

Die Kristallstruktur der orientierungsfehlgeordneten kubischen Hochtemperaturphase des Natriumperchlorats NaClO_4

The Crystal Structure of the Orientationally Disordered, Cubic High-temperature Phase of Sodium Perchlorate NaClO_4

Hans Joachim Berthold, Brigitte Gabriele Kruska und Rudolf Wartchow
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hannover

Z. Naturforsch. **34b**, 522–523 (1979);
eingegangen am 22. Dezember 1978

Sodium Perchlorate, Crystal Structure,
Orientationally Disordered High-temperature
Phase

The crystal structure of the orientationally disordered, cubic high-temperature phase of NaClO_4 has been investigated using single crystal X-ray diffraction data. Space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}-\text{O}_h^5$, $Z=4$, sodium and chlorine as in NaCl , oxygen in position 96j (occupation factor 1/6).

Einleitung

Über die Phasentransformation der orthorhombischen Tieftemperaturmodifikation des NaClO_4 (Anhydrit-Typ [1, 2]) in die kubische Hochtemperaturphase bei 308 °C wurde 1923 von Vorländer und Kaascht [3] erstmalig berichtet. Erste Angaben über die Struktur der Hochtemperaturphase stammen von Herrmann und Ilge [4] sowie von Braekken und Harang [5] aus dem Jahr 1930. Ihrem Strukturvorschlag zufolge besetzen die Natrium- und Chloratome dieselben Punktlagen wie im NaCl und die Sauerstoffatome feste Positionen in tetraedrischer Anordnung um die Chloratome herum. Finbak und Hassel [6] gelangen 1936 aufgrund neuer Berechnungen zu der Überzeugung, daß die Sauerstoffatome nicht auf festen Gitterplätzen sitzen können. Sie nehmen an, daß die ClO_4 -Tetraeder um die raumfesten Achsen [100], [010] und [001] rotieren. Erste Hinweise für das Vorliegen einer Orientierungsfehlordnung im Gitter der Anionen stammen von Pistorius, Boeyens und Clark aus dem Jahr 1969 [7]. Nach ihren Untersuchungen nehmen die tetraedrisch gebauten ClO_4 -Ionen in der Hochtemperaturphase statistisch zwei Orientierungen ein, bei denen die drei 4-Achsen der ClO_4 -Tetraeder jeweils parallel zu den kubischen Kristallachsen verlaufen (Abb. 1). Ein anderer Strukturvorschlag

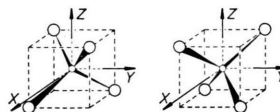


Abb. 1. Die zwei Orientierungen der ClO_4 -Tetraeder in der Hochtemperaturphase des NaClO_4 nach Pistorius *et al.* Die drei 4-Achsen der Tetraeder liegen jeweils parallel zu den kubischen Kristallachsen.

für die Hochtemperaturphase des NaClO_4 stammt von Strømme [8] aus dem Jahr 1974. Strømme geht davon aus, daß 2/3 der ClO_4 -Ionen in der von Pistorius *et al.* vorgeschlagenen Art angeordnet sind – auch ein Herausrücken des Chloratoms aus seiner speziellen Punktlage wird zugelassen – und daß 1/3 der ClO_4 -Ionen so orientiert ist, daß jeweils nur eine der 4-Achsen parallel zu einer kubischen Kristallachse liegt. Von letzterer Anordnung gibt es wegen der Gleichwertigkeit der drei kubischen Kristallachsen insgesamt 6 Möglichkeiten (vgl. Abb. 2). Die Überprüfung der verschiedenen Strukturmodelle durch die genannten Autoren erfolgte unter Heranziehung von Pulveraufnahmen (CuK_α -Strahlung, 8 beobachtete und 8 nicht beobachtete Reflexe).

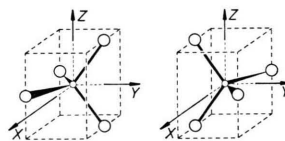


Abb. 2. Zwei von sechs gleichwertigen, in der Hochtemperaturphase des NaClO_4 realisierten Orientierungen der ClO_4 -Tetraeder. Nur eine der drei 4-Achsen liegt jeweils parallel zu einer kubischen Kristallachse (in der Abbildung in beiden Fällen parallel zur y -Richtung).

Experimentelles

Unsere Untersuchungen über die Volumenänderung des NaClO_4 beim Erhitzen durch Bestimmung des Verlaufs der Gitterkonstanten im gesamten Bereich der Tieftemperaturmodifikation haben gezeigt, daß sich das Volumen der Elementarzelle oberhalb von 200 °C nichtlinear vergrößert und sich dem Volumen der Elementarzelle der Hochtemperaturphase dadurch stark annähert. Ursache hierfür ist eine erhebliche Verschiebung der Na^+ - und ClO_4^- -Ionen in Richtung auf die in der kubischen Elementarzelle eingenommenen speziellen Punktlagen hin [9]. Unter Berücksichtigung des Temperaturverlaufs der Gitterkonstanten in der kubischen Phase ergibt sich für die Volumenänderung bei der Phasentransformation (308 °C) im Gegensatz zu den Angaben anderer Autoren [7, 10, 11] ein Wert von nur *ca.* 0,5 cm³/mol [12].

Zur Klärung der Struktur der Hochtemperaturphase des NaClO_4 wurde versucht, einen in eine Quarzkapillare eingeschlossenen Einkristall, der auf

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Berthold, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Callin-Straße 9, D-3000 Hannover 1.
0340-5087/79/0300-0522/\$ 01.00/0

einem Zweikreisdiffraktometer (Stadi 2/Stoe, Darmstadt) justiert war, in die kubische Phase zu überführen. Die Abmessungen des Kristalls betragen: Länge 2,25 mm, Querschnitt $0,15 \times 0,30 \text{ mm}^2$.

Profilmessungen einiger Reflexe ließen neben einer Verbreiterung der Reflexe eine Struktur erkennen, die darauf hindeutete, daß der Kristall bei der Phasentransformation in mehrere parallel zueinander liegende Kristallteile aufgespalten war. Die im Verlauf der Intensitätsmessungen in gewissen Zeitabständen durchgeführten Kontrollmessungen von Standardreflexen in den Schichtebenen und im Äquator zeigten, daß der Kristall in der vorliegenden Form stabil war.

Insgesamt wurden bei ca. 315 °C 412 Reflexe gemessen. 100 Reflexe besaßen keine signifikante Intensität und wurden als nicht beobachtet bewertet. Die Meßdaten lauten: MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -Scan, Meßzeit pro Reflex 400 sec, Meßzeit für den Untergrund je $2 \times 100 \text{ sec}$; 0. bis 6. Schichtebene.

Ergebnisse der Strukturuntersuchung

Die Gitterkonstante der kubischen Hochtemperaturphase des NaClO $_4$ bei ca. 315 °C beträgt 7,08 Å. Die Natrium- und Chloratome sind wie im Natriumchlorid angeordnet. Differenzfouriersynthesen bestätigen, daß der Struktur eine Orientierungsfehlordnung der ClO $_4$ -Ionen zugrundeliegt. Eine Rotation der ClO $_4$ -Ionen ist mit Sicherheit auszuschließen.

Die Lage der beobachteten Elektronendichtemaxima läßt erkennen, daß die praktisch tetraedrisch gebauten ClO $_4$ -Ionen vorzugsweise solche Anordnungen einnehmen, bei denen nur eine ihrer 4-Achsen parallel zu den Kristallachsen verläuft (Abb. 2). An den Stellen, wo nach dem Strukturvorschlag von Pistorius *et al.* (Abb. 1) Sauerstoffatome zu erwarten sind, zeigt die Elektronendichteverteilung keine Maxima.

Die von Pistorius *et al.* sowie von Strømme für die Hochtemperaturphase des NaClO $_4$ vorgeschlagenen Strukturen treffen somit nicht zu.

Die Verfeinerung der Struktur in der Raumgruppe Fm $3m-O_h^5$ mit Sauerstoff in der Punktlage 96j (Besetzungsfaktor 1/6) nach der Methode der kleinsten Quadrate lieferte für die Parameter der Sauerstoffatome die Werte $y = 0,1128$ und $z = 0,1589$ ($R = 4,4\%$).

Die Lage der Ellipsoide der thermischen Bewegungen der Sauerstoffatome entspricht der Erwartung. Die Achsen besitzen Werte ($\sqrt{u^2}$) von 0,33 Å (in Richtung der Cl-O-Bindung) und 0,45 Å (senkrecht zur Cl-O-Bindung).

Einzelheiten über die Ergebnisse der Strukturuntersuchung werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, dem Regionalen Rechenzentrum in Niedersachsen (RRZN, Hannover) für Rechenzeit an den Anlagen CDC Cyber 73 und 76.

-
- [1] W. H. Zachariasen, *Z. Kristallogr.* **73**, 141 (1930).
 [2] R. Wartchow u. H. J. Berthold, *Z. Kristallogr.* **147**, 307 (1978).
 [3] D. Vorländer u. E. Kaascht, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **56**, 1157 (1923).
 [4] K. Herrmann u. W. Ilge, *Z. Kristallogr.* **75**, 41 (1930).
 [5] H. Braekken u. L. Harang, *Z. Kristallogr.* **75**, 538 (1930).
 [6] Chr. Finbak u. O. Hassel, *Z. Phys. Chem.* **B 32**, 130 (1936).
 [7] C. W. F. T. Pistorius, J. C. A. Boeyens u. J. B. Clark, *High Temp. High Press.* **1**, 41 (1969).
 [8] K. O. Strømme, *Acta Chemica Scandinavica A* **28**, 515 (1974).
 [9] B. G. Kruska, Diplomarbeit, Hannover 1978.
 [10] S. R. Yoganarasimhan u. S. K. Syal, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 1193 (1973).
 [11] V. R. Pai Verneker u. K. Rajeshwar, *Thermochim. Acta* **13**, 305 (1975).
 [12] H. J. Berthold B. G. Kruska u. J. M. Molepo, erscheint demnächst.