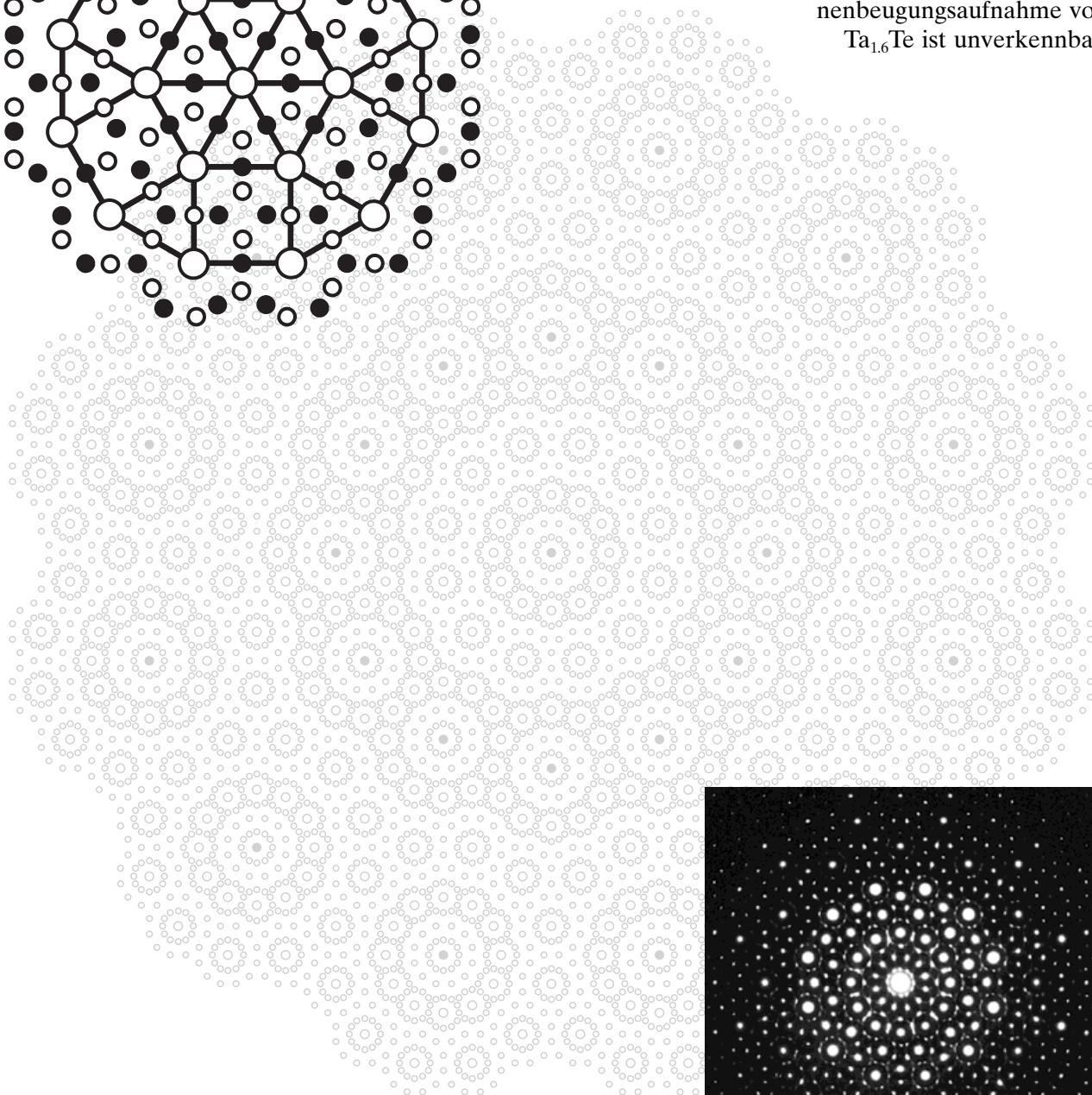


Mit einem hierarchischen Algorithmus lässt sich das im Hintergrund gezeigte dodekagonale Muster erzeugen.

Die Ähnlichkeit mit einem Ta_{151} -Cluster, der aus 19 konzentrisch kondensierten hexagonal-antiprismatischen Ta_{13} -Baugruppen besteht, und mit der Elektronenbeugungsaufnahme von $Ta_{1.6}Te$ ist unverkennbar.



Mehr über dieses quasikristalline Chalkogenid erfahren sie auf den folgenden Seiten.

Über ein dodekagonales quasikristallines Chalkogenid**

Matthias Conrad, Frank Krumeich und Bernd Harbrecht*

Quasikristalle liegen eine Ordnung eigener Art zugrunde.^[1] Sie führt zu Beugungsbildern mit diskreten Intensitätsmaxima, was belegt, daß es sich um eine Ordnung mit langer Reichweite (Fernordnung) handelt. Diese resultiert aber nicht wie bei Kristallen aus einer periodischen Anordnung von Atomen in drei Dimensionen, was in der besonderen Symmetrie der Beugungsbilder zum Ausdruck kommt: Kennzeichnend für den quasikristallinen Zustand sind Fourier-Spektren mit einer kristallographisch verbotenen fünf-, acht-, zehn- oder zwölfzähligen Drehsymmetrie.

Von dodekagonalen (dd) Quasikristallen werden Beugungsbilder mit der Symmetrie des regulären Zwölfecks erhalten. Dieser seltene Ordnungszustand wurde von Ishimasa, Nissen und Fukano auf Elektronenbeugungs- und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) von sehr kleinen (≤ 100 nm) Partikeln einer Cr-Ni-Legierung entdeckt, die durch Gasphasenabscheidung im Xenonstrom hergestellt wurde.^[2] Bereiche mit dd-Symmetrie konnten auch in extrem schnell erstarrten Ni-V- und Ni-V-Si-Schmelzen sowie in ursprünglich amorphen, thermisch nachbehandelten Bi-Mn-Doppelschichtfilmen nachgewiesen werden.^[3, 4]

Die nickelhaltigen, metastabilen dd-Phasen scheinen aus columnaren (säulenförmigen), hexagonal-antiprismatischen Clustern zu bestehen,^[2, 5] die als charakteristische Baugruppen in einigen Frank-Kasper-Phasen,^[6] z.B. der σ -Phase vorkommen. Häufig durchsetzen Mikrodomänen solcher kristallinen Phasen die dd-Bereiche. Die hellsten Bildpunkte der HRTEM-Aufnahmen sind die Eckpunkte einer Pflasterung aus Quadraten und Dreiecken, deren Kantenlänge von ca. 0.45 nm dem kürzesten Abstand zwischen den zentralen Atomen benachbarter hexagonal-antiprismatischer Säulen entspricht. Die aus Quadraten und Dreiecken bestehende Pflasterung der dd-Phasen sind denen der kristallinen Bereiche ähnlich, sie sind aber irregulär und aperiodisch. Weitere experimentelle Untersuchungen dieses Ordnungszustandes wurden wegen der mangelnden Stabilität und der beschränkten Zugänglichkeit dieser Phasen nicht durchgeführt. Die Situation änderte sich mit der Entdeckung einer dd-Phase, die allen bisherigen Ergebnissen zufolge stabil ist und auf die wir bei Versuchen stießen, tantalreiche Telluride

herzustellen.^[7] Hier berichten wir über Herstellung, Eigenschaften und Identifizierung dieses ersten quasikristallinen Chalkogenids.

dd-Ta_{1.6}Te ist als Endprodukt der stufenweisen Reduktion von TaTe₂ mit Tantal bei Temperaturen von 1270–1770 K und Reaktionszeiten zwischen acht Stunden und mehreren Wochen im präparativen Maßstab zugänglich. Die Verbindung fällt dabei als schwarzes Pulver an, das schmierstoffähnliche mechanische Eigenschaften aufweist und sich an Luft zu einem amorphen, noch nicht näher charakterisierten Feststoff zersetzt. Während die Reaktionsführung in gasdicht verschweißten Tantalröhren den Ausschluß weiterer Komponenten bei der Bildung von dd-Ta_{1.6}Te sicherstellte, ermöglichte die Verwendung von Molybdän als Tiegelmaterial die Kontrolle und damit eine Eingrenzung der Zusammensetzung der Phase. An unterschiedlichen Präparaten durchgeführte energiedispersive Röntgenspektroskopie(EDX)-Analysen (DSM-940, Zeiss, PV-9800, Edax) lieferten keine Hinweise auf einen Einbau von Molybdän oder auf andere mögliche Verunreinigungen. Die statistische Auswertung von 20 EDX-Analysen (CM30ST, 300 kV, Philips, Tracor-Voyager-System) eines im Molybdäntiegel hergestellten, röntgenographisch reinen Präparats (1.6 g, Stoffmengenverhältnis Ta:TaTe₂ = 2.5) ergab unter Bezug auf Ta₂Te₃^[8] als Standard einen stoffmengenbezogenen Tantalgehalt von 63.2(4)%. Spuren von Iod fördern die Bildung von feinblättrigen, teilweise Poren aufweisenden Plättchen, welche senkrecht zur Hauptsymmetrierichtung außerordentlich leicht spaltbar sind. In Abbildung 1 ist die für metallreiche Verbindungen un-

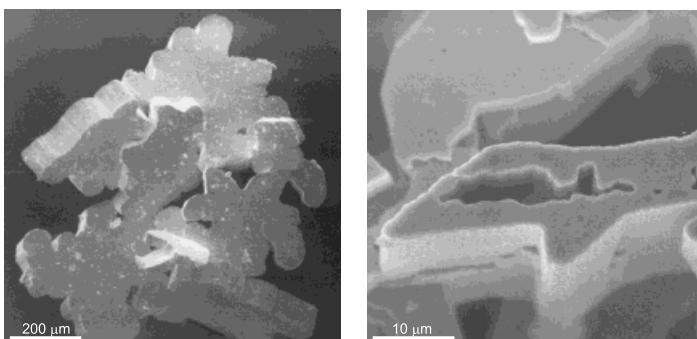


Abb. 1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von dd-Ta_{1.6}Te in unterschiedlichen Vergrößerungen.

typische, lamellare Struktur gut zu erkennen. Eine mehrwöchige thermische Nachbehandlung bei 1070 K hat keine röntgenographisch nachweisbare Veränderung zur Folge. Oberhalb von 1870 K wandelt sich dd-Ta_{1.6}Te allerdings unter Verlust der hohen Drehsymmetrie in kristalline, von der Zusammensetzung her kaum unterscheidbare Verbindungen um, in deren Strukturen die dodekagonale Fernordnung in unterschiedlichem Ausmaß zugunsten einer Translationsperiodizität aufgehoben ist.^[9]

Charakteristisch für dd-Ta_{1.6}Te sind Röntgen- (Präzessionsgoniometer FR504, Enraf-Nonius) und Elektronenbeugungsaufnahmen (CM30ST, 300 kV, Philips) mit der Laue-Symmetrie 12mm. Die Intensitätsmodulation auf den Elektronen-

[*] Prof. Dr. B. Harbrecht, Dr. M. Conrad
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-8917
E-mail: fkc@chemie.uni-marburg.de

Dr. F. Krumeich
Laboratorium für Festkörperphysik der ETH-Hönggerberg
CH-8393 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“, Universität Bonn) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

beugungsaufnahmen ist von der Probendicke abhängig. Auf dem reflexärmeren Beugungsbild (Abb. 2a), das von einer dünnen, ca. 10 nm dicken Schicht angefertigt wurde, stimmt

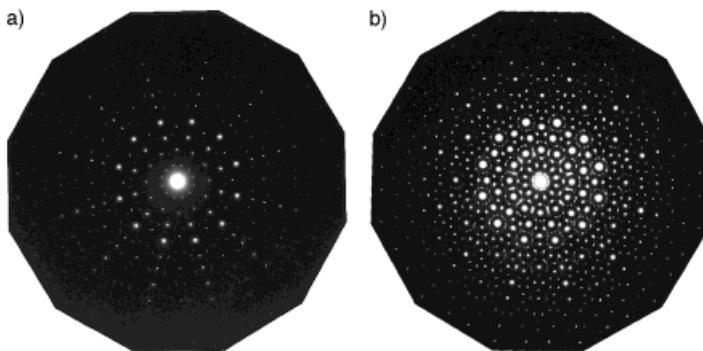


Abb. 2. Reflexarme (a) und reflexreiche Elektronenbeugungsaufnahme (b) von dd-Ta_{1.6}Te.

die Intensitätsabfolge mit derjenigen von Präzessionsaufnahmen der nullten Schicht (Abb. 3a) weitgehend überein. Die Reflexe sind zwar nicht gitterartig angeordnet, können aber

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = (a_1^*)^2 \left[\sum_{i=1}^4 h_i^2 + h_1 h_3 + h_2 h_4 + \sqrt{3} (h_1 h_2 + h_2 h_3 + h_3 h_4) \right] + (a_5^* h_5)^2 \quad (1)$$

λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, und h_1 bis h_5 sind fünf ganze Zahlen zur Adressierung der Punkte des reziproken Quasigitters (entsprechend den drei Miller-Indices h , k und l für das dreidimensionale reziproke Gitter). Die Auswertung von zwei ausgewählten Guinier-Aufnahmen (FR552, Enraf-Nonius, $\lambda(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 154.051 \text{ pm}$) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lieferte folgende Werte: $a_i^* = 2.1391(3) \text{ nm}^{-1}$ ($i = 1, 2, 3, 4$), $a_5^* = 0.481(2) \text{ nm}^{-1}$, woraus sich $a_1 = \sqrt{2/3} / a_1^* = 0.38171(6) \text{ nm}$ und $a_5 = 1/a_5^* = 2.079(9) \text{ nm}$ ergeben.^[10]

Da nur zwei der vier Basisvektoren \vec{a}_1^* bis \vec{a}_4^* über der Menge der reellen Zahlen linear unabhängig sind, liefern ganzzahlige Linearkombinationen der vier Vektoren zwar diskrete, in der dd -Ebene aber beliebig dicht beieinanderliegende Punkte. Nur an ausgezeichneten Orten sind auf den Beugungsaufnahmen Reflexe zu erkennen. Diese Teilmenge weist in geometrischer Hinsicht einige bemerkenswerte Eigenschaften auf. Die möglichen Reflexorte lassen sich folgendermaßen konstruieren (Abb. 4): Als Generator wäh-

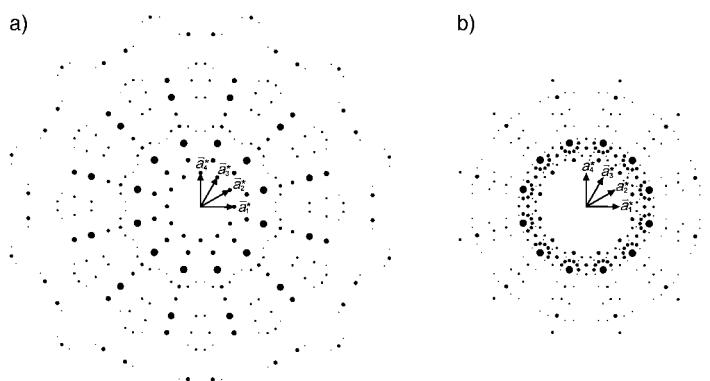


Abb. 3. Schematische Wiedergabe von Präzessionsaufnahmen der nullten (a) und vierten (b) Schicht senkrecht zur zwölfzähligen Drehachse. Die Größen der Kreise entsprechen den visuell geschätzten Reflexintensitäten.

dennoch wie bei Kristallen ganzzahlig indiziert werden, wenn man anstatt zwei vier Basisvektoren \vec{a}_i^* ($i = 1, 2, 3, 4$) wählt, die wie in den Abbildungen 3a und b vom Zentrum eines regulären Zwölfecks ausgehend in vier benachbarte Ecken weisen. Auf Präzessionsaufnahmen, die senkrecht zu den dodekagonalen Schichten gemacht wurden, sind die Reflexe parallel zur zwölfzähligen Symmetriechse äquidistant, d.h., nur in dieser Richtung ist die Struktur translationsperiodisch. Die Orte aller beobachteten Reflexe lassen sich somit über geeignete ganzzahlige Linearkombinationen von fünf Basisvektoren angeben, wobei der fünfte, unabhängige Vektor \vec{a}_5^* senkrecht auf den vier komplanaren Vektoren \vec{a}_i^* ($i = 1, 2, 3, 4$) steht. Sie lassen sich für das dodekagonale Quasikristallsystem analog zur Bragg-Beziehung mit den experimentell zugänglichen Beugungswinkeln θ in Beziehung setzen [Gl. (1)].

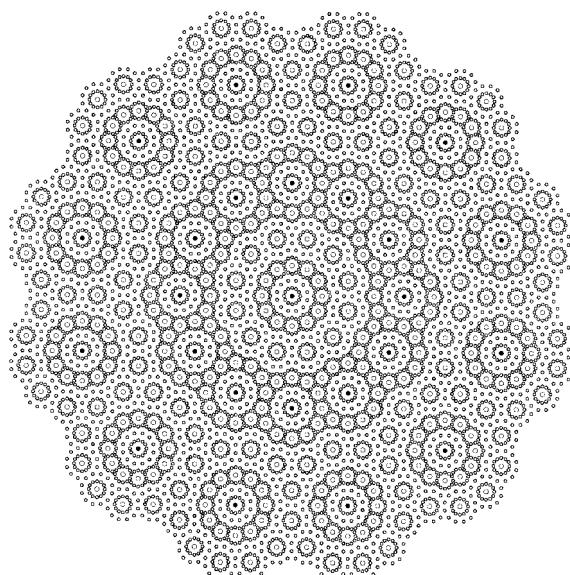


Abb. 4. Ergebnis eines Algorithmus zur Erzeugung eines selbstähnlichen dodekagonalen Punktmusters.

len wir zwei unterschiedlich große, konzentrische Zwölfecke, von denen das größere gegenüber dem kleineren um den quadratisch irrationalen Faktor $\sqrt{\xi} = \sqrt{2 + \sqrt{3}}$ gedehnt und zusätzlich um den Winkel $\alpha = 15^\circ$ ($2 \cos \alpha = \sqrt{\xi}$) gedreht ist. Im nächsten Schritt ersetzen wir das Zentrum und die Eckpunkte der beiden Zwölfecke (große, offene Kreise) durch eine um den Faktor $2 - \sqrt{3} = 1/\xi$ verkleinerte Kopie des Generators (kleine, schwarze Kreise). Wenn wir diesen Schritt wiederholen, erhalten wir das bereits von Gähler beschriebene Muster der dritten Generation.^[11] Es entspricht einem Ausschnitt aus einem unbegrenzten Muster, das sich auf Längenskalen, die sich um den Faktor ξ unterscheiden, in selbstähnlicher Weise wiederholt. Damit ist dieses Muster

bezüglich des die dodekagonale Symmetrie repräsentierenden Faktors ξ skaleninvariant. In Abbildung 4 sind alle Reflexorte zu sehen, die auf den Beugungsbildern 2a und b sowie 3a erkennbar sind. Auf der Präzessionsaufnahme der vierten Schicht ($h_1 h_2 h_3 h_4 4$, Abb. 3b) treten jedoch zusätzliche Reflexe auf, deren Ort erst im Muster der vierten Generation enthalten ist. Dem Befund, daß sich die Reflexe auf Röntgenaufnahmen höherer dodekagonaler Schichten in dieser charakteristischen Weise verdichten, messen wir insofern besondere Bedeutung zu, als er die eigenartige Ordnung, die diesem tantalreichen Tellurid zugrunde liegt, eindrucksvoll verdeutlicht.

Direkte Strukturinformationen über dd-Ta_{1.6}Te können aus HRTEM-Aufnahmen erhalten werden, die mit einem parallel zur Hauptsymmetrierichtung einfallenden Elektronenstrahl angefertigt worden sind. Bei günstigen Fokuswerten (-80 nm) erkennt man lokal das Motiv des Beugungsbildes wieder (Abb. 5), allerdings etwas unschärfer und anders

hexagonal-antiprismatischen M₁₃-Clustern aufgebaut ist. Der Abstand zwischen benachbarten Zentren dieser Cluster läßt sich aus den Gitterparametern der σ -Phase AuTa₂^[12] zu $a(\text{AuTa}_2)/\sqrt{\xi} = 521$ pm abschätzen. Da die Quadrat-Dreieck-Pflasterung von dd-Ta_{1.6}Te jedoch auf einer gegenüber diesem Wert fast genau um ξ gedehnten Längenskala auftritt, liegt es nahe anzunehmen, daß entsprechend größere, dodekagonale Baugruppen aus 19 konzentrisch kondensierten Ta₁₃-Clustern die Ebene pflastern. Die beidseitige Bedeckung dieser aperiodisch angeordneten dodekagonalen Cluster mit Te-Atomen führt zu lamellaren, ca. 1 nm dicken, aus fünf Atomschichten bestehenden Struktureinheiten. Diese ordnen sich längs der Stapelrichtung über schwache Chalkogen-Chalkogen-Wechselwirkungen, analog zu den metallreichen Schichtstrukturen von Ta₂Te₃^[8] oder Ta₂Se^[13]. Dieses Strukturmodell ist im Einklang mit den aus Beugungsexperimenten und HRTEM-Aufnahmen erhaltenen Informationen, erklärt die außergewöhnlichen morphologischen und mechanischen Eigenschaften dieser quasikristallinen Phase und liefert zugleich eine geometrische und strukturchemische Deutung des Skalenfaktors ξ .

Ein eingegangen am 18. Dezember 1997 [Z 11274]

Stichwörter: Festkörperchemie · Hochtemperaturchemie · Quasikristalle · Tantal · Tellur

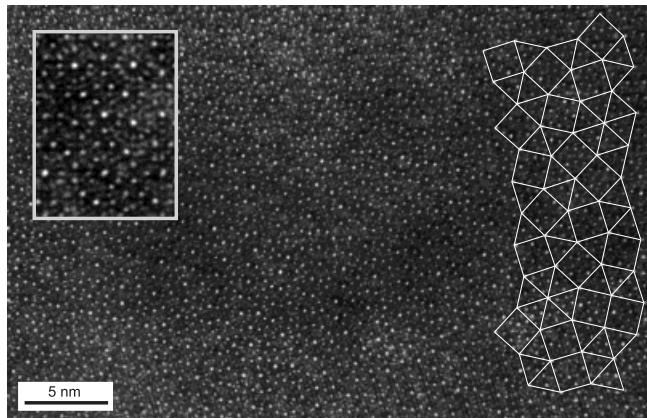


Abb. 5. HRTEM-Aufnahme von dd-Ta_{1.6}Te. Der Einschub oben links zeigt einen vergrößerten Ausschnitt.

angeordnet. Auf den Aufnahmen mit nahezu atomarer Auflösung sind Gruppen aus 25 hellen Punkten zu erkennen, die um ein gemeinsames Zentrum zu zwei um 15° gegeneinander verdrehten Zwölfecken mit einem Flächenverhältnis von ξ angeordnet sind. Eine Teilmenge der äußeren Dodekagone ist untereinander meist über fünf, seltener über vier oder sechs gemeinsame Kanten derart verknüpft, daß die zentralen Kontraste dieser Gruppen auf einer Längenskala von nahezu 2 nm eine flächendeckende, aperiodische, vermutlich zufällige Pflasterung aus Dreiecken und Quadraten definieren. Da sich solche Dodekagone teilweise auch soweit durchdringen, daß innenliegende Zwölfecke kantenverknüpft sind, ist die Pflasterung nicht eindeutig festgelegt. Auf der Ebene der aperiodischen Pflasterung sind sich das dodekagonale Tellurid und die intermetallischen dd-Phasen ähnlich, ein markanter Unterschied besteht allerdings zwischen den Längenskalen, auf denen sich diese Muster bilden. Während die charakteristische Länge bei den nickelhaltigen dd-Phasen der Größe der hexagonal-antiprismatischen M₁₃-Cluster (M = Metallatom) entspricht (ca. 450 pm), sind die Eckpunkte des Musters von dd-Ta_{1.6}Te nahezu 2 nm voneinander entfernt. Zur Erklärung dieses Befundes nehmen wir an, daß dd-Ta_{1.6}Te ebenfalls aus

- [1] a) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1951–1953; b) W. Steurer, *Z. Kristallogr.* **1990**, *190*, 179–234; c) A. Yamamoto, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52*, 509–560.
- [2] a) T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 511–513; b) T. Ishimasa, H.-U. Nissen, Y. Fukano, *Philos. Mag. A* **1988**, *58*, 835–863; c) C. Beeli, F. Gähler, H.-U. Nissen, P. Stadelmann, *J. Phys. (Paris)* **1990**, *51*, 661–674.
- [3] H. Chen, D. X. Li, K. H. Kuo, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 1645–1648.
- [4] a) K. Yoshida, T. Yamada, Y. Taniguchi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1989**, *45*, 40–45; b) K. Yoshida, T. Yamada, Y. Taniguchi, *Philos. Mag. Lett.* **1991**, *63*, 127–132; c) K. Yoshida, *Mater. Sci. Forum* **1994**, *150–151*, 129–138.
- [5] K. H. Kuo, Y. C. Feng, H. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 1740–1743.
- [6] a) F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184–190; b) F. C. Frank, J. S. Kasper, *ibid.* **1959**, *12*, 483–499.
- [7] M. Conrad, B. Harbrecht, F. Krumeich in *Aperiodic '97* (Hrsg.: M. de Boissieu, R. Currat, J.-L. Verger-Gaugry), World Scientific, Singapur, **1998**, im Druck.
- [8] M. Conrad, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **1992**, *187*, 181–192.
- [9] a) M. Conrad, B. Harbrecht in *Aperiodic '97* (Hrsg.: M. de Boissieu, R. Currat, J.-L. Verger-Gaugry), World Scientific, Singapur, **1998**, im Druck; b) M. Conrad, Dissertation, Universität Dortmund, **1997**.
- [10] Es sei angemerkt, daß der Betrag der ersten vier Vektoren \vec{a}_i bezüglich des Faktors $\sqrt{2} + \sqrt{3}$ unbestimmt bleibt. Die hier gewählte Indizierung der Reflexe berücksichtigt, daß parallel zu \vec{a}_5 auf Präzessionsaufnahmen zusätzliche, schwache Reflexe mit $h_5 = 2n + 1$ zu erkennen sind. Der Wert des Gitterparameters entlang der Hauptsymmetrierichtung für die Substruktur beträgt 1.04 nm.
- [11] F. Gähler, Dissertation, ETH Zürich, **1988**.
- [12] *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, Vol. 2 (Hrsg.: P. Villars, L. D. Calvert), American Society for Metals, Metals Park, OH, **1985**, S. 1237.
- [13] a) B. Harbrecht, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1696–1698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1660–1662; b) B. Harbrecht, T. Degen, M. Conrad, *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 37–50.

KH(O₂)CO₂·H₂O₂ – ein sauerstoffreiches Salz der Monoperoxokohlensäure**

Arnold Adam* und Mathias Mehta

... speculation about the structure of these compounds is less profitable than X-ray crystallographic examination.

A. F. Wells^[1a]

Bisher gibt es keinen strukturellen Beleg für die Existenz von Peroxocarbonat- und Hydrogenperoxocarbonationen in salzartigen Verbindungen.^[1b–e] Die beschriebenen Zusammensetzungen von Alkali- und Erdalkalimetallperoxocarbonaten sowie -hydrogenperoxocarbonaten beruhen auf analytischen Daten oder wurden aus der Synthese und der Fähigkeit zur Sauerstoffabgabe abgeleitet.^[2] Die Vorstellungen zur Struktur derartiger Verbindungen wurden aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an mikrokristallinem Material entwickelt.^[3] Bei dem fälschlicherweise als „Percarbonat“ bezeichneten, kommerziell verwendeten Produkt handelt es sich um ein Wasserstoffperoxid-Addukt von Natriumcarbonat, Na₂CO₃·1.5H₂O₂.^[4]

Durch unsere Untersuchungen an Hydrogencarbonaten^[5] und strukturverwandten Kohlensäurederivaten wie den Monoalkylcarbonaten^[6] ergaben sich für die „sauren“ Salze der nicht bekannten Peroxokohlensäure H₂CO₄ folgende Fragestellungen: Welche Strukturmerkmale weist ein Hydrogenperoxocarbonat auf, an welchen H-Brückenbindungen ist es beteiligt und können daraus resultierende Anionenbaueinheiten in die Systematik der Hydrogencarbonate^[7] eingeordnet werden?

KH(O₂)CO₂·H₂O₂ ist die erste Verbindung einer neuen Substanzklasse,^[8] bei der durch Röntgenstrukturanalyse „echte“ Peroxocarbonationen in Form von [H(O₂)CO₂][–]-Anionen nachgewiesen wurden (Abb. 1 und Tabelle 1). Diese lassen sich formal aus Hydrogencarbonationen ableiten, indem die OH-Gruppe durch eine OOH-Gruppe ersetzt wird. O1, O2 und O3 umgeben annähernd trigonal-planar das C-Atom (C–O: 122.9(2)–138.1(2) pm; O–C–O: 110.4(2)–129.6(2) $^{\circ}$), wobei die Abweichungen auf die Beteiligung von O3 an der Peroxogruppe zurückzuführen sind. Das C-Atom liegt im Rahmen der Meßgenauigkeit in der durch O1, O2 und O3 aufgespannten Ebene, das O4-Atom der Peroxogruppe ist um 18.5(4) pm aus dieser ausgelenkt. Der O3–O4-Abstand ist mit 145.7(2) pm vergleichbar mit dem in festem H₂O₂.^[9] Der C–O3–O4-Winkel von 111.9(1) $^{\circ}$ entspricht annähernd einem Tetraederwinkel, der Torsionswinkel C–O3–O4–H1 ist 101(6) $^{\circ}$. Der Winkel zwischen dem Wasserstoffbrückenbindungsdonor O4, H1 und dem -acceptor O2 beträgt 138(8) $^{\circ}$.

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Adam, Dipl.-Chem. M. Mehta
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstrasse 6, D-50939 Köln
Fax: (+49) 221-470-5083
E-mail: arnold.adam@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Vytas Cirpus für die produktiven Diskussionen und für die graphische Gestaltung des Farbbildes sowie Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer für die Unterstützung mit Sach- und Personalmitteln.

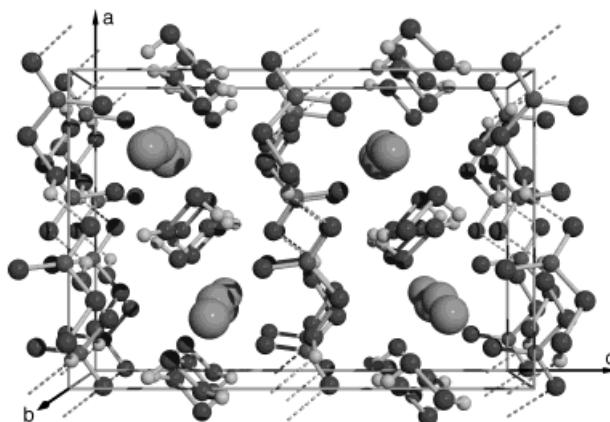


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von KH(O₂)CO₂·H₂O₂ mit Elementarzelle mit Blick entlang [010]. Zur besseren Übersicht sind die H-Brückenbindungen zwischen den [H(O₂)CO₂][–]-Anionen und H₂O₂-Molekülen weggelassen.^[18]

Tabelle 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für KH(O₂)CO₂·H₂O₂.

Atom	x	y	z	U _{eq} /U _{iso} ^[a]
K	0.23463(4)	0.09434(9)	0.81255(3)	171(3)
C	0.3971(2)	0.1733(3)	0.5126(1)	133(7)
O1	0.3788(2)	0.1624(2)	0.4187(1)	178(5)
O2	0.5066(1)	0.2248(2)	0.5621(1)	206(5)
O3	0.2857(2)	0.1245(2)	0.5793(1)	254(6)
O4	0.1649(2)	0.0443(3)	0.5251(1)	293(6)
O5	0.5980(2)	0.3499(2)	0.7768(1)	197(6)
O6	0.4963(2)	0.4425(2)	0.7119(1)	196(6)
H1	0.108(9)	0.139(9)	0.529(7)	29(5)
H2	0.544(4)	0.341(4)	0.823(2)	4(1)
H3	0.481(5)	0.367(5)	0.668(3)	6(1)

[a] [pm²]; H-Atome: 10² [pm²]. U_{eq} hat die Form $\exp\{-8\pi^2 U_{ij}^2 (\sin^2 \theta / \lambda)^2\}$.

der O3–O4–H1-Winkel ist mit 88(5) $^{\circ}$ ebenfalls mit dem in festem H₂O₂ vergleichbar. Die H-Brückenbindungsänge O2–O4 von 268.0(3) pm stimmt gut mit denen in Na₂CO₃·1.5H₂O₂.^[4] Die durch H-Brückenbindungen zu zick-zackförmigen $_{\infty}^1$ [H(O₂)CO₂][–]-Ketten verknüpften Hydrogenperoxocarbonationen verlaufen in [100]-Richtung. Damit vergleichbar sind die Strukturen von Natrium-^[10] und Ammoniumhydrogencarbonat,^[11] die Stapel von $_{\infty}^1$ [HCO₃][–]-Ketten enthalten. Die Hydrogenperoxocarbonat-Baueinheit kann somit zwangslässig in die Systematik eingeordnet werden, die für Hydrogencarbonate entwickelt wurde.^[7] Im Unterschied zum hydratfreien NaHCO₃ sind die in KH(O₂)CO₂·H₂O₂ auftretenden $_{\infty}^1$ [H(O₂)CO₂][–]-Ketten über H₂O₂-Moleküle zu $_{\infty}^2$ [(H(O₂)CO₂)(H₂O₂)]-Schichten verknüpft, die parallel zur ac-Ebene liegen (Abb. 2). Die Kaliumionen sind zwischen diesen Schichten eingelagert und von neun Sauerstoffatomen umgeben (7+2-Koordination; K–O-Abstände: 274.7(2)–283.1(2), 306.2(2) und 312.7(2) pm), die drei H₂O₂-Moleküle und vier Hydrogenperoxocarbonationen angehören.

Bemerkenswert ist der hohe Gehalt an freisetzbarem Sauerstoff. Die Zersetzung von KH(O₂)CO₂·H₂O₂ gemäß