiden Domänen folgt, dass die Volumenteile für beide Domänen ungefähr gleich gross sind.

In der Raumgruppe  $T_h^6-Pa3$  gilt:

$$F(hkl) = F(klh) = F(lhk) \neq F(khl).$$

Die Zwillingsreflexe entstehen aus einer Ueberlagerung der Streuintensität  $I(hkl)$  der Domäne 1 und einem Anteil  $I(khl)$  der Domäne 2.

Da durch die Verzwilligung die Periodizität des Kristalls gestört wird, aber das flächenzentrierte Na-Gitter sich über die Zwillingswand (110) fortsetzt, stellt sich die grundlegende Frage, ob die Ueberlagerung der Streuamplituden oder der Intensitäten der Domänen die bessere Näherung darstellt. (In dieses komplizierte Problem geht u.a. die Grösse der Domänen und die Kohärenzlänge der verwendeten Strahlung ein.)

Die Ueberlagerungen wurden berechnet für die Parameterwerte  $x = 0,425$ ;  $0,430$ ;  $0,435$ , wobei derselbe Streufaktor für  $O^{-1/2}$  zugrunde gelegt wurde wie in einer früheren Arbeit [27].

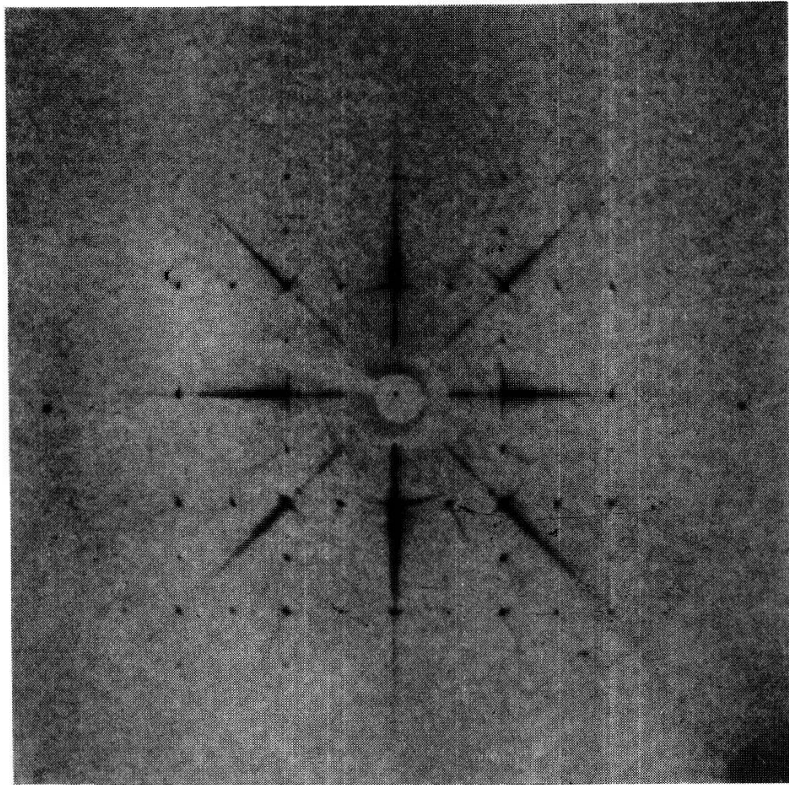
In Tabelle IV sind die berechneten und die bezüglich Lorentz und Polarisationsfaktor korrigierten, photometrisch ausgemessenen Intensitäten eingetragen. Die Uebereinstimmung ist bei beiden Ansätzen nicht sehr gut. Immerhin kann man mit Sicherheit sagen, dass das Zwillingsmodell akzeptiert werden muss. Der Parameter  $x$  wurde aus gemessenen Intensitätsungleichungen bestimmt. Man findet

$$0,425 < x < 0,429$$

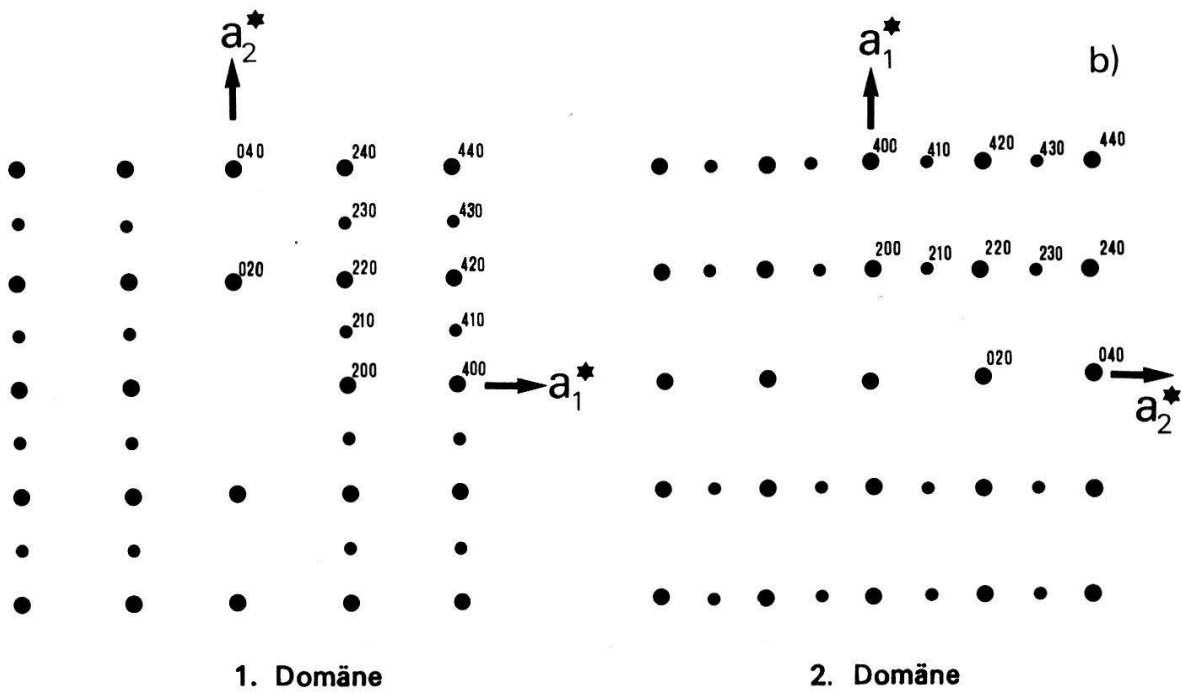
Dies entspricht einem O–O Abstand im Molekül von

$$d_{oo} = 1,35 \pm 0,05 \text{ Å.}$$



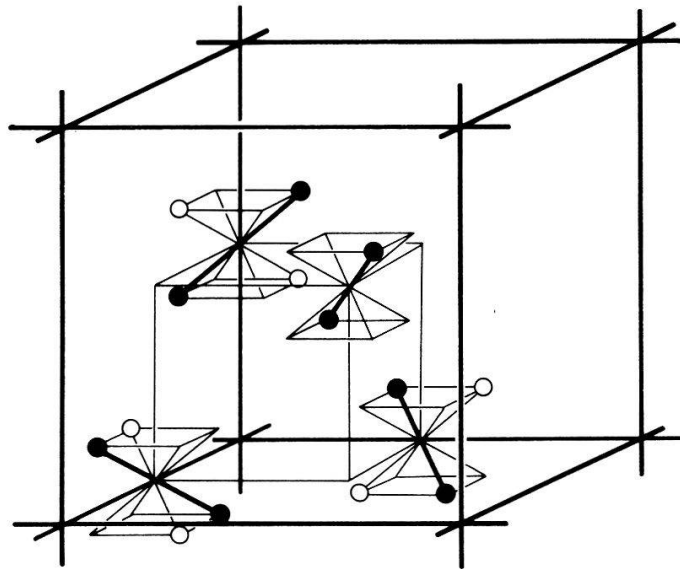


a)



Figur 6

Buerger-Präzessionsaufnahme von  $\text{NaO}_2$  in der Phase II (Mo-Anode, Zr-Filter). (a)  $a_1^*a_2^*$ -Ebene 0 Schicht (zu vergleichen mit Fig. 3). (b) Entstehung des Diffraktionsbildes aus der Ueberlagerung der Diffraktionsbilder zweier Domänen.



○ 1. Domäne                      ● 2. Domäne

Figur 7  
Pyrit-Zwillinge von  $\text{NaO}_2$  II.

Mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen kann gezeigt werden, dass in den zwei beobachteten Domänen noch je vier weitere Domänen, sog. Antiphasen-Domänen (APD) auftreten können, die die Intensitäten der Braggreflexe beeinflussen. (s. Anhang 2)

### 2.3. Phase III von $\text{NaO}_2$ ( $43 \text{ K} < T < 196 \text{ K}$ )

(a) *Röntgenanalyse*. Die Struktur der Phase III ist aus früheren Arbeiten gut bekannt [6].

Markasit-Typ:         $D_{2h}^{12}-Pnmm$   
(173 K)               $a = 4,26 \text{ \AA}$   
                             $b = 5,54 \text{ \AA}$   
                             $c = 3,34 \text{ \AA}$

2 Na in  $2(a)$ :         $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$

4 O in  $4(g)$ :         $\pm(x, y, 0; \bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$         mit  $x = 0,12, y = 0,43$

Unsere Röntgenstreuexperimente an kleinen Einkristallen bestätigen die obigen Strukturdaten. Da die Phase II kubisch und Phase III orthorhombisch ist, tritt beim Phasenübergang  $\text{II} \rightarrow \text{III}$  eine Verzwilligung ein. Diese ist im Verlaufe dieser Arbeit genau untersucht worden.

Das reziproke Gitter wurde mit Buerger-Präzessionsaufnahmen bestimmt (Figur 8). Durch Scherungen von  $12,8^\circ$  der Ebenen vom Typ  $\{100\}_c$  der kubischen Einheitszelle entstehen für jede der drei Scherungsachsen 4 verschieden orientierte, orthorhombische Zellen. Je 2 dieser 12 Domänen können zu einem Zwilling zusammengefasst werden. Zwillingsfläche ist, bezogen auf die ursprünglich kubische Zelle, eine Ebene vom Typ  $\{100\}_c$ . Ein Zwilling geht durch eine Drehung um  $90^\circ$  um eine kubische  $\langle 100 \rangle_c$  Achse (resp. die orthorhombische Achse  $[010]_o$ ) in den andern über.

Tabelle IV

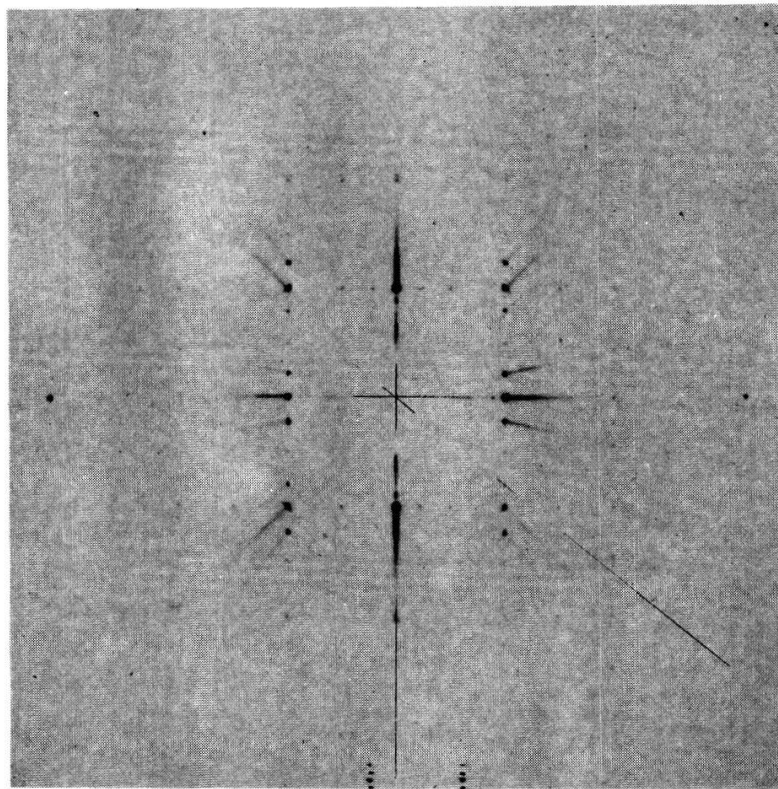
Röntgenstreuung an einem NaO<sub>2</sub>-Einkristall in der Phase II. Gemessene (bez. Lorentz-Polarisations-Faktor korrigierte) Intensitäten verglichen mit den berechneten Intensitäten. Die Werte in runden Klammern geben die Intensitäten bei der Ueberlagerung der Streuamplituden der Domänen an. Der Intensitätsmasstab wurde so gewählt, dass bei den Interferenzen mittlerer Intensität berechnetes und gemessenes  $F^2$  möglichst übereinstimmen. Die Diskrepanz bei der starken Interferenz 200 ist eine Folge der Ueberbelichtung des Films.

1 Dom.	2 Dom.	$I \sim F^2(hkl) + F^2(khl) \quad (I \sim [F(hkl) + F(khl)]^2)$			$F_{\text{exp}}^2 = \frac{I_{\text{exp}}}{LP}$
		$x = 0,425$	$x = 0,430$	$x = 0,435$	
2 0 0 + 0 2 0		246 (246)	265	284	133
1 2 0		0	0	0	0
	1 2 0	0	0	0	0
2 1 0		8,5 (4,2)	6,3 (3,4)	5,2 (2,6)	10,5
	2 1 0	8,5 (4,2)	6,3 (3,4)	5,2 (2,6)	10,5
2 1 1 + 1 2 1		11,8 (11,8)	9,7 (9,7)	7,7 (1,7)	14
2 2 0 + 2 2 0		116,6 (116,6)	129 (129)	143 (143)	98
3 1 1 + 1 3 1		36 (36)	29 (29)	22 (22)	31
2 2 1 + 2 2 1		3	2,8	2,5	5,8
2 2 2 + 2 2 2		69 (69)	77 (77)	85 (85)	78
3 2 0		0	0	0	0
	3 2 0	0	0	0	0
2 3 0		17	14,8	12,5	15
	2 3 0	17	14,8	12,5	15
2 3 1 + 3 2 1		12,7 (7,5)	11,5 (7,3)	10,0 (6,7)	11
3 2 1 + 2 3 1		12,7 (7,5)	11,5 (7,3)	10,0 (6,7)	11
4 0 0 + 0 4 0		16,5 (16,5)	23,5 (23,5)	32,5 (32,5)	27
3 2 2 + 2 3 2		9,5 (9,5)	9,8 (9,8)	9,6 (9,6)	4,9
1 4 0		0	0	0	0
	1 4 0	0	0	0	0
4 1 0		3,7 (1,8)	3,5 (1,7)	3,2 (1,6)	3
	4 1 0	3,7 (1,8)	3,5 (1,7)	3,2 (1,6)	3
4 1 1 + 1 4 1		5,7 (5,7)	5,5 (5,5)	5,1 (5,1)	4
3 3 1 + 3 3 1		30,5 (30,5)	28 (28)	25 (25)	25
4 2 0 + 2 4 0		19,7 (19,7)	23,0 (23,0)	27,5 (27,5)	14,5
4 2 1 + 2 4 1		1,1 (0,1)	1,2 (0,3)	1,1 (0,5)	3
3 3 2 + 3 3 2		0,5 (0,5)	1,5 (1,5)	1,7 (1,7)	3
4 2 2		19,5 (19,5)	21 (21)	23,5 (23,5)	8,5
3 4 0		0	0	0	0
	3 4 0	0	0	0	0
4 3 0		11,4	11,4	11,4	10
	4 3 0	11,4	11,7	11,4	10
5 1 1 + 1 5 1		72 (72)	50 (50)	43 (43)	25
4 4 0 + 4 4 0		23 (23)	20 (20)	19 (19)	14
3 5 1 + 5 3 1		20 (20)	21,2 (21,2)	21,5 (21,5)	5,5

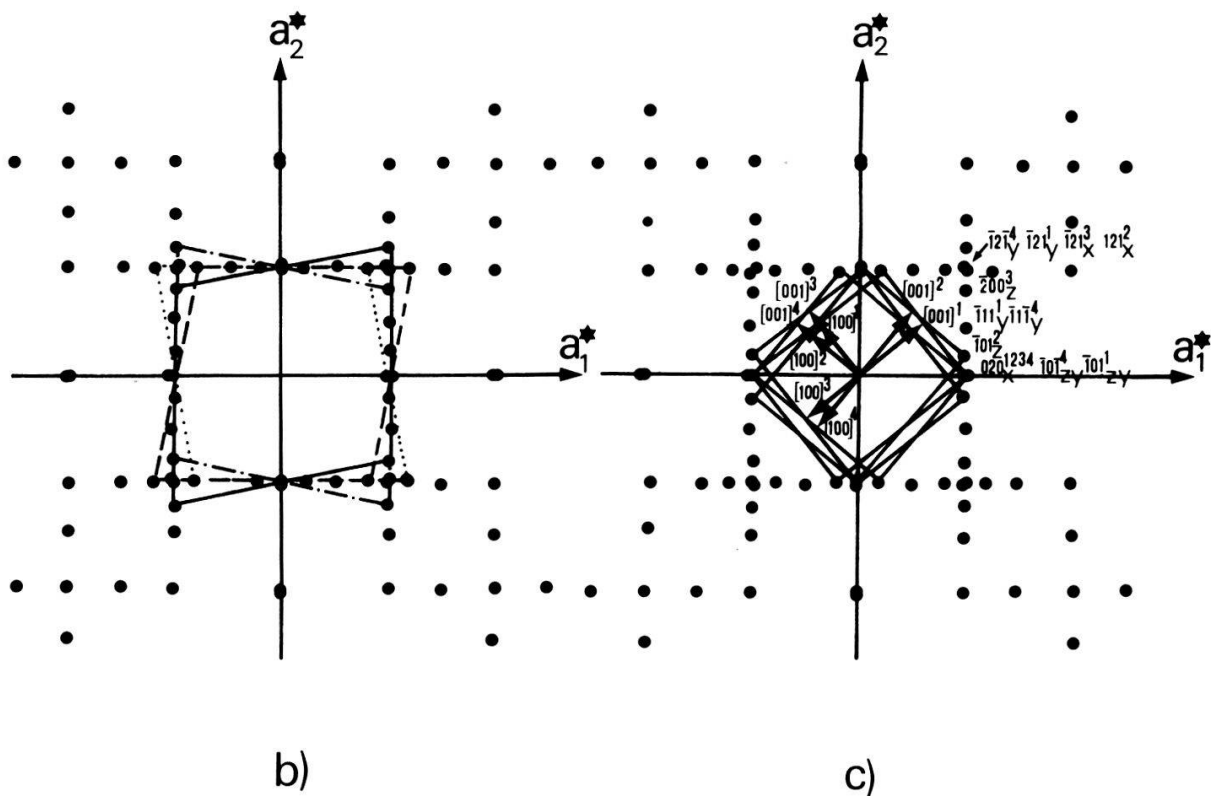
Es können in dieser Phase innerhalb einer Domäne im Prinzip zwei Antiphasen-domänen auftreten; doch wurden solche nicht beobachtet. (Anhang 2.)

Obschon die Gitterkonstanten sich so einstellen, dass die verschiedenen Domänen relativ gut aufeinander passen, bleibt es dennoch ein Rätsel, wie der Kristall diese Verzwilligung übersteht, ohne in Bruchstücke zu zerfallen.

Es wurden sämtliche Reflexe einer 0, 1, und 2 Aufnahmeschicht indiziert (Fig. 8). Gewisse Reflexe gehören nur zu einer Domäne; bei anderen wiederum überlagern vier bis acht Domänen. Auf eine genaue Intensitätsanalyse der Buerger-Präzessionsaufnahmen wurde verzichtet, da die in Kapitel 2.2 erwähnten Probleme in noch stärkerem



a)



Figur 8

Buerger-Päzessionsaufnahme von  $\text{NaO}_2$  in der Phase III (Mo-Anode, Zr-Filter). (a)  $a_1^*a_2^*$ -Ebene 0 Schicht (die Diffraktionsbilder der Schichten  $a_{1c}^*a_{3c}^*$  und  $a_{1c}^*a_{3c}^*$  sehen gleich aus). (b) Vier verschiedene Scherungen der kubischen Ebene  $(001)_c$  von Phase II (Die Scherung der Ebene  $(010)_c$  und  $(100)_c$  ist analog). (c) Vier der durch die Scherung entstandenen orthorhombischen Domänen. (Charakterisiert durch die oberen Indizes 1 bis 4.) Die orthorhombische  $b$ -Achse (längste Achse) ist in allen Domänen parallel zu einer kubischen  $a$ -Achse. Bei der Indizierung der Reflexe wurden die Domänen weiter unterschieden durch die Richtung der  $b$ -Achse. (Unterer Index  $x, y, z$ . z. B. bedeutet der Index  $x$ , dass die  $b$ -Achse der Domäne parallel zur kubischen  $a_1$ -Achse ist.)

Ausmass auftreten. Die Strukturdaten werden Neutronenstreuexperimenten und Röntgenstreuexperimenten an Pulvern entnommen.

Die Markasitstruktur (Phase III) kann aus der Pyritstruktur (Phase II) hergeleitet werden durch Umorientierung der Hälfte aller  $O_2^-$ -Moleküle. Die Umwandlung ist nicht als Ordnung-Unordnung Umwandlung zu klassifizieren.

(b) *Elastische Neutronenstreuung*. Pulvermessungen: Auf zweiachsigen Spektrometern wurden zwei verschiedene Pulverpräparate an den Reaktoren Diorit und Saphir in Würenlingen gemessen.

Präparat 1: Kleine Einkristalle wurden bei 77 K unter getrockneter Heliumatmosphäre zu feinem Pulver zermörsert. Das Pulverisieren ist nur bei tiefen Temperaturen möglich, da die Kristalle bei Zimmertemperatur sehr weich sind.

Präparat 2: Beim Züchten von  $NaO_2$ -Einkristallen aus der Ammoniaklösung entstehen bei bestimmten Zuchtbedingungen kubikzentimeter grosse Einkristalle mit eingelagertem Ammoniak. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur entweicht der Kristallammoniak und zurück bleibt ein reines, mechanisch nicht beanspruchtes Pulver von  $NaO_2$ .

Im Neutronenstreuendiagramm der auf diese Weisen hergestellten Proben sind keine Reflexe sichtbar, die nicht dem  $NaO_2$  zugeordnet werden können (Fig. 5). Die gemessenen Intensitäten wurden entsprechend dem aus Transmissionsmessungen bestimmten Produkt  $\mu \cdot R$  ( $\mu$  = linearer Schwächungskoeffizient,  $R$  = Probenradius) bezüglich Absorption, inkohärenter Streuung und Mehrfachstreuung korrigiert. Die Profilanalyse der gemessenen Intensitäten ergab für beide Präparate eine sehr gute Übereinstimmung mit der Markasitstruktur wie Figur 4 zeigt. Die Strukturdaten sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Im Vergleich zur Zimmertemperaturphase sind in dieser Phase die Temperaturfaktoren klein, was heisst, dass die  $O_2^-$ -Moleküle innerhalb der Domänen über grosse Bereiche hinweg gut geordnet sind.

Einkristallmessung: Der bei Zimmertemperatur untersuchte Kristall (Abschnitt 2.1) wurde auch in der Markasitphase bei 77,3 K näher untersucht. Es gelang mit diesen Experimenten die 12 Domänen einzeln nachzuweisen.

#### 2.4. Phase IV von $NaO_2$ ( $T < 43$ K)

Die magnetische Suszeptibilität zeigt bei 43 K eine Unstetigkeit [2]. Deshalb wurde vermutet, dass bei tiefen Temperaturen ein geordneter Zustand auftreten könnte, ähnlich wie in  $KO_2$ . Um diese Frage abzuklären, wurden sehr genaue Neutronenstreuanalysen des in Abschnitt 2.3 beschriebenen Pulvers Nr.2 unternommen (Figur 5). Besondere Aufmerksamkeit wurde der Neutronenstreuung im Bereich der kleinen Beugungswinkel geschenkt. Die schwachen parasitären Interferenzen stammen einerseits vom Aluminiumgefäss und andererseits von der  $\lambda/2$  und  $\lambda/3$  – Kontamination des Primärstrahls. Der Versuch, mit einer Profilanalyse die Markasit-Struktur an die gemessenen Intensitäten anzupassen, gelang nicht befriedigend. Das Verhältnis der Intensitäten der Reflexe 020 und 101 ändert sich zu stark beim Abkühlen von 77,3 K auf 4,2 K. Eine weitere Änderung tritt ein beim Abkühlen auf 1,2 K (Fig. 5). Diese Änderungen wurden in der Röntgenstreuung am Einkristall bei 4,2 K nicht beobachtet. Es wird vermutet, dass die unerwartet grosse Zunahme der Neutronenintensitäten im Zusammenhang mit einer lokalen magnetischen Ordnung steht.

Durch die Vermittlung von Dr. H. G. Smith hatten wir die Gelegenheit, am Hochflussreaktor im ILL in Grenoble die Streuung polarisierter Neutronen am selben



Pulver zu messen. Aus diesen Messungen kann eine langreichweitige magnetische Ordnung unterhalb 100 K ausgeschlossen werden. Die paramagnetische Streuintensität, die man bei 293 K misst, ist aber bereits bei 100 K vollkommen verschwunden, was auf eine Reduktion des magnetischen Momentes pro  $O_2^-$ -Ion infolge einer lokalen antiferromagnetischen Ordnung hindeutet.

### 3. Kaliumhyperoxid

#### 3.1. Phase I von $KO_2$ ( $383\text{ K} < T$ )

Die Strukturdaten von  $KO_2$  in der Literatur sind sehr mager, da alle früheren Messungen ausschliesslich an Pulvern durchgeführt wurden. Oberhalb  $60\text{--}100^\circ\text{C}$  [12]  $110\text{--}150^\circ\text{C}$  [8] ist  $KO_2$  kubisch und hat eine Struktur vom NaCl-Typ [7, 8, 12]. Die  $O_2^-$ -Moleküle rotieren quasi frei.

$$\begin{aligned} \text{NaCl-Typ:} & \quad O_h^5\text{-}Fm3m \\ (423\text{ K}) & \quad a = 6,09 \pm 0,01 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Wie die Differentialthermogravimetrie gezeigt hat, ist  $KO_2$  in dieser Phase nicht stabil. Es entstehen unter Sauerstoffabgabe Suboxide. Aus diesem Grunde wurde diese Phase noch nicht genauer untersucht.

#### 3.2. Phase II von $KO_2$ ( $231\text{ K} < T < 383\text{ K}$ )

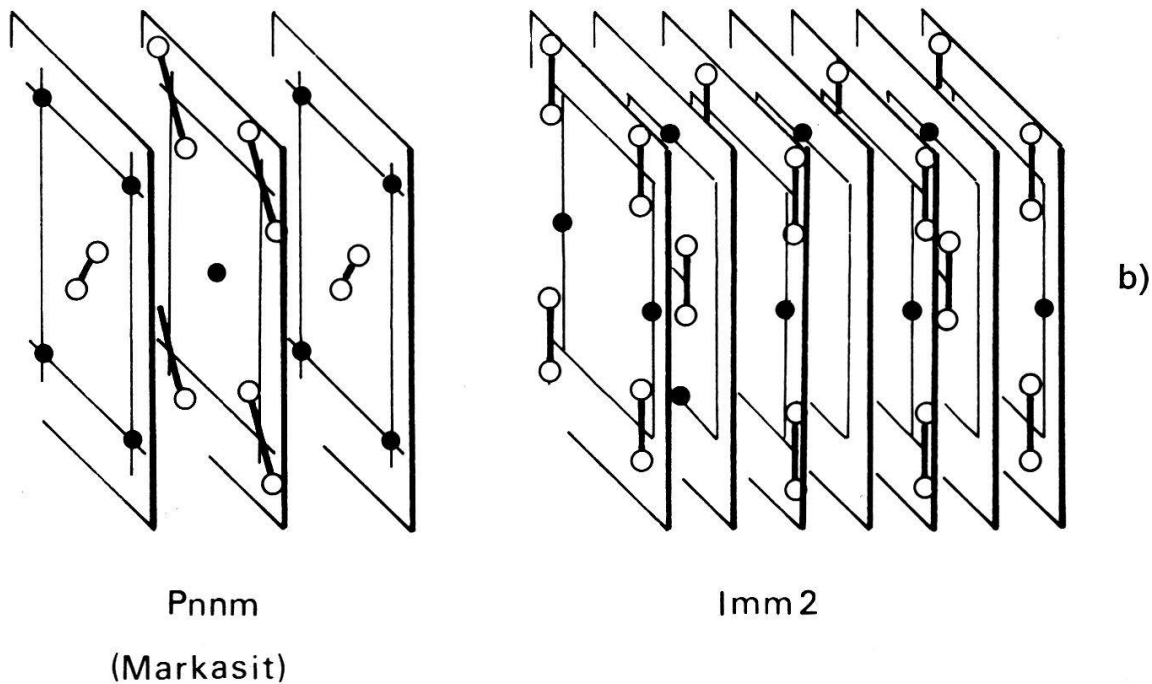
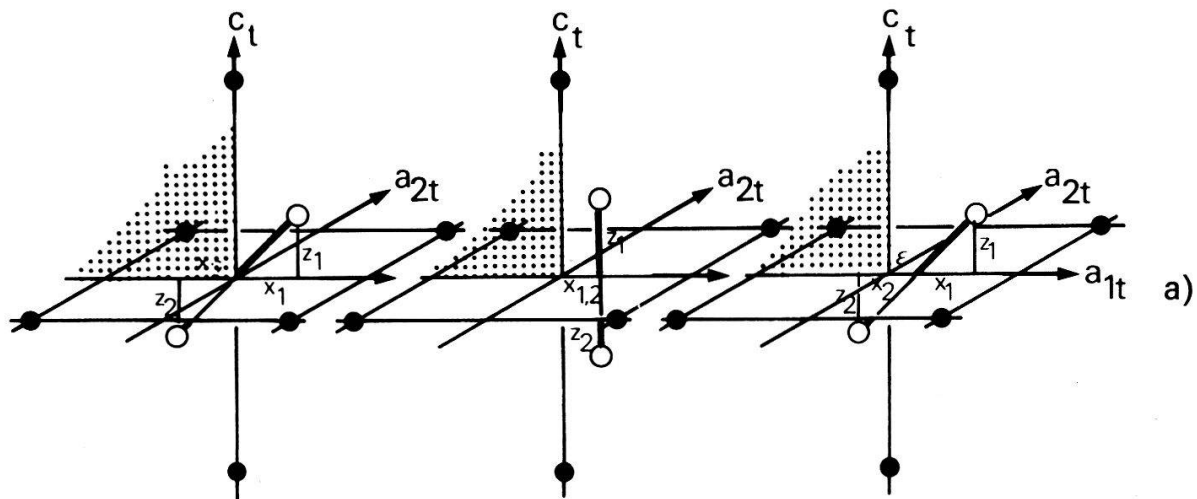
In früheren Arbeiten wird die Struktur von  $KO_2$  in dieser Phase beschrieben als Struktur vom  $CaC_2$ -Typ [13–15].

$$\begin{aligned} \text{CaC}_2\text{-Typ:} & \quad D_{4h}^{17} - I4/mmm \\ & \quad a = 4,033 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ & \quad c = 6,699 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ 2\text{ K in } 2(a): & \quad \left. \begin{array}{l} 0, 0, 0; \\ 0, 0, z; \end{array} \right\} + (0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ 4\text{ O in } 4(e): & \quad \\ d_{O-O} & \quad = 1,28 \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Dass diese Struktur nur einer *mittleren* Struktur entsprechen kann, wurde schon von Halverson erkannt [16]. Das  $O_2^-$ -Molekül ist ein Jahn-Teller Ion und deshalb können die Sauerstoffatome die hochsymmetrische Punktlage  $D_{4h}$  nicht belegen, d.h. die Molekülachse kann mit der tetragonalen Achse der Einheitszelle nicht zusammenfallen. Wie weiter unten gezeigt wird, sind folgende Möglichkeiten der Auslenkung zu betrachten:

- (a) eine *Neigung* zur tetragonalen Achse in den Ebenen  $(100)_t$  und  $(010)_t$ .
- (b) eine *Verschiebung* senkrecht zur tetragonalen Achse in den Ebenen  $(100)_t$  und  $(010)_t$ .
- (c) eine Kombination von (a) und (b) (Fig. 9).

Durch Aufeinanderstapeln von Ebenen, in denen die verschobene und geneigte Molekülachse liegt, erhält man eine orthorhombische Struktur (Fig. 9). Da diese Ebene entweder  $(100)_t$  oder  $(010)_t$  sein kann, wird der resultierende Kristall verzwilligt sein. Die orthorhombische Verzerrung ist im allgemeinen so klein, dass ein tetragonaler Kristall vorgetäuscht wird.



Figur 9

(a) Auslenkungen der  $O_2^-$ -Moleküle aus der tetragonalen  $c_t$ -Achse. (b) Entstehung orthorhombischer Zellen durch eine Stapelung von Ebenen.

Man findet aber Kristalle, bei denen die beiden möglichen Domänen verschiedene Volumenanteile haben. Die orthorhombische Struktur manifestiert sich dann deutlich in den Intensitäten der Reflexe wie Tabelle V zeigt. (Bei Pulveranalysen kann man die orthorhombische Struktur grundsätzlich nicht beobachten.)

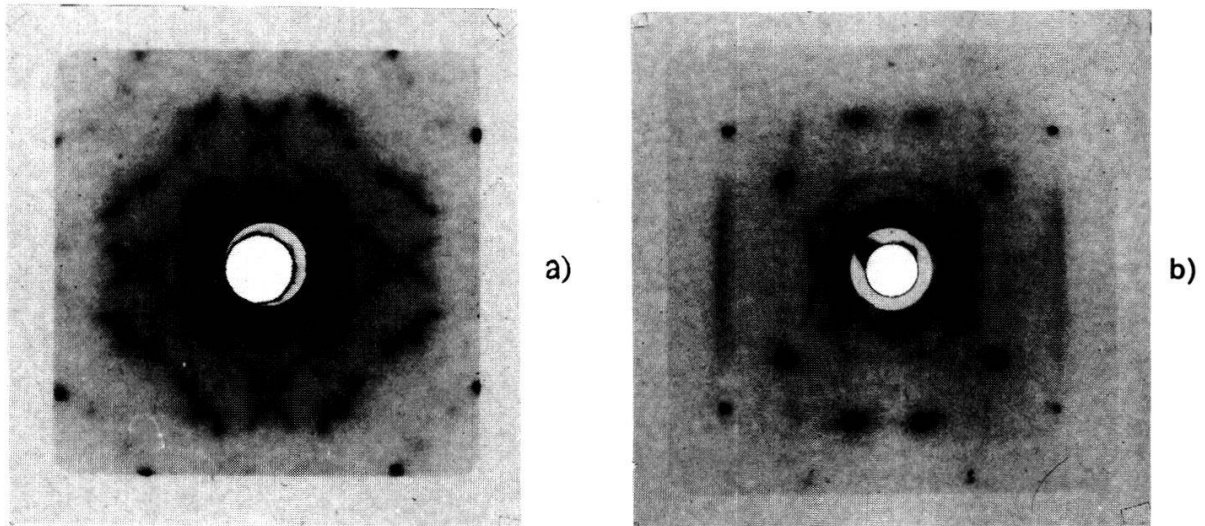
Ein weiteres Indiz für die Auslenkung und Neigung der  $O_2^-$ -Moleküle in Ebenen  $\{100\}_t$  kann der diffusen Streuung entnommen werden, die mit monochromatischen Laue-Aufnahmen und Buerger-Präzessionsaufnahmen untersucht wurde (Figuren 10 und 11). Die diffus gestreute Strahlung liegt im reziproken Raum auf Stäben durch die



Tabelle V  
Röntgenstreuintensitäten von  $\text{KO}_2$ -Einkristallen in der Phase II, gemessen auf einem Picker-Vierkreis-Diffraktometer (tetragonale Indizierung).

$h$	$k$	$l$	Intens	$h$	$k$	$l$	Intens	$h$	$k$	$l$	Intens	$h$	$k$	$l$	Intens
-1	1	0	6708431	0	-1	1	152651	0	-2	2	434339	0	-3	3	55080
1	-1	0	5924356	0	1	1	102302	0	2	2	300619	0	3	3	40012
-1	-1	0	1851589	-1	0	1	180486	-2	2	2	140097	-2	3	3	23777
1	1	0	1706461	1	0	1	80788	2	2	2	67918	2	-3	3	14159
0	-2	0	958768	-2	1	1	84775	2	-2	2	63551	-2	-3	3	14102
0	2	0	824080	-2	-1	1	30827	-2	-2	2	60383	2	3	3	12020
2	0	0	724374	2	1	1	26808	-3	1	2	96692	-3	2	3	23778
-2	0	0	438207	2	-1	1	21121	3	1	2	36615	-3	-2	3	12469
2	-2	0	507713	1	-2	1	76650	-3	-1	2	35088	3	2	3	10515
-2	2	0	494980	-1	2	1	53984	3	-1	2	24945	3	-2	3	8843
-2	-2	0	152461	-1	-2	1	39514	1	-3	2	79677	-4	1	3	13339
2	2	0	137097	1	2	1	30129	-1	3	2	66719	-4	-1	3	5631
-1	3	0	143486	3	0	1	14717	-1	-3	2	44340	4	1	3	4094
1	-3	0	142295	-3	0	1	12306	1	3	2	42707	4	-1	3	3684
-1	-3	0	111499	2	-3	1	17855	0	4	2	11811	-3	4	3	2022
1	3	0	87663	-2	3	1	9618	0	-4	2	11315	3	-4	3	1166
3	-1	0	79788	-2	-3	1	7491	-3	3	2	12481	-3	-4	3	1059
-3	1	0	72390	2	3	1	6395	-3	-3	2	6802	3	4	3	1016
3	1	0	67798	-3	2	1	16611	3	-3	2	6499	0	-5	3	1686
-3	-1	0	55406	-3	-2	1	6246	3	3	2	5049	0	5	3	1600
0	-4	0	23726	3	-2	1	4992	-4	2	2	10095	1	-4	3	10557
0	4	0	20810	3	2	1	4874	-4	-2	2	3695	-1	4	3	9411
2	-4	0	12775	-1	4	1	6087	4	2	2	3251	-1	-4	3	7441
-2	4	0	12202	1	-4	1	5025	4	-2	2	2199	1	4	3	6506
-2	-4	0	8327	-1	-4	1	4911	-4	0	2	9036	-4	3	3	2096
2	4	0	7144	1	4	1	4014	4	0	2	7889	-4	-3	3	1012
4	-2	0	6819	-4	1	1	3984	2	-4	2	8861	4	3	3	877





Figur 10

Monochromatische Laue-Aufnahme von  $\text{KO}_2$  II (Mo-Anode, doppelt gekrümmter LiF Monochromator.) (a) Primärstrahl senkrecht zur  $a_1^* a_2^*$ -Ebene. (b) Primärstrahl senkrecht zur  $a_1^* c^*$ -Ebene.

regulären Gitterpunkte und deutet eine Fehlordnung von Ebene zu Ebene an (Stapelfehler). Aus der Verteilung der diffusen Intensitäten auf den Stäben kann auf eine Korrelation in der Stapelung geschlossen werden.

### 3.3. Phase III von $\text{KO}_2$ ( $196 \text{ K} < T < 231 \text{ K}$ )

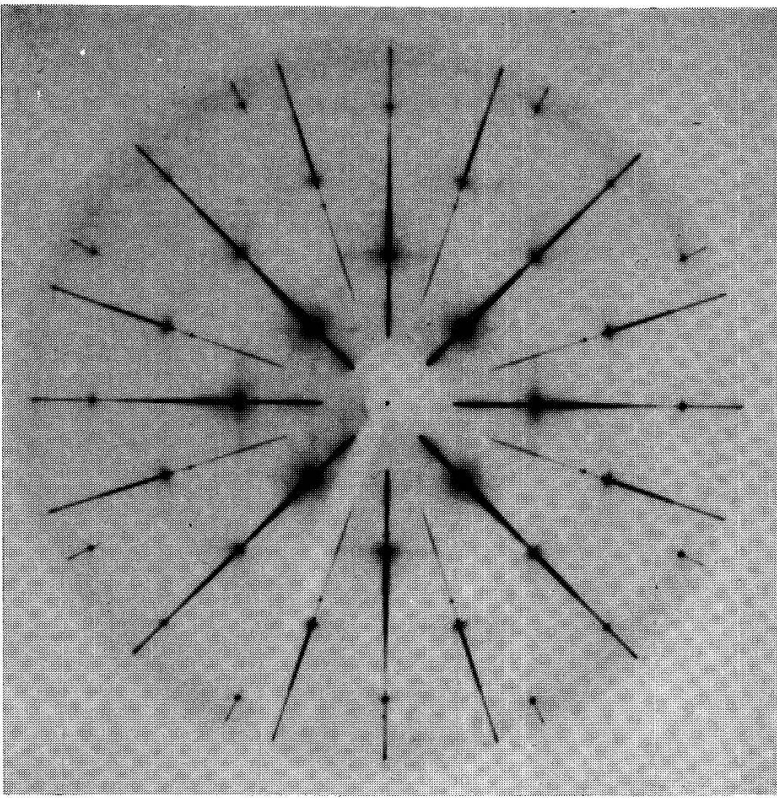
Die mittlere Struktur dieser Phase unterscheidet sich nicht von der mittleren Struktur der Phase II. Aus diesem Grunde manifestierte sich diese Phase bei früheren Röntgenanalysen an Pulverpräparaten nicht. Die in Phase II beobachteten, schwachen diffusen Reflexe kondensieren in der Phase III zu Satellitenreflexen (Fig. 11).

Das mit Buerger-Präzessionsaufnahmen bestimmte reziproke Gitter zeigt folgende Eigenschaften:

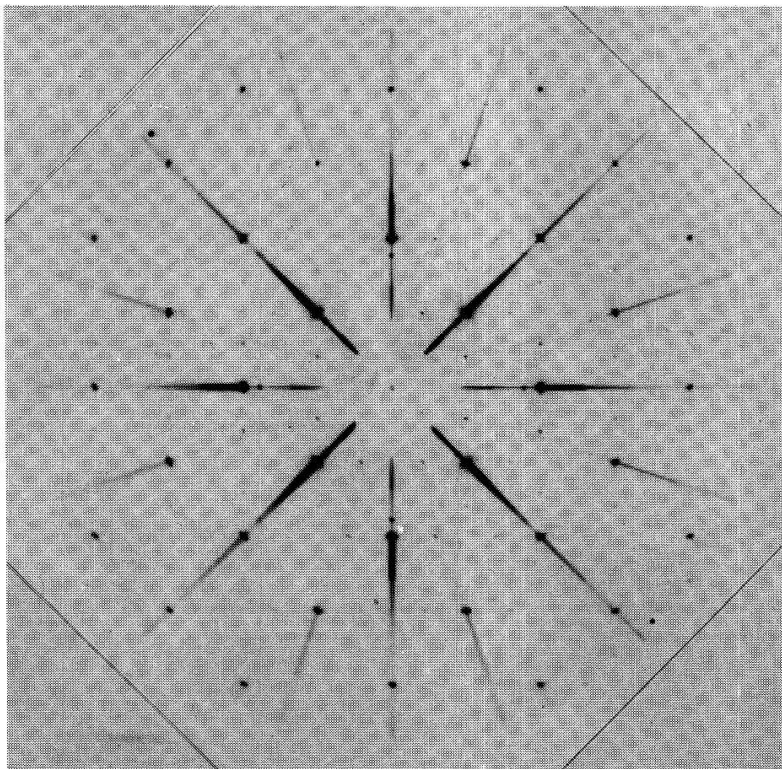
- (a) Jeder Bragg-Reflex ist in den Richtungen  $\langle 100 \rangle_t$  von 4 Satellitenreflexen umgeben.
- (b) Die Lage der Satellitenreflexe im reziproken Gitter ist von der Temperatur unabhängig.
- (c) Die Satellitenreflexe teilen das reziproke Gitter in keinem rationalen Verhältnis. Dieses liegt aber in der Nähe von  $\frac{1}{3}$  (Tabelle 7).
- (d) Es kann nur eine einzige Ordnung der Satellitenreflexe beobachtet werden.
- (e) In den Ebenen  $(h0l)_t$  und  $(0kl)_t$  treten keine Satellitenreflexe auf.

Aus (a) kann geschlossen werden, dass die Stapelung zu einer Ueberstruktur führt. Ferner entspricht die Verzwilligung in der Phase III derjenigen in Phase II.

Zur Interpretation der Aussage (c) kann man sich von den Strukturen der Legierungen (z.B.  $\text{Cu}_3\text{Au}$  [17],  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  [18]), den sog. Antiphasensystemen, inspirieren lassen. In diesen Systemen wird das Auftreten von Satellitenreflexen, die das reziproke Gitter in keinem rationalen Verhältnis teilen, erklärt durch eine Folge von Stapelfehlern [19–21]. T. Minagawa hat gezeigt, dass die nicht ganzzahlige Ueberperiode erklärt werden kann durch Annahme einer Vielfachzelle, deren Vielfachheit statistischen Schwankungen um einen (nicht rationalen) Mittelwert unterworfen ist [21]. Dieses Modell steht der Vorstellung von Stapelfehlern [22–25] sehr nahe.



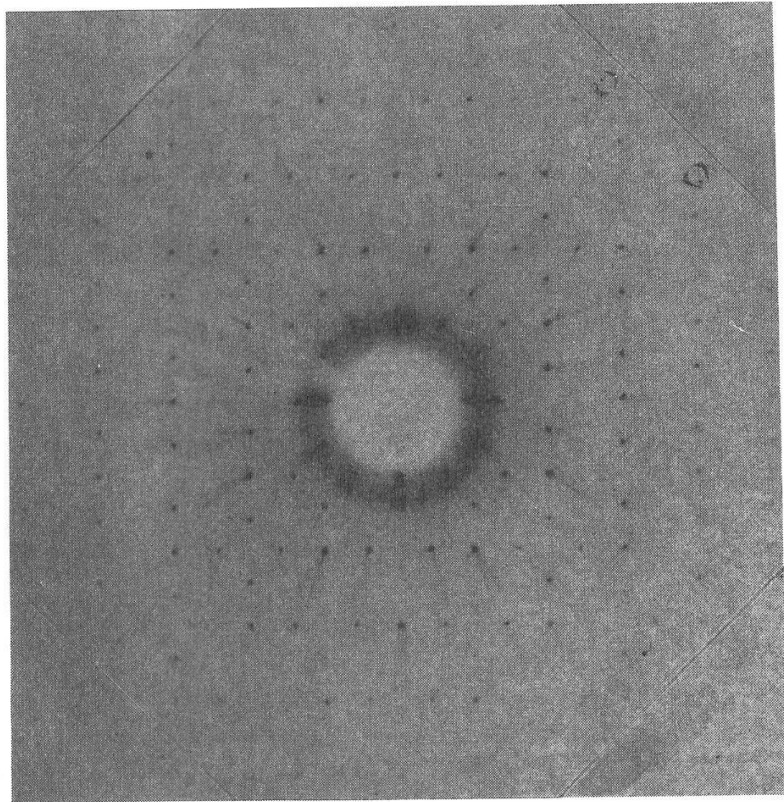
a)



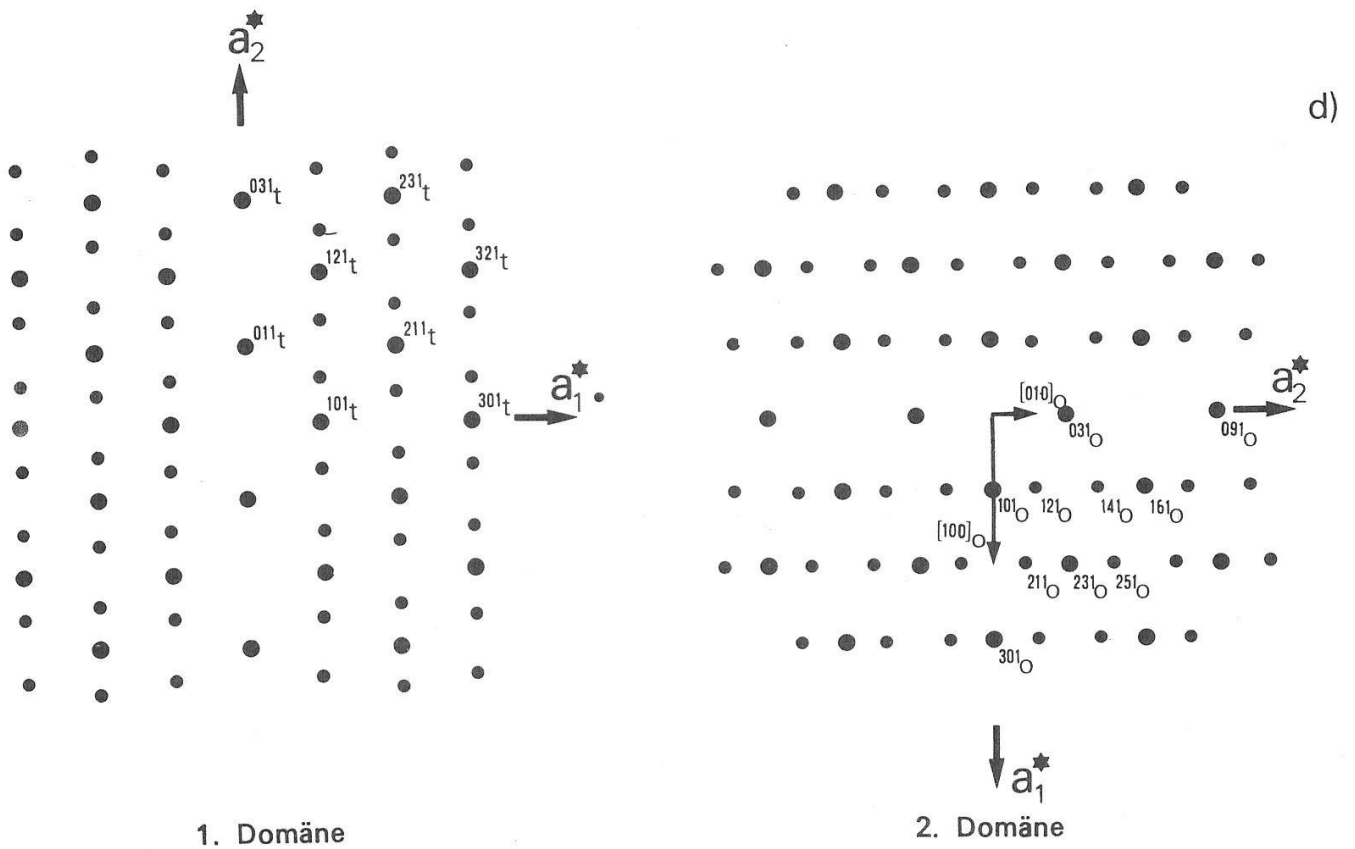
b)

Figur 11

Buerger-Präzessionsaufnahmen von  $\text{KO}_2$  (Mo-Anode, Zr-Filter). (a)  $a_{1t}^*a_{2t}^*$ -Ebene 0 Schicht. Braggreflexe und schwache diffuse Streuintensitäten in der Phase II. (b)  $a_{1t}^*a_{2t}^*$ -Ebene 0 Schicht. Braggreflexe und Satellitenreflexe in der Phase III. (c)  $a_{1t}^*a_{2t}^*$ -Ebene 1 Schicht. Braggreflexe und Satellitenreflexe in der Phase III. Die Intensitäten der Satellitenreflexe ist von derselben Grössenordnung wie diejenige der normalen Bragg'schen Reflexe. (d) Entstehung des Diffraktionsbildes aus der Ueberlagerung der Diffraktionsbilder zweier Domänen. (Tetragonale Indizierung in der 1. Domäne, orthorhombische Indizierung in der 2. Domäne.)



c)



Figur 11. (continued)



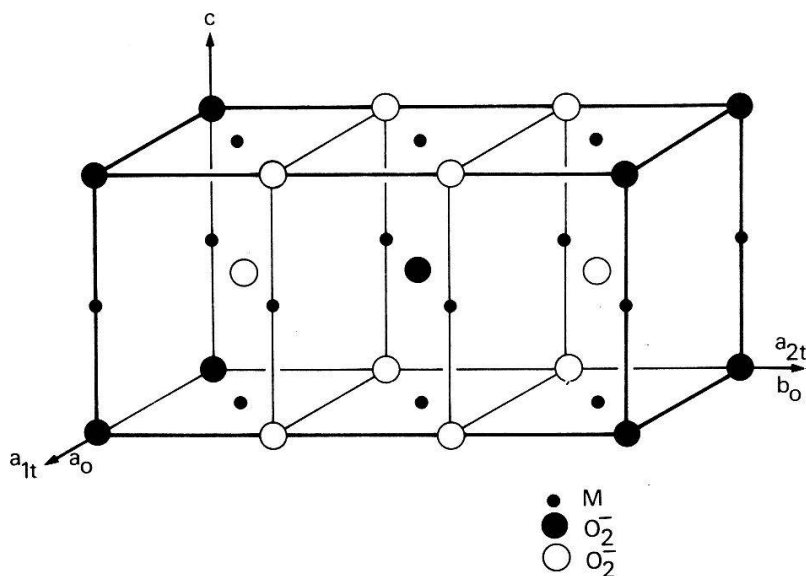
Das Auftreten von nur einer Ordnung der Satellitenreflexe wird in den Antiphasen-Systemen damit begründet, dass die höheren Ordnungen sehr schwach sind. Das Fehlen von Satellitenreflexen in den Ebenen  $(0kl)_t$  (bzw.  $(h0l)_t$ ) bedeutet, dass die Projektion des in Richtung  $[010]_t$  (bzw.  $[100]_t$ ) fehlgeordneten Kristalles auf diese Ebene die Fehlordnung nicht zeigt. Daraus folgt, dass die Fehlordnung durch *transversale Auslenkungen* beschrieben wird.

Aus den Braggreflexen wurde die mittlere tetragonale Struktur bestimmt. Eine Pattersonanalyse bestätigte, dass die  $O_2^-$ -Moleküle parallel zu den Ebenen  $\{100\}_t$  liegen und für die Fehlordnung verantwortlich sind. Die genaue Lage der  $O_2^-$ -Moleküle in den Ebenen  $\{100\}_t$  konnte aus dieser Analyse nicht ermittelt werden. Das Auftreten der mehr oder weniger scharfen Satellitenreflexe entspricht beinahe einer Verdreifachung der mittleren tetragonalen Einheitszelle. Wir gehen im folgenden von einer Zelle aus, die durch Verdreifachung der tetragonalen Zelle entsteht und orthorhombisch ist. Die kleine Abweichung von exakter Verdreifachung und die Verbreiterung der Satellitenreflexe ist eine Folge von Stapelfehlern [23]. Für eine Diskussion der Auslöschungen und der qualitativen Intensitäten genügt es zunächst, die in entgegengesetzten Richtungen senkrecht zur Ueberstrukturrichtung ausgelenkten  $O_2^-$ -Moleküle durch zwei hypothetische Atome  $\bullet$  und  $\circ$  mit verschiedenem Formfaktor  $f_\bullet$  und  $f_\circ$  darzustellen (siehe Anhang 1). Die entsprechende innenzentrierte orthorhombische Zelle ist in Figur 12 dargestellt. Die Atome sind in dieser Zelle auf folgende Positionen verteilt:

$$\left. \begin{array}{l} 6 \text{ K in } \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}; \quad 0, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} \\ 2 \bullet \text{ in } \quad 0, 0, 0 \\ 4 \circ \text{ in } \quad 0, \frac{1}{3}, 0; \quad 0, \frac{2}{3}, 0 \end{array} \right\} + (0, 0, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Daraus errechnet man sehr einfach den Strukturfaktor

$$F = \{1 + e^{\pi i(h+k+l)}\} \cdot [f_\bullet + f_\circ(e^{2\pi i(k/3)} + e^{4\pi i(k/3)}) + f_K e^{\pi i l}(1 + e^{2\pi i(k/3)} + e^{4\pi i(k/3)})]$$



Figur 12

Verdreifachte, orthorhombische Einheitszelle von  $KO_2$ ,  $RbO_2$  und  $CsO_2$  in der Phase III. Die entgegengesetzt ausgelenkten  $O_2^-$ -Moleküle sind durch hypothetische Atome ausgedeutet.

Tabelle VI  
Röntgenstreuintensitäten von  $\text{KO}_2$ -Einkristallen in der Phase III. Die aus Präzessionsaufnahmen bestimmten Intensitäten sind für die Bragg- und Satellitenreflexe bezüglich Lorentz-Polarisationsfaktor korrigiert.  $F_{\text{rel}} = \sqrt{I/LP}$ . Tetragonale Indizierung.  $\eta = 0,293$  entspricht der Ueberperiode von 3,40 Gitterkonstanten (vgl. Tabelle VII).

Bragg-Reflexe				Satelliten-Reflexe (1. Domäne)			
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{\text{rel}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$F_{\text{rel}}$
1	1	0	26,08	1	1	+ $\eta$ 0	5,53
$\bar{1}$	$\bar{1}$	0	26,08	$\bar{1}$	$\bar{1}$	- $\eta$ 0	4,79
1	$\bar{1}$	0	22,98	$\bar{1}$	1	+ $\eta$ 0	4,86
$\bar{1}$	1	0	22,52	1	$\bar{1}$	- $\eta$ 0	5,98
				1	$\bar{1}$	+ $\eta$ 0	5,59
				$\bar{1}$	1	- $\eta$ 0	6,04
				$\bar{1}$	1	+ $\eta$ 0	6,19
2	0	0	24,76	2	0	- $\eta$ 0	6,95
0	$\bar{2}$	0	26,21	$\bar{2}$	0	- $\eta$ 0	6,95
2	0	0	25,71	$\bar{2}$	0	+ $\eta$ 0	10,60
0	2	0	25,55				
2	2	0	21,32	2	2	- $\eta$ 0	7,17
$\bar{2}$	$\bar{2}$	0	20,28	2	2	+ $\eta$ 0	6,51
2	$\bar{2}$	0	24,57	$\bar{2}$	$\bar{2}$	- $\eta$ 0	5,63
$\bar{2}$	2	0	24,79	$\bar{2}$	$\bar{2}$	+ $\eta$ 0	4,29
				$\bar{2}$	$\bar{2}$	- $\eta$ 0	5,39
				2	$\bar{2}$	+ $\eta$ 0	6,57
				$\bar{2}$	2	- $\eta$ 0	6,70
				$\bar{2}$	2	+ $\eta$ 0	5,49
1	3	0	22,92	3	1	- $\eta$ 0	8,15
$\bar{1}$	$\bar{3}$	0	21,45	3	1	+ $\eta$ 0	7,92
1	$\bar{3}$	0	22,57	3	$\bar{1}$	- $\eta$ 0	8,40
$\bar{1}$	3	0	22,99	3	$\bar{1}$	+ $\eta$ 0	7,26
				$\bar{3}$	1	- $\eta$ 0	8,27
				$\bar{3}$	1	+ $\eta$ 0	6,54
3	$\bar{1}$	0	23,56	$\bar{3}$	$\bar{1}$	- $\eta$ 0	6,38
$\bar{3}$	1	0	23,50	$\bar{3}$	$\bar{1}$	+ $\eta$ 0	7,44
$\bar{3}$	$\bar{1}$	0	19,64				
3	3	0	11,82	3	3	- $\eta$ 0	5,61
$\bar{3}$	$\bar{3}$	0	11,82	$\bar{3}$	$\bar{3}$	- $\eta$ 0	6,15
3	$\bar{3}$	0	13,86	$\bar{3}$	$\bar{3}$	+ $\eta$ 0	3,52
$\bar{3}$	3	0	14,28	3	$\bar{3}$	- $\eta$ 0	6,54
				3	$\bar{3}$	+ $\eta$ 0	5,66
				$\bar{3}$	3	- $\eta$ 0	4,70
				$\bar{3}$	3	+ $\eta$ 0	4,79
4	0	0	16,17	4	0	- $\eta$ 0	8,12
0	4	0	16,14	4	0	+ $\eta$ 0	6,01
0	$\bar{4}$	0	15,05	$\bar{4}$	0	- $\eta$ 0	6,63
$\bar{4}$	0	0	15,71	4	0	+ $\eta$ 0	6,60
4	$\bar{2}$	0	12,26	4	2	+ $\eta$ 0	4,46
4	2	0	11,78	4	$\bar{2}$	- $\eta$ 0	5,43
$\bar{4}$	$\bar{2}$	0	10,90	4	$\bar{2}$	+ $\eta$ 0	8,53
$\bar{4}$	2	0	12,67	$\bar{4}$	$\bar{2}$	- $\eta$ 0	2,97
2	4	0	12,72				
$\bar{2}$	$\bar{4}$	0	10,28				
$\bar{2}$	4	0	12,07				
2	$\bar{4}$	0	10,22				



und kommt zu folgenden Auslöschungsgesetzen:

$h + k + l$ ungerade	$F = 0$	Integrale Auslöschung
$h + k + l$ gerade		
$k = 3m$	$F = 2[f_{\bullet} + f_{\circ} \pm 3f_{\kappa}]$	Hauptreflexe (der mittleren Struktur)
	$l = 2n$	
	$l = 2n + 1$	
$h + k + l$ gerade		
$k = 3n \pm 1$	$F = 2[f_{\bullet} - f_{\circ}]$	Ueberstrukturreflexe (Satellitenreflexe)

Die betrachtete Einheitszelle entsteht durch eine Stapelung von 2 Sorten von Ebenen nach einer ganz bestimmten Gesetzmässigkeit (vgl. Fig. 15). Innerhalb dieser Ebenen sind die  $O_2^-$ -Moleküle geordnet (alle Moleküle parallel und gleich verschoben) wie in der Phase II.

Die Intensität der Satellitenreflexe ist durch die Sauerstoffparameter bestimmt. Trotzdem war es nicht möglich, zwischen den Auslenkungsarten (b) und (c) zu unterscheiden aus folgenden Gründen:

- Mit zunehmendem Streuwinkel nehmen die Intensitäten der Satellitenreflexe rasch ab.
- Die Satellitenreflexe sind nicht streng Ueberstrukturreflexe.

Das Modell (a) kann hingegen eindeutig ausgeschlossen werden, da bei reiner Neigung keine Satellitenreflexe in der Ebene  $(hk0)_t$  auftreten dürften (s. Anhang 1).

Aus den photometrierten und bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigierten Streuintensitäten ist wie in Phase II, insbesondere bei den Reflexen  $hh0$  und  $h00$  die orthorhombische Symmetrie zu erkennen bei ungleichen Volumenanteilen der beiden möglichen Domänen (Tabelle VI). Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:  $KO_2$  hat in der Phase III eine ähnliche Struktur wie in der Phase II. Der Unterschied besteht nur darin, dass in der Phase III die statistischen Schwankungen um die Verdreifachung geringer sind.

### 3.4. Phase IV von $KO_2$ ( $12 \text{ K} < T < 196 \text{ K}$ )<sup>1)</sup>

Unterhalb 196 K ist  $KO_2$  monoklin. Die Strukturdaten wurden aus einer Analyse von Buerger-Präzessionsaufnahmen und Debye-Scherrer Diagrammen gewonnen (Fig. 13).

$$C_{2h}^6-C2/c$$

$$a = 7,880 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \beta = 122,85 \pm 0,05^\circ$$

$$b = 4,035 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

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

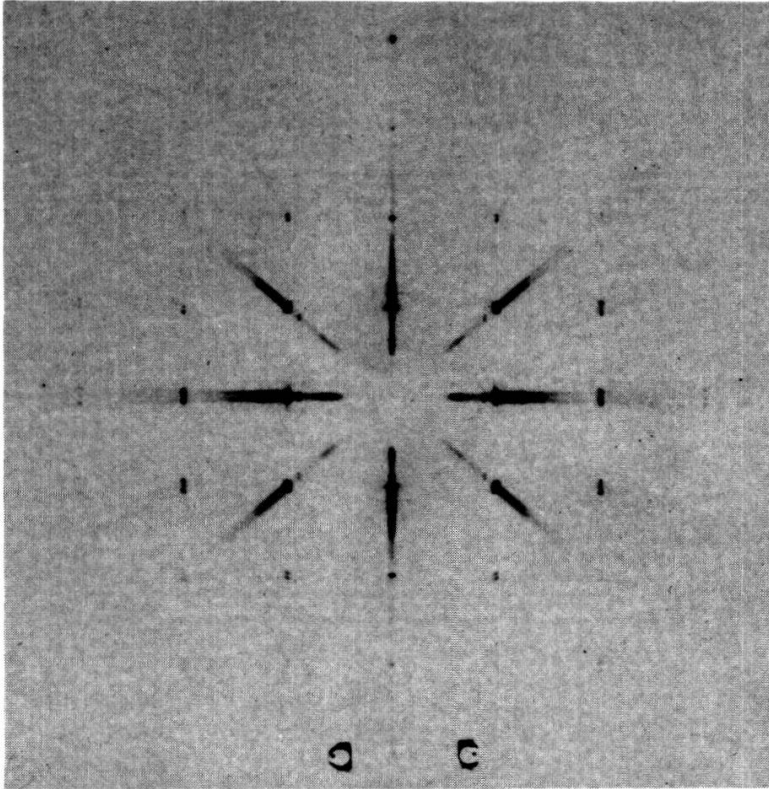
$$4 \text{ K in } 4(a): \quad 0, 0, 0; \quad 0, 0, \frac{1}{2}; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$8 \text{ O in } 8(f): \quad \pm x, y, z; \quad x, \bar{y}, z; \quad x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; \quad x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$$

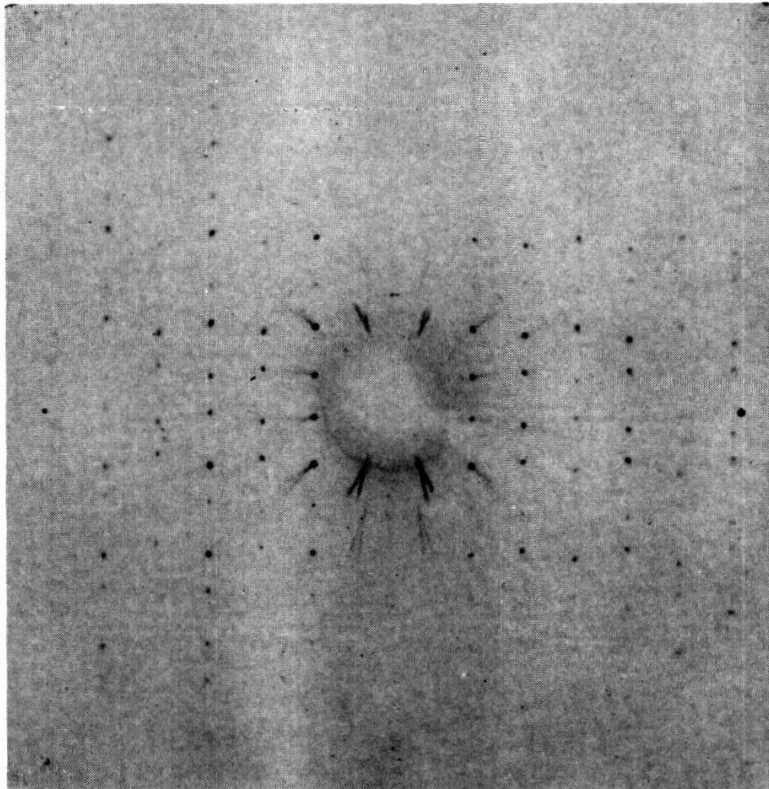
$$\text{mit } x = 0,03 \pm 0,01, y = 0,05 + 0,02, z = 0,22 \pm 0,01$$

Beim Phasenübergang von der orthorhombischen Phase III in die monokline Phase IV

<sup>1)</sup> Der Weg, der zu den hier beschriebenen Resultaten führte, ist in einer vorhergehenden Publikation beschrieben worden [27].



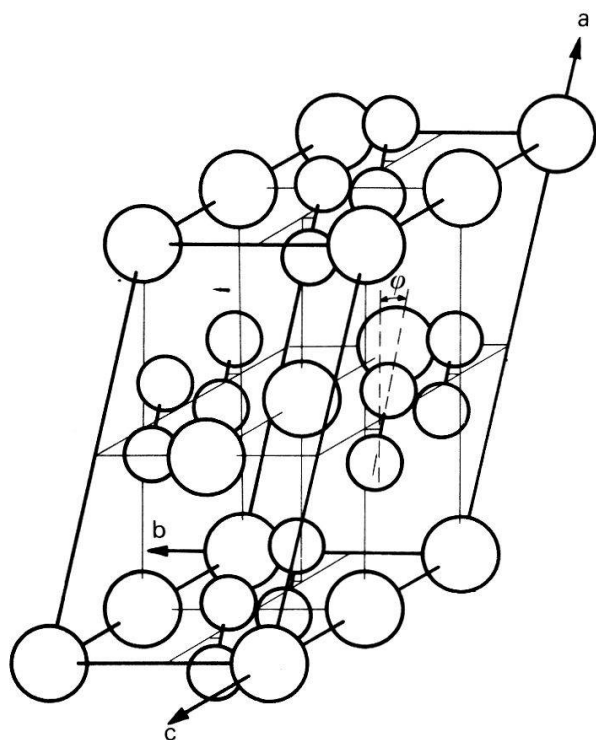
a)



b)

Figur 13

Buerger-Präzessionsaufnahme von  $\text{KO}_2$  IV (Mo-Anode, Zr-Filter). (a)  $(a_{1t}^* + a_{2t}^*)$ ,  $c_t^*$ -Ebene 0 Schicht. (b)  $(a_{1t}^* + a_{2t}^*)$ ,  $c_t^*$ -Ebene 1 Schicht.



Figur 14  
Die Struktur von  $\text{KO}_2$  in der Phase IV.

wird der Kristall verzwillingt. In dieser Phase kann keine ausgeprägte diffuse Streuung beobachtet werden. Der Kristall ist weniger fehlgeordnet als in den Phasen II und III.

In der höher symmetrischen Phase III kommen in einer orthorhombischen Domäne zwei verschiedene Molekülorientierungen vor. Bei der Phasenumwandlung in die Phase IV reorientieren die Hälfte der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle so, dass alle Molekülachsen parallel sind. Die neue Struktur entspricht einer Stapelung von Ebenen, wobei die Moleküle inter sich und zur Ebene parallel sind. Bezüglich jeder Ebene sind die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle alternierend senkrecht zur Ebene um  $y$  verschoben. Dies führt zu einer Verdoppelung der tetragonalen Zelle in der Richtung  $[100]_t$ . Die Struktur ist in Figur 14 dargestellt.

Aus jeder orthorhombischen Domäne der Phase III können zwei verschiedene monokline Domänen entstehen, je nachdem welche der zwei Molekülorientierungen der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle in der orthorhombischen Phase III sich auf die monokline Phase 'überträgt'. In der monoklinen Phase entstehen demzufolge vier Domänen, die durch Drehungen um  $90^\circ$  um die frühere tetragonale Achse ineinander übergeführt werden können. (Die Anzahl der Domänen wäre dreimal so gross, wenn man den Kristall in der kubischen Phase züchten könnte.) In dieser Phase ist im Prinzip wiederum eine Antiphasendomänen-Bildung möglich. Der Neigungswinkel  $\varphi$  der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle liegt auf Grund der Röntgenanalyse zwischen  $10^\circ$  und  $20^\circ$ . Die Elektronenspin Resonanz hat diese Ergebnisse bestätigt und präzisiert [28].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass beim Phasenübergang von der Phase III in die Phase IV die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle so reorientieren, dass ein monoklines Gitter entsteht, das einer Verdoppelung der tetragonalen  $\text{CaC}_2$ -Zelle entspricht (Fig. 14). Bei dieser Phasenumwandlung wird die Ebene  $(100)_t$  der tetragonalen  $\text{CaC}_2$ -Zelle (die der mittleren Struktur in den Phasen II und III entspricht) um  $1,5^\circ$  geschert, sodass vier Domänen entstehen.

### 3.5. Phasen V und VI von $\text{KO}_2$ ( $T < 12$ K)

Aus den kalorischen und magnetischen Messungen [2] ist bekannt, dass  $\text{KO}_2$  bei 12 K und 7 K noch zwei weitere Phasenumwandlungen durchläuft. Beim Unterschreiten von 12 K ändern die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle nochmals ihre Orientierung und zwar so, dass ihre Achsen in tetragonale Ebenen  $\{110\}_t$  zu liegen kommen [28]. Unterhalb 7 K ist  $\text{KO}_2$  antiferromagnetisch [3].

## 4. Rubidiumhyperoxid

### 4.1. Phase I von $\text{RbO}_2$ ( $420 \text{ K} < T$ )

Die Struktur von  $\text{RbO}_2$  ist in dieser Phase der Struktur von  $\text{KO}_2$  in der Phase I sehr ähnlich. Die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle rotieren quasi frei und es entsteht die 'NaCl'-Struktur:

$$O_h^5\text{-Fm}3m \\ a = 6,39 \text{ \AA} \quad [8]$$

Eine Hochtemperatur-Debye-Scherrer Analyse an rekristallisiertem Pulver bestätigte obige Literaturangaben. Bei 430 K ist  $a = 6,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$ .

### 4.2. Phase II von $\text{RbO}_2$ ( $194 \text{ K} < T < 420 \text{ K}$ )

Die Zimmertemperaturphase von  $\text{RbO}_2$  wird in der Literatur wie die entsprechende  $\text{KO}_2$ -Phase als 'CaC<sub>2</sub>'-Struktur beschrieben [8, 14, 29]

$$D_{4h}^{17}\text{-I}4/mmm \\ a = 4,224 \text{ \AA} \quad [8] \\ c = 7,013 \text{ \AA}$$

Diese mittlere Struktur wurde durch Buerger-Präzessions-Aufnahmen bestätigt. Ein Hinweis darauf, dass es sich nur um eine mittlere Struktur handelt, geben die Laueaufnahmen. Diese zeigen wie bei  $\text{KO}_2$  in der Phase II diffuse Interferenzen, aus denen man entnehmen kann, dass eine fehlerhafte Stapelung von Ebenen  $(100)_t$  vorliegt, wobei die Moleküle innerhalb einer solchen Ebene wohl geordnet sind.

### 4.3. Phase III von $\text{RbO}_2$ ( $15,1 \text{ K} < T < 194 \text{ K}$ )

In früheren Pulveruntersuchungen konnte strukturell kein Unterschied zwischen den Phasen II und III von  $\text{RbO}_2$  festgestellt werden [8]. Die Röntgen-Diffraktionsbilder kleiner  $\text{RbO}_2$ -Einkristalle zeigen indessen neben den Braggreflexen, die der mittleren Struktur von Phase II entsprechen, zusätzlich schwache Satellitenreflexe. Aus Weissenbergaufnahmen sind folgende Merkmale herauszulesen:

- (a) Jeder Braggreflex ist von 4 Satellitenreflexen umgeben.
- (b) Die Lage der Satellitenreflexe ist unabhängig von der Temperatur innerhalb der Phase III.
- (c) In den Ebenen  $(h0l)_t$  und  $(0kl)_t$  treten keine Satellitenreflexe auf.
- (d) Die Satellitenreflexe treten in der Nähe von  $\frac{1}{3}$  zwischen den Braggreflexen auf (Tabelle 7).

(e) Die Braggreflexe zeigen bei grossen Streuwinkeln nebst der Aufspaltung, die vom  $K_{\alpha}$ -Dublett herrührt, noch eine zusätzliche Aufspaltung. Diese zeigt, dass die mittlere Struktur nur noch pseudotetragonal ist.  $\text{RbO}_2$  ist also in der Phase III orthorhombisch.

Diese Phase von  $\text{RbO}_2$  scheint der Phase III von  $\text{KO}_2$  ähnlich zu sein. Der Unterschied besteht im wesentlichen darin, dass in  $\text{RbO}_2$  die Stapelordnung nahezu perfekt ist. In Analogie zu den Ueberlegungen, die bei  $\text{KO}_2$  angestellt wurden (Abschnitt 3.3.) schliessen wir:

(1)  $\text{RbO}_2$  ist verzwillingt.

(2) Die mittlere Struktur ist pseudotetragonal. Die Domänen sind orthorhombisch. Die Einheitszelle ist gegenüber der tetragonalen  $\text{CaC}_2$ -Zelle verdreifacht (Fig. 12).

Die genaue Analyse der Phase III wie auch der Phasen IV und V ist im Gange.

## 5. Caesiumhyperoxid

### 5.1. Phase I von $\text{CsO}_2$ ( $378 \text{ K} < T$ )

Aus Pulveranalysen ist bekannt, dass  $\text{CsO}_2$  in dieser Phase, wie die andern Alkalihyperoxide, NaCl-Struktur hat. Die Strukturdaten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$O_h^5\text{-Fm}3m$$

$$a = 6,62 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad [8]$$

Unsere Debye-Scherrer Aufnahmen an rekristallisiertem Pulver bestätigten diese Struktur.

### 5.2. Phase II von $\text{CsO}_2$ ( $190 \text{ K} < T < 378 \text{ K} ?$ )

Die mittlere Struktur von  $\text{CsO}_2$  in dieser Phase entspricht den Strukturen von  $\text{KO}_2$  und  $\text{RbO}_2$  in den entsprechenden Phasen [8, 14]. In der Literatur findet man folgende Daten:

$$D_{4h}^{17}I\text{-}4/mmm$$

$$a = 4,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$c = 7,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Mit Buerger-Präzessions-Aufnahmen konnte die mittlere Struktur verifiziert werden. Genauere Strukturdaten resultierten aus einer Profilanalyse eines Neutronenstreuungsdigrammes von in flüssigem Ammoniak rekristallisiertem  $\text{CsO}_2$  Pulver, das allerdings noch Verunreinigungen enthielt. Die aus dieser Analyse gewonnenen Strukturparameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Laue-Aufnahmen in dieser Phase weisen auf eine Ordnung der  $\text{O}_2^-$ -Moleküle innerhalb von tetragonalen  $\{100\}_t$  Ebenen hin, d.h.  $\text{CsO}_2$  ist bei Zimmertemperatur orthorhombisch und verzwillingt.

### 5.3. Phasen III und IV von $\text{CsO}_2$ ( $T < 190 \text{ K}$ )

Buerger-Präzessions-Aufnahmen zeigten, dass die mittlere Struktur in der Phase III der mittleren Struktur von Phase II entspricht. Das reziproke Gitter



entspricht demjenigen von  $\text{KO}_2$  in der Phase III. Die Interpretationen von Abschnitt 3.3 können sinngemäss übertragen werden:

- (1)  $\text{CsO}_2$  ist in der Phase III orthorhombisch.
- (2) Die Kristalle sind verzwillingt.
- (3) Innerhalb einer Domäne treten Stapelfehler auf, die sich in einer nicht rationalen Ueberperiode äussern (Tabelle VII).

Tabelle VII  
Die aus der Lage der Ueberstrukturreflexe (Satellitenreflexe) bestimmten Ueberperioden.

$\text{NaO}_2$	$\text{KO}_2$	$\text{RbO}_2$	$\text{CsO}_2$
—	$3,40 \pm 0,02$	$3,12 \pm 0,02$	$3,45 \pm 0,02$

Die Neutronenstreudiagramme, die bei 4,2 K und 1,3 K aufgenommen wurden zeigen, dass sich die mittlere Struktur bis zu 1,3 K nicht ändert. Bei beiden Temperaturen tritt im Bereiche kleiner Streuwinkel ein zusätzlicher schwacher Reflex auf, der auf eine Verdoppelung der Einheitszelle und auf eine antiferromagnetische Ordnung, wie in  $\text{KO}_2$  hindeutet. Wegen den Verunreinigungen im  $\text{CsO}_2$  Pulver steht dieses Ergebnis noch nicht fest.

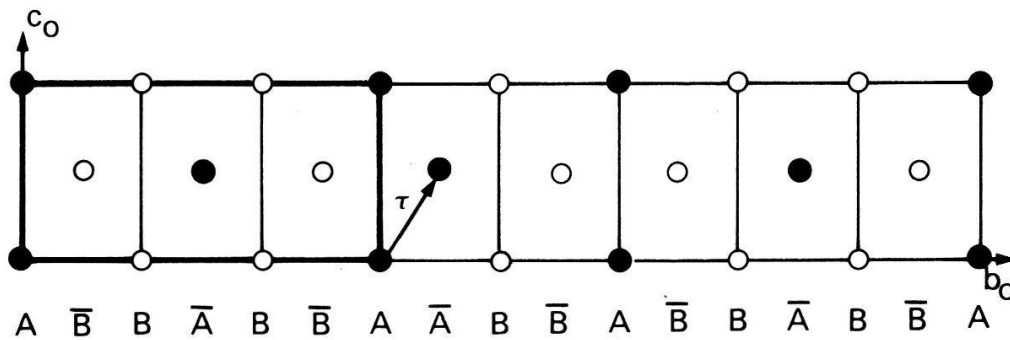
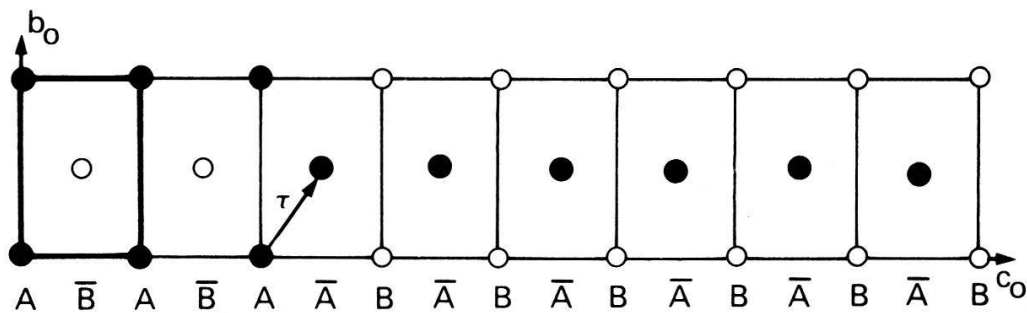
## 6. Folgerungen

In den verschiedenen Alkalihyperoxiden wurden enge strukturelle Verwandtschaften gefunden. Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Zusammenhänge nicht erkennbar sind, wenn man nur die mittleren Strukturen betrachtet.

Die diffus gestreute Strahlung zeigt, dass schon bei Zimmertemperatur eine *kurzreichweitige Ordnung* zwischen den  $\text{O}_2^-$ -Molekülorientierungen besteht, und dass die lokale Symmetrie der Symmetrie der nächst tieferen Phase entspricht. Infolge dieser lokalen Ordnung zeigen die Kristalle ( $\text{NaO}_2\text{I}$ ,  $\text{KO}_2\text{II}$ ,  $\text{RbO}_2\text{II}$ ,  $\text{CsO}_2\text{II}$ ) schon bei Zimmertemperatur eine Domänenstruktur, die sich vor allem in den Intensitäten äussert. Beim Abkühlen geht die kurzreichweitige, lokale Ordnung über in eine *langreichweitige Ordnung*. In  $\text{NaO}_2\text{II}$  entsteht die geordnete Pyrit-Struktur. In  $\text{KO}_2\text{III}$ ,  $\text{RbO}_2\text{III}$  und  $\text{CsO}_2\text{III}$  entsteht eine Struktur, die der Markasitstruktur sehr ähnlich ist.

In  $\text{NaO}_2$  hat die Phase III die Markasitstruktur. Diese Struktur kann verstanden werden durch eine Stapelung von zwei Sorten von Ebenen *A* und *B*, innerhalb welchen die  $\text{O}_2^-$ -Moleküle parallel sind und die sich nur durch das Vorzeichen der Neigung der Molekülachsen unterscheiden. Die Stapelsequenz ist  $A\bar{B}A\bar{B}A\bar{B}\dots$  (Der Querstrich über *B* bedeutet eine Translation der Ebene parallel zu ihr selbst) (Fig. 15). Stapelfehler in dieser Sequenz könnten im Prinzip auftreten. Sie würden zu Antiphasendomänen Anlass geben. Bei  $\text{NaO}_2\text{III}$  wurden diese indessen nicht beobachtet.

Die Struktur der Phase III von  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$  und  $\text{CsO}_2$  kann man auch durch eine Stapelung von solchen Ebenen *A* und *B* erklären nach der Sequenz  $A\bar{B}B\bar{A}B\bar{B}A\bar{B}B\bar{A}\dots$  (Fig. 15). Treten in der regulären Stapelfolge keine Fehler auf, wird eine *rationale Ueberperiode* beobachtet (Verdreifachung). In  $\text{KO}_2\text{III}$ ,  $\text{RbO}_2\text{III}$  und  $\text{CsO}_2\text{III}$  treten Fehler in der Stapelsequenz auf, die zu einer *nicht rationalen Ueberperiode* Anlass geben

KO<sub>2</sub> IIINaO<sub>2</sub> III (Markasit)

- : O<sub>2</sub><sup>-</sup> Molekülachse in Ebenen A oder  $\bar{A}$  "positiv" ausgelenkt
- : O<sub>2</sub><sup>-</sup> Molekülachse in Ebenen B oder  $\bar{B}$  "negativ" ausgelenkt
- $\tau$  : Stapelfehler Vektor

Figur 15

Schematische Darstellung der Stapelsequenzen in der Markasitstruktur von NaO<sub>2</sub> III und in der Phase III von KO<sub>2</sub>.

(Tabelle 7). Ähnliches Verhalten zeigen viele binäre und ternäre Legierungen. In diesen Antiphasensystemen kann die Stapelfolge durch die Anzahl der freien Elektronen pro Atom erklärt werden [30–32]. Diese Erklärung kann nicht auf die Alkali-hyperoxide übertragen werden, da diese Ionenkristalle sind.

Wie weit diese Stapelordnungen und Stapelfehler dynamischer Natur sind, kann den Diffraktionsexperimenten nicht entnommen werden. Die Temperaturintervalle, in denen die verschiedenen Phasen existieren, sind zu klein, um Intensitätsunterschiede in Funktion der Temperatur beobachten zu können.

NaO<sub>2</sub> zeigt bis zu tiefen Temperaturen (1,2 K) keine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung. Die magnetische Ordnung in NaO<sub>2</sub> ist somit verschieden von der magnetischen Ordnung in KO<sub>2</sub>.



**Anhang 1.** Berechnung der Satellitenintensitäten für die drei verschiedenen Auslenkungsmöglichkeiten der  $O_2^-$ -Moleküle in der Phase III von  $KO_2$ .

Formfaktor der Moleküle:

$$f_{\circ, \bullet} = f_{O^{-1/2}} \{ e^{-2\pi i(hx_1 + lz_1)} + e^{-2\pi i(hx_2 + lz_2)} \}$$

Formfaktor von  $O^{-1/2}$ :

$$f_{O^{-1/2}} = \frac{f(O) + f(O^-)}{2} \quad [27]$$

(a)

	$x_1$	$y_1$	$z_1$	$x_2$	$y_2$	$z_2$	
Molekül ●:	$x$	$0$	$z$	$\bar{x}$	$0$	$\bar{z}$	Figur 9
Molekül ○:	$\bar{x}$	$0$	$z$	$x$	$0$	$\bar{z}$	

$$f_{\bullet} = 2f_{O^{-1/2}} \cos 2\pi(hx + lz) \quad f_{\circ} = 2f_{O^{-1/2}} \cos 2\pi(hx - lz)$$

Daraus folgt für

$$\begin{array}{l} h = 0 \\ l = 0 \end{array} \quad \underline{F_{\text{sat}} = 2[f_{\bullet} - f_{\circ}] = 0}$$

(b)

	$x_1$	$y_1$	$z_1$	$x_2$	$y_2$	$z_2$	
Molekül ●:	$x$	$0$	$z$	$x$	$0$	$\bar{z}$	Figur 9
Molekül ○:	$\bar{x}$	$0$	$z$	$\bar{x}$	$0$	$\bar{z}$	

$$f_{\bullet} = f_{O^{-1/2}} (e^{-2\pi i(hx + lz)} + e^{-2\pi i(hx - lz)}) \quad f_{\circ} = f_{O^{-1/2}} (e^{2\pi i(hx - lz)} + e^{2\pi i(hx + lz)})$$

Daraus folgt aus  $F_{\text{sat}} = -8if_{O^{-1/2}} \sin 2\pi hx \cos 2\pi lz$

$$\begin{array}{l} h = 0 \\ l = 0 \end{array} \quad \underline{F_{\text{sat}} = 0}$$

$$\begin{array}{l} h = 0 \\ l = 0 \end{array} \quad \underline{F_{\text{sat}} = 8if_{O^{-1/2}} \sin 2\pi hx}$$

(c)

	$x_1$	$y_1$	$z_1$	$x_2$	$y_2$	$z_2$	
Molekül ●:	$x + \epsilon$	$0$	$z$	$\bar{x} + \epsilon$	$0$	$z$	Figur 9
Molekül ○:	$\bar{x} + \bar{\epsilon}$	$0$	$z$	$x + \bar{\epsilon}$	$0$	$\bar{z}$	

$$f_{\bullet} = 2f_{O^{-1/2}} e^{-2\pi i h \epsilon} \cos 2\pi(hx + lz) \quad f_{\circ} = 2f_{O^{-1/2}} e^{2\pi i h \epsilon} \cos 2\pi(hx - lz)$$

daraus folgt aus  $F_{\text{sat}} = 2[f_{\bullet} - f_{\circ}] = 4f_{O^{-1/2}} (\cos 2\pi(hx + lz)e^{-2\pi i h \epsilon} - \cos 2\pi(hx - lz)e^{2\pi i h \epsilon})$  für

$$\begin{array}{l} h = 0 \\ l = 0 \end{array} \quad \underline{F_{\text{sat}} = 0}$$

$$\begin{array}{l} h = 0 \\ l = 0 \end{array} \quad \underline{F_{\text{sat}} = -8if_{O^{-1/2}} \cos 2\pi hx \sin 2\pi h \epsilon}$$

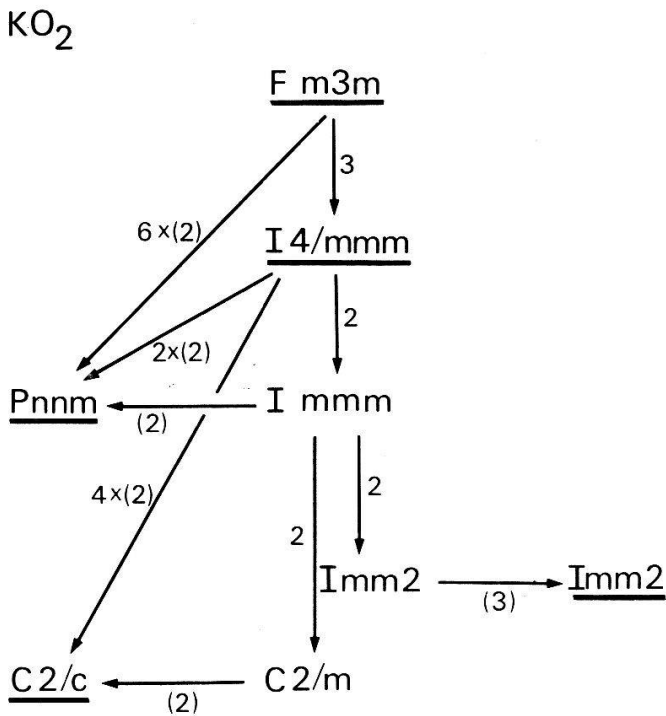
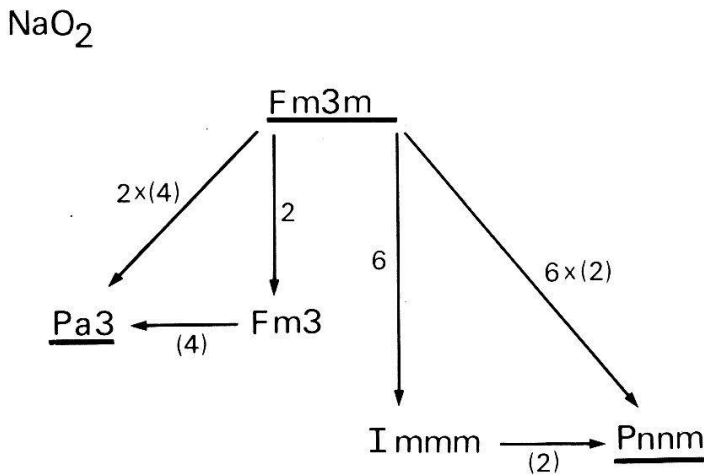
**Anhang 2.**

Die Beziehungen zwischen der Raumgruppe  $Fm3m$ , der NaCl-Struktur, mit der alle hochsymmetrischen Strukturen der Alkalihyperoxide beschrieben werden, und

den Untergruppen, die die verschiedenen Phasen von  $\text{NaO}_2$  und  $\text{KO}_2$  beschreiben, sind in Figur 16 dargestellt.

Die Punktsymmetrieelemente, die bei einer Phasenumwandlung verloren gehen, ergeben die Zwillingsymmetrieelemente, die Translationssymmetrieelemente, die verschwinden, bestimmen die Anzahl der möglichen Antiphasendomänen [33]. Deren Anzahl ist in Figur 16 in runden Klammern angegeben.

In der Phase III von  $\text{KO}_2$  ist die Zellenwahl noch nicht eindeutig. Aus diesem Grunde werden die Symmetriezusammenhänge für die Markasitzelle mit der Raumgruppe  $Pn\bar{m}$  und diejenigen für die verdreifachte Zelle mit der Raumgruppe  $Imm2$  aufgezeigt. In beiden Fällen können Antiphasendomänen auftreten, was zur beobachteten Stapelfehlordnung im Kristall führt.



Figur 16

Zusammenhang zwischen den Raumgruppen der verschiedenen Phasen von  $\text{NaO}_2$  und  $\text{KO}_2$  und der Anzahl Domänen.

## Verdankung

Für experimentelle Ratschläge und Hilfe danken die Autoren W. Petter, Mme M. Lambert, P. Seidel, M. Bösch und M. Labhart.

J. Muggli, A. Zumsteg, D. Raoux, V. Janovec und W. M. Meier haben durch Diskussionen und private Mitteilungen wesentlich zu dieser Arbeit beigetragen.

Besonderen Dank gebührt H. R. Aeschbach für technische Hilfe und M. Wächter für die Zucht von Einkristallen.

## LITERATUR

- [1] V. NARAYANAMURTI und R. O. POHL, *Rev. Mod. Phys.* **42**, 201 (1970); H. R. ZELLER und W. KÄNZIG, *Helv. Phys. Acta* **40**, 845 (1967); R. T. SHUEY und H. R. ZELLER, *Helv. Phys. Acta* **40**, 873 (1967); G. PFISTER und W. KÄNZIG, *Phys. kondens. Materie* **10**, 231 (1969); H. U. BEYELER et al., *Phys. kondens. Materie* **11**, 286 (1970); R. BAUMANN et al., *Helv. Phys. Acta* **44**, 252 (1971).
- [2] A. ZUMSTEG, M. ZIEGLER, W. KÄNZIG und M. BÖSCH, *Phys. cond. Matter* **17**, 267 (1974).
- [3] H. G. SMITH, R. M. NICKLOW, L. J. R. RAUBENHEIMER, und M. K. WILKINSON, *J. Appl. Phys.* **37**, 1047 (1966).
- [4] W. R. BUSING und H. A. LEVY, *Acta Cryst.* **17**, 142 (1964); D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.* **14**, 896 (1961).
- [5] G. F. CARTER und D. H. TEMPLETON, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5247 (1953).
- [6] D. H. TEMPLETON und C. H. DAUBEN, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2251 (1950).
- [7] G. S. ZHDANOV und Z. V. ZVONKOVA, *Doklady Akad. Nauk. SSR* **82**, 743 (1952).
- [8] V. YA. DUDAREV, A. G. TSENTSIPER und M. S. DOBROLYUBOVA, *Sov. Phys. Cryst.* **18**, No. 4, Jan.-Febr. (1974).
- [9] L. PAULING, *Phys. Rev.* **36**, 430 (1930).
- [10] J. FRENKEL, *Acta Physicochimica* **3**, 23 (1935).
- [11] H. M. RIETVELD, Report RCN 104 Petten, The Netherlands (1969).
- [12] G. F. CARTER, J. L. MARGRAVE und D. H. TEMPLETON, *Acta Cryst.* **5**, 581 (1952).
- [13] W. KASSATOCHKIN und W. KOTOW, *J. Chem. Phys.* **4**, 458 (1936).
- [14] A. HELMS und W. KLEMM, *Z. anorg. allg. Chem.* **241**, 97 (1939).
- [15] S. C. ABRAHAMS und J. KALNAJS, *Acta Cryst.* **8**, 503 (1955).
- [16] F. HALVERSON, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 207 (1962).
- [17] H. JWASAKI und S. OGAWA, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 158 (1967).
- [18] A. LASSERRE, F. REYNAUD und P. COULOMB, *Phil. Mag.* **29**, 665 (1974).
- [19] K. FUJWARA, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 7 (1957).
- [20] J. KAKINOKI und T. MINAGAWA, *Acta Cryst.* **A27**, 647 (1971).
- [21] T. MINAGAWA, *Acta Cryst.* **A28**, 308 (1972).
- [22] S. HENDRICKS und E. TELLER, *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1941).
- [23] M. S. PATERSON, *J. appl. Phys.* **23**, 805 (1952).
- [24] H. JAGODZINSKI, *Acta Cryst.* **7**, 17 (1954).
- [25] J. KAKINOKI und Y. KOMURA, *Acta Cryst.* **19**, 137 (1965).
- [26] M. KOREKAWA, *Habilitationsschrift* (Ludwig-Maximilian-Universität, München 1967).
- [27] M. ZIEGLER, H. R. MEISTER und W. KÄNZIG, *Helv. Phys. Acta.* **48**, 599 (1975).
- [28] D. RAOUX, M. LABHART, nicht publizierte ESR Messung.
- [29] A. HELMS, *Angew. Chemie* **29**, 498 (1938).
- [30] H. SATO und R. S. TOTH, *Phys. Rev.* **124**, 1833 (1961).
- [31] M. TACHIKI und S. MAEKAWA, *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 375 (1970).
- [32] S. KUBO und K. ADACHI, *J. Phys. Soc. Japan* **35**, 776 (1973).
- [33] V. JANOVEC, *Czech. J. Phys.* **B22** (1972).