

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 417. September 1975. Heft 1, S. 1–80

Zur Kenntnis der Oxomanganate(III):

## Über $\text{LiMnO}_2$ und $\beta\text{-NaMnO}_2$ [1]

Von R. HOPPE, G. BRACHTEL und M. JANSEN

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Erstmals wurden Einkristalle von  $\text{LiMnO}_2$  und  $\beta\text{-NaMnO}_2$  erhalten [ $\text{LiMnO}_2$ :  $a = 2,80_5$  Å,  $b = 5,75_7$  Å,  $c = 4,57_2$  Å,  $\beta\text{-NaMnO}_2$ :  $a = 2,85_9$  Å,  $b = 6,33_8$  Å,  $c = 4,78_5$  Å, beide Pmm, bezügl. Parameter s. Text]. Es liegt eine durch den JAHN-TELLER-Effekt charakteristisch verzerrte NaCl-Variante vor; die Elongation der  $[\text{MnO}_6]$ -„Oktaeder“ beträgt 14,1% ( $\text{LiMnO}_2$ ) bzw. 25,2% ( $\beta\text{-NaMnO}_2$ ). Der MADELUNG-Anteil der Gitterenergie wird berechnet.

To the Knowledge of Oxomanganates(III): On  $\text{LiMnO}_2$  and  $\beta\text{-NaMnO}_2$

Abstract. Single crystals of  $\text{LiMnO}_2$  and  $\beta\text{-NaMnO}_2$  were obtained for the first time [ $\text{LiMnO}_2$ :  $a = 2.80_5$  Å,  $b = 5.75_7$  Å,  $c = 4.57_2$  Å,  $\beta\text{-NaMnO}_2$ :  $a = 2.85_9$  Å,  $b = 6.33_8$  Å,  $c = 4.78_5$  Å, both Pmm, parameters see text]. The crystal structure is characteristically distorted by the JAHN-TELLER-effect; the elongation of the  $[\text{MnO}_6]$ -„octahedra“ amounts to 14.1% ( $\text{LiMnO}_2$ ), 25.2% ( $\beta\text{-NaMnO}_2$ ) respectively. The MADELUNG Part of Lattice Energy is calculated and discussed.

Für  $\text{LiMnO}_2$ , zuerst dargestellt von JOHNSTON und HEIKES [2], später magnetisch untersucht von BONGERS [3], wurde von DITTRICH und HOPPE [4] anhand von Pulverdaten ein Strukturmodell abgeleitet.  $\text{NaMnO}_2$ , zuerst von SCHOLDER [5] erhalten, bildet nach HAGENMULLER [6] zwei Modifikationen, von denen  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  nach JANSEN und HOPPE [7] mit Hilfe von Einkristalldaten strukturell endgültig aufgeklärt wurde.

Nun hat HAGENMULLER für  $\beta\text{-NaMnO}_2$  vorgeschlagen, Isotypie mit  $\text{LiMnO}_2$  anzunehmen. Dessen Kristallstruktur ist jedoch bezüglich Raumgruppe und Einheiten nicht abgesichert, da seinerzeit nur Pulverdaten vorlagen.

Wir hielten es daher für zweckmäßig, sowohl die Kristallstruktur von  $\text{LiMnO}_2$  wie die von  $\beta\text{-NaMnO}_2$  mittels Untersuchungen an Einkristallen zu überprüfen.

## I. Darstellung und Eigenschaften der Proben, Analysen

Die Darstellung von  $\text{LiMnO}_2$  als Pulver erfolgte in Anlehnung an DITTRICH und HOPPE [4]. Einkristalle erhielten wir nach zahlreichen vergeblichen Vorversuchen aus innigen Gemengen von LiOH (Merck, Darmstadt, 98% LiOH, Rest  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) und aktivem  $\text{MnO}_{1+\delta}$ , das aus  $\text{MnCO}_3$  (für Analyse, Riedel de Haen, Hannover) durch schonenden thermischen Abbau im Vakuum ( $p = 10^{-1}$  torr,  $370^\circ\text{C}$ , 12 h) erhalten wurde [ $\text{Li}:\text{Mn} = 1,4:1$ ,  $750^\circ\text{C}$ , Cu-Bömbchen, 7d].

JANSEN und HOPPE [7] erhielten seinerzeit aus Gemengen von  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{MnO}$  immer nur  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ . Hier erhitzten wir innige Gemenge von  $\text{Na}_2\text{O}$ , aus  $\text{NaOH}$  (p. a. Merck, Darmstadt) nach KLEMENC [8] dargestellt, und aktivem  $\text{MnO}_{1+\delta}$  [ $\text{Na}:\text{Mn} = 1,1:1$ ,  $800^\circ\text{C}$ , Ag-Bömbchen, 7d] und erhielten so stets  $\beta\text{-NaMnO}_2$ .

Wichtig ist anzumerken, daß in beiden Fällen das zunächst dargestellte, hochaktive Pulver von  $\text{MnO}$  bei der Einwaage Gelegenheit erhielt, sich an der Luft partiell aufzuoxydieren (Umschlag der Farbe von grün nach dunkelbraun). Die Pulveraufnahmen solcher  $\text{MnO}_{1+\delta}$ -Proben zeigten jedoch unverändert das  $\text{MnO}$ -Muster und nur dieses.

Kristalle von  $\beta\text{-NaMnO}_2$  bilden derbe Nadeln,  $\varnothing$  bis zu 0,2 mm, Länge bis zu 1,5 mm, von brauner bis braunroter Farbe. Die erheblich kleineren  $\text{LiMnO}_2$ -Kristalle zeigen gleiche Farbe und gleichen Habitus.

In beiden Fällen waren die Einkristalle bei Zimmertemperatur luftbeständig. Auch mit Wasser erfolgte zunächst keine Zersetzung.

Zur Mn-Bestimmung löste man in halbkonzentrierter  $\text{HCl}$  unter Erwärmen und bestimmte Mn komplexometrisch.  $\text{LiMnO}_2$ , 93,9; Mn: 58,0 (ber. 58,5)%,  $\beta\text{-NaMnO}_2$ , 109,9; Mn: 49,5 (ber. 49,99) %.

Zur Oxydationswertbestimmung setzte man eingewogene Mengen mit KJ (Puffer  $\text{KHCO}_3$ ) unter  $\text{CO}_2$  um und titrierte mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Die Oxydationswerte lagen bei 1,08 ( $\text{LiMnO}_2$ ) bzw. 1,06 ( $\beta\text{-NaMnO}_2$ ) pro Mn.

## II. Röntgenographische Untersuchungen

$\text{LiMnO}_2$  und  $\beta\text{-NaMnO}_2$  sind isotyp. Es wurde jeweils nach der Nadelachse justiert. WEISSENBERG- und Präzessionsaufnahmen der drei Zonen, jeweils 0. und 1. Schicht, zeigten, daß orthorhombische Elementarzellen vorliegen mit:

$$a = 2,80_5 \text{ \AA} \quad b = 5,75_7 \text{ \AA} \quad c = 4,57_2 \text{ \AA} \quad Z = 2 \text{ für } \text{LiMnO}_2$$

$$a = 2,85_9 \text{ \AA} \quad b = 6,33_8 \text{ \AA} \quad c = 4,78_5 \text{ \AA} \quad Z = 2 \text{ für } \beta\text{-NaMnO}_2$$

(die angegebenen Gitterkonstanten wurden aus GUINIER-Aufnahmen nach JAGODZINSKI bestimmt). Es ist

$$d_{\text{rö}} = 4,22 \text{ und } d_{\text{pyk}} = 4,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ für } \text{LiMnO}_2 \text{ und}$$

$$d_{\text{rö}} = 4,22 \text{ und } d_{\text{pyk}} = 4,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \text{ für } \beta\text{-NaMnO}_2.$$

Auffällig ist, daß die Dichten beider Stoffe gleich sind und mit der von  $\alpha\text{-NaMnO}_2$  übereinstimmen. Wir verzichten auf eine Angabe der  $\sin^2 \theta$ -Werte, da entsprechende Aufnahmen bereits früher [4, 6] ausgewertet wurden.

In beiden Fällen führen die systematischen Auslöschungen,  $h0l$  nur mit  $h+l=2n$ , auf die Raumgruppen  $\text{Pmn}2_1\text{-C}_{2v}^7$  und  $\text{Pnmn-D}_{2h}^{13}$ . Von  $\text{LiMnO}_2$  wurden 98  $0kl$  bis  $2kl$ , von  $\beta\text{-NaMnO}_2$  157  $0kl$  bis  $2kl$  auf dem automatischen 2-Kreisdiffraktometer Stadi 2 (Stoe, Darmstadt) vermessen ( $\text{Mo-K}_\alpha$ ,  $\omega$ -scan). Die PATTERSON-Synthese stand jeweils in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag für  $\text{LiMnO}_2$  [4].

Die Verfeinerungen nach "least squares" führten auf die in Tab. 1 und 2 angegebenen Parameter. Es ist  $R = 6,6_8\%$ ,  $R' = 8,7_6\%$  ( $\text{LiMnO}_2$ ) bzw.  $R = 12,0\%$  ( $\beta\text{-NaMnO}_2$ ).

Die Verfeinerung erfolgte bei  $\beta\text{-NaMnO}_2$  unter Ausschluß der Reflexe 002, 120 und 122, die offensichtlich durch Extinktion verfälscht sind. Diese sind auch für den relativ hohen Wert von  $R$  verantwortlich. Ohne diese ist  $R^* = 9,5_1\%$ . Bezüglich der Strukturfaktoren vgl. Tab. 3 und 4.

Tabelle 1 LiMnO<sub>2</sub>, Parameter, Raumgruppe Pmmn—D<sub>2h</sub><sup>13</sup>

	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
Mn (2a)	0,25	0,6347(2)	0,25	0,27(4)
Li (2a)	0,25	0,126 (4)	0,25	1,8 (7)
O <sub>1</sub> (2b)	0,25	0,144 (1)	0,75	0,3 (2)
O <sub>2</sub> (2b)	0,25	0,602 (1)	0,75	1,1 (2)

Tabelle 2  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub>, Parameter, Raumgruppe Pmmn—D<sub>2h</sub><sup>13</sup>

	x	y	z	B [Å <sup>2</sup> ]
Mn (2a)	0,25	0,6265(4)	0,25	0,23(7)
Na (2a)	0,25	0,133 (1)	0,25	0,9 (2)
O <sub>1</sub> (2b)	0,25	0,172 (2)	0,75	0,5 (4)
O <sub>2</sub> (2b)	0,25	0,582 (2)	0,75	0,5 (4)

Tabelle 3 Berechnete und beobachtete Strukturaktoren bei LiMnO<sub>2</sub>

h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	h k l	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 1 0	-29,5	-28,6	0 1 4	-13,6	-14,1	1 3 2	-15,9	-15,7
0 2 0	-2,8	-4,3	0 2 4	-3,2	-2,7	1 4 2	-6,7	-5,5
0 3 0	19,9	20,0	0 3 4	12,6	12,7	1 5 2	13,6	12,5
0 4 0	-41,0	-40,4	0 4 4	-24,4	-24,3	1 6 2	-22,2	-21,1
0 5 0	12,6	12,9	0 5 4	7,7	8,8	1 7 2	9,7	7,0
0 6 0	6,4	7,3	0 6 4	9,1	5,8	1 0 3	16,0	16,9
0 7 0	-11,7	-10,8	0 1 5	13,5	14,2	1 1 3	-14,3	-15,2
0 8 0	16,5	15,7	0 2 5	-10,8	-12,0	1 2 3	-2,5	-3,0
0 1 1	31,0	30,7	0 3 5	6,8	7,9	1 3 3	19,3	20,1
0 2 1	-19,1	-17,0	0 4 5	4,3	3,5	1 4 3	-14,6	-13,7
0 3 1	10,9	12,3	0 5 5	-15,1	-15,1	1 5 3	5,2	5,4
0 4 1	7,6	6,7	0 6 6	-19,8	-21,2	1 6 3	2,2	5,2
0 5 1	-24,1	-23,4	0 1 6	8,9	9,3	1 1 4	12,8	13,4
0 6 1	14,7	13,6	0 2 6	4,2	2,0	1 2 4	-28,2	-28,7
0 7 1	0,0	-2,6	0 3 6	-8,2	-9,3	1 3 4	12,7	11,1
0 8 1	-9,9	-6,1	0 4 6	16,8	17,3	1 4 4	5,1	4,4
0 0 2	-57,2	-61,5	1 1 0	21,4	23,0	1 5 4	-10,0	-10,3
0 1 2	22,9	22,6	1 2 0	-54,2	-55,6	1 0 5	-11,7	-11,9
0 2 2	0,0	3,8	1 3 0	18,2	18,6	1 1 5	10,7	10,9
0 3 2	-17,3	-17,6	1 4 0	4,9	6,2	1 2 5	4,1	1,9
0 4 2	33,9	34,3	1 5 0	-13,5	-13,6	1 3 5	-13,8	-14,8
0 5 2	-12,0	-11,5	1 6 0	23,0	23,0	1 4 5	9,3	10,6
0 6 2	0,0	-6,8	1 7 0	0,0	-7,5	1 1 6	-6,8	-9,4
0 7 2	10,8	10,3	1 0 1	-17,5	-16,6	2 1 0	14,4	16,9
0 8 2	-18,4	-14,9	1 1 1	18,9	19,8	2 2 0	0,0	3,1
0 1 3	-20,9	-21,4	1 2 1	4,2	4,3	2 3 0	-16,5	-14,5
0 2 3	16,4	17,1	1 3 1	-26,5	-26,2	2 1 1	-19,2	-19,5
0 3 3	-9,3	-10,3	1 4 1	16,9	16,7	2 2 1	16,4	16,1
0 4 3	-4,0	-5,1	1 5 1	-10,3	-5,9	2 3 1	-8,5	-9,7
0 5 3	18,3	19,3	1 6 1	0,0	-6,2	2 0 2	36,3	35,7
0 6 3	-11,2	-11,8	1 7 1	20,1	17,8	2 1 2	-15,7	-14,7
0 7 3	1,1	2,6	1 1 2	-20,2	-19,6	2 2 2	0,0	-2,8
0 0 4	33,7	34,0	1 2 2	42,9	44,2			

Tabelle 4 Berechnete und beobachtete Strukturaktoren bei  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub>

hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	hkl	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
0 1 0	-24,4	-24,2	0 4 5	2,2	1,4	1 8 3	21,7	20,0
0 2 0	-1,0	-3,2	0 5 5	-10,6	-11,6	1 1 4	7,3	8,2
0 3 0	5,3	3,0	0 6 5	18,8	18,3	1 2 4	-31,0	-35,7
0 4 0	-47,4	-48,2	0 7 5	-3,9	-4,3	1 3 4	13,2	14,1
0 5 0	23,2	20,3	0 8 5	-1,2	-2,2	1 4 4	1,8	2,0
0 6 0	3,4	3,3	0 0 6	-24,8	-26,7	1 5 4	-4,3	-4,2
0 7 0	-5,6	-4,5	0 1 6	8,5	9,5	1 6 4	18,8	18,7
0 8 0	19,6	16,4	0 2 6	1,6	0,8	1 7 4	-11,7	-11,4
0 9 0	-12,3	-10,3	0 3 6	-4,4	-5,1	1 8 4	-2,8	-1,7
0 10 0	-4,2	-1,9	0 4 6	20,1	20,1	1 0 5	-16,3	-17,0
0 1 1	20,5	21,7	0 5 6	-10,8	-11,1	1 1 5	6,7	7,5
0 2 1	-32,0	-32,8	0 6 6	-1,1	-1,5	1 2 5	0,0	0,7
0 3 1	3,9	4,2	0 1 7	-7,4	-8,4	1 3 5	-10,0	-11,6
0 4 1	3,8	3,0	0 2 7	12,5	12,7	1 4 5	17,6	17,7
0 5 1	-19,1	-17,1	0 3 7	-4,3	-4,9	1 5 5	0,0	-4,1
0 6 1	32,0	28,7	0 4 7	-1,0	-0,9	1 6 5	0,0	-1,8
0 7 1	-4,2	-4,5	1 1 0	12,8	9,8	1 7 5	9,5	9,9
0 8 1	-2,5	-3,3	1 2 0	-53,9	-67,5	1 1 6	-5,9	-6,9
0 9 1	9,3	9,4	1 3 0	25,4	22,6	1 2 6	22,0	23,6
0 10 1	-22,5	-19,0	1 4 0	2,5	3,4	1 3 6	-9,8	-10,8
0 0 2	-42,0	-76,0	1 5 0	-5,1	-3,7	1 4 6	-0,6	-1,3
0 1 2	17,4	19,1	1 6 0	29,4	25,5	1 5 6	3,6	4,5
0 2 2	0,0	2,5	1 7 0	-16,3	-14,0	1 0 7	11,2	11,9
0 3 2	5,1	-4,6	1 8 0	-3,7	-2,3	1 1 7	-5,2	-6,5
0 4 2	38,8	41,1	1 9 0	5,7	6,0	1 2 7	-1,7	-0,4
0 5 2	-19,2	-18,0	1 0 1	-25,6	-29,1	2 1 0	16,0	14,4
0 6 2	-2,8	-2,9	1 1 1	10,5	10,3	2 2 0	0,0	1,7
0 7 2	4,9	4,6	1 2 1	2,6	1,5	2 3 0	-6,4	-5,2
0 8 2	-17,4	-15,4	1 3 1	-21,0	-19,6	2 4 0	35,2	32,6
0 9 2	11,1	9,9	1 4 1	33,2	31,3	2 5 0	-17,0	-15,4
0 10 2	4,0	1,7	1 5 1	-4,3	-4,0	2 6 0	-2,6	-2,4
0 1 3	-14,0	-15,0	1 6 1	-4,1	-3,1	2 1 1	-13,4	-13,6
0 2 3	25,5	28,0	1 7 1	12,5	12,2	2 2 1	26,8	25,4
0 3 3	-4,7	-5,6	1 8 1	-25,0	-22,3	2 3 1	-5,8	-5,5
0 4 3	-2,9	-2,2	1 9 1	4,5	5,7	2 4 1	-2,3	-2,0
0 5 3	14,4	14,3	1 1 2	-9,4	-9,7	2 5 1	14,8	13,6
0 6 3	-25,6	-23,8	1 2 2	42,3	54,7	2 6 1	-24,7	-22,4
0 7 3	3,7	4,4	1 3 2	-19,4	-19,1	2 0 2	37,5	44,4
0 8 3	1,9	2,8	1 4 2	-2,0	-2,9	2 1 2	-12,3	-13,0
0 9 3	-9,0	-8,9	1 5 2	4,3	3,9	2 2 2	-0,7	-1,5
0 0 4	35,6	43,3	1 6 2	-24,3	-23,3	2 3 2	5,7	5,2
0 1 4	-11,7	-12,7	1 7 2	14,2	13,2	2 4 2	-30,3	-29,4
0 2 4	-0,6	-1,5	1 8 2	2,9	2,1	2 5 2	15,6	14,3
0 4 4	-27,7	-28,8	1 0 3	22,5	25,7	2 2 3	-19,4	-20,4
0 3 4	4,9	5,2	1 9 2	-5,1	-5,9	2 1 3	10,7	11,4
0 5 4	14,5	14,2	1 1 3	-8,2	-9,4	2 3 3	4,6	5,3
0 6 4	2,0	2,1	1 2 3	-1,5	-1,1	2 4 3	1,9	1,6
0 7 4	-4,5	-4,7	1 3 3	14,6	15,1	2 5 3	-12,3	-12,2
0 8 4	13,9	13,3	1 4 3	-24,8	-24,7	2 0 4	-29,6	-31,8
0 9 4	-9,5	-9,0	1 5 3	3,1	4,1	2 1 4	9,7	10,5
0 1 5	9,8	10,6	1 6 3	1,9	2,5	2 2 4	1,2	1,0
0 2 5	-18,1	-18,3	1 7 3	-10,7	-11,2	2 3 4	-2,9	-5,1
0 3 5	4,4	5,2						

### III. Beschreibung der Kristallstruktur

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen das für LiMnO<sub>2</sub> vorgeschlagene Strukturmodell [4]. Es liegen offensichtlich durch den JAHN-TELLER-Effekt elongierte [MnO<sub>6</sub>]-„Oktaeder“ vor; vgl. Tab. 5 und 6. Die Elongation beträgt bei

LiMnO<sub>2</sub> 14,1%, bei  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> 25,2% (bezogen auf das gewogene Mittel der vier kurzen Abstände Mn—O), in Übereinstimmung mit den Daten bei  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> (25,0%).

Tabelle 5 LiMnO<sub>2</sub>, Interatomare Abstände bis 4,0 Å

	Li	Mn	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
Li	2,81 (2×)	2,83	2,10 (2×)	2,10 (2×)
	3,05 (3×)	2,93	2,29 (2×)	3,57 (2×)
		3,01 (4×)	3,62 (4×)	3,78 (2×)
Mn	2,83	2,81 (2×)	1,89 (2×)	1,96 (2×)
	2,93	3,10 (4×)	3,63 (2×)	2,29 (2×)
	3,01 (4×)		3,72 (2×)	3,62 (4×)
O <sub>1</sub>	2,10 (2×)	1,89 (2×)	2,81 (2×)	2,64
	2,29 (2×)	3,63 (2×)	3,15 (4×)	3,05 (4×)
	3,62 (4×)	3,72 (2×)		3,19
O <sub>2</sub>				3,85 (2×)
	2,10 (2×)	1,96 (2×)	2,64	2,81 (2×)
	3,57 (2×)	2,29 (2×)	3,05 (4×)	2,93 (4×)
	3,78 (2×)	3,62 (4×)	3,19	
			3,85 (2×)	

Tabelle 6  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub>, Interatomare Abstände bis 4,0 Å

	Na	Mn	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
Na	2,86 (2×)	3,12	2,40 (2×)	2,30 (2×)
	3,25 (4×)	3,18 (4×)	2,41 (2×)	3,72 (2×)
		3,20	3,73 (4×)	
Mn	3,12	2,86 (2×)	1,91 (2×)	1,95 (2×)
	3,18 (4×)	3,21 (4×)	3,74 (2×)	2,41 (2×)
	3,20			3,74 (4×)
O <sub>1</sub>	2,40 (2×)	1,91 (2×)	2,86 (2×)	2,60
	2,41 (2×)	3,74 (2×)	3,54 (4×)	3,19 (4×)
	3,73 (4×)			3,73
O <sub>2</sub>				3,86 (2×)
	2,30 (2×)	1,95 (2×)	2,60	2,86 (2×)
	3,72 (2×)	2,41 (2×)	3,19 (4×)	2,98 (4×)
		3,74	3,73	
			3,86 (2×)	

Auffällig ist, daß sich bei  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> die Elongation der [MnO<sub>6</sub>]-Polyeder kaum, bei LiMnO<sub>2</sub> jedoch deutlich in den Abständen Na—O bzw. Li—O auswirkt. Offensichtlich hängt dies mit den unterschiedlichen Ionenradien von Li<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> zusammen: d(Na—O) ist praktisch d(Mn—O)<sub>elong.</sub>  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> ist eine JAHN-TELLER-gestörte Variante des hexagonalen  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Typs. Bei diesem liegt längs [00.1] die Abfolge ABC... einer kubisch dichtesten Kugelpackung vor.

Die Oktaederlücken sind parallel (00.1) abwechselnd nur mit  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  (bzw.  $\text{Mn}^{3+}$ ) besetzt. Der Richtung [00.1] entspricht beim  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typ die Richtung [112]. Längs dieser sind parallel zu (112) die Oktaederlücken nicht schichtweise alternierend, sondern gleichmäßig und in sich geordnet mit  $\text{Li}^+$  und  $\text{Fe}^{3+}$  (1:1) besetzt (vgl. Abb. 2a).

Der Richtung [00.1] bei  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  bzw. [112] bei  $\alpha\text{-LiFeO}_2$  entspricht die Richtung [101] bei  $\text{LiMnO}_2$  (bzw.  $\beta\text{-NaMnO}_2$ ). Im Gegensatz zu  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (und in Analogie zu  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ ) sind hier die Oktaederlücken parallel (101) mit  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mn}^{3+}$  (1:1) besetzt, jedoch unterscheidet sich deren Ordnungsprinzip innerhalb der Schichten vom  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typ (vgl. Abb. 2b).

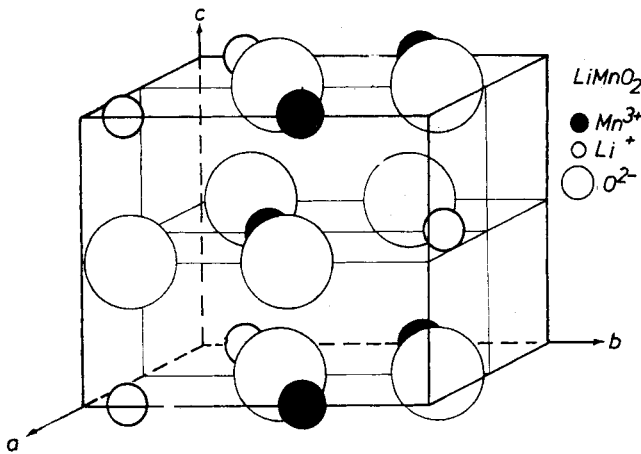
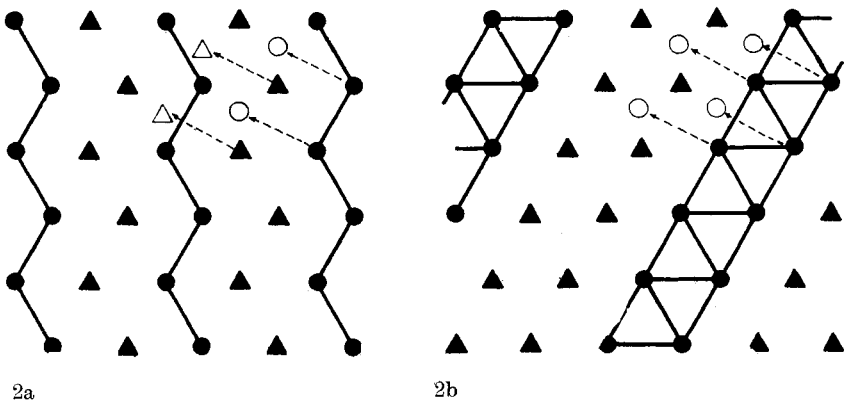


Abb.1 Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{LiMnO}_2$  (Raumgruppe  $\text{Pnmm} - D_{2h}^{13}$ , azentrische Aufstellung)



2a

2b

Abb.2 Motiv der Anordnung der Kationen a) bei  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ , parallel (112); b) bei  $\text{LiMnO}_2$ , parallel (101)

Betrachtet man bei diesen Oxiden vom Typ ABO<sub>2</sub> ein beliebig gewähltes Kation A<sup>+</sup> oder B<sup>3+</sup>, so hat beim  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>-Typ jedes Kation gemäß A: A<sub>4</sub>B<sub>8</sub> bzw. B: A<sub>8</sub>B<sub>4</sub> 8 der anderen und 4 der gleichen Art als übernächste Nachbarn. Bei LiMnO<sub>2</sub> (bzw.  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub>) sind es dagegen wie beim  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Typ gemäß A: A<sub>6</sub>B<sub>6</sub> bzw. B: A<sub>6</sub>B<sub>6</sub> je 6 der gleichen und 6 der anderen Art.

In Abb. 2a und 2b ist durch Pfeile angegeben, wie längs (112) bzw. (101) die Kationenschichten gegeneinander verschoben sind.

Alles in allem ist festzustellen, daß der LiMnO<sub>2</sub>-Typ bezüglich der Ordnung der Kationen innerhalb der Schichten parallel (00.1) der dichtesten Kugelpackung von O<sup>2-</sup> dem  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>-Typ nahesteht, obwohl wie beim  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> jedes Kation in zweiter Sphäre von 6 der gleichen und 6 der anderen Art umgeben ist.

#### IV. Der MADELUNG-Anteil der Gitterenergie, MAPLE [9–11]

Wir haben zur Kontrolle unserer röntgenographischen Daten MAPLE für LiMnO<sub>2</sub> und  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> berechnet und mit der Summe der MAPLE-Werte der binären Oxide verglichen. Die Übereinstimmung ist bei LiMnO<sub>2</sub> sehr gut, bei  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> zufriedenstellend, vgl. Tab. 7 und 8.

Dieser Befund steht in bester Übereinstimmung mit MAPLE von  $\alpha$ -NaMnO<sub>2</sub> und bestätigt, daß die früheren Modellrechnungen für LiMnO<sub>2</sub> (die Elongation der [MnO<sub>6</sub>]-Polyeder wurde von MnO(OH) übernommen) zutrafen [4]

Tabelle 7 MADELUNG-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von LiMnO<sub>2</sub> [kcal/Mol]

	binär	ternär	$\Delta$	$\Sigma \Delta$
Li <sup>+</sup>	146,2	190,2	+44,0	+44,0
Mn <sup>3+</sup>	1208,3 <sup>a)</sup>	1109,3	−99,0	−99,0
O <sup>2-</sup> [Li <sub>2</sub> O]	543,5	531,6 <sup>b)</sup>	−111,9	−6,0
O <sup>2-</sup> [Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	573,5	623,0 <sup>b)</sup>	+49,5	+74,3
$\Sigma$ :	2486,5	2499,9		+13,3 (+0,5%)

<sup>a)</sup> Gewogenes Mittel aus 1244,8 [Mn(1) in 8b] und 1196,1 [Mn(2) in 24d], gerechnet mit Gitterkonstante und Parameter von  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12].

<sup>b)</sup> Diese Zuordnung ist willkürlich.

Tabelle 8 MADELUNG-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> [kcal/Mol]

	binär	ternär	$\Delta$	$\Sigma \Delta$
Na <sup>+</sup>	121,7	161,2	+39,5	+39,5
Mn <sup>3+</sup>	1208,3 <sup>a)</sup>	1116,0	−92,5	−92,5
O <sup>2-</sup> [Na <sub>2</sub> O]	452,3	528,2 <sup>b)</sup>	+75,9	+38,0
O <sup>2-</sup> [Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	573,5	604,1 <sup>b)</sup>	+30,6	+45,9
$\Sigma$ :	2416,4	2447,5		+30,7 (+1,3%)

<sup>a)</sup> Vgl. Tab. 7.

<sup>b)</sup> Vgl. Tab. 7.

## V. Zur Metrik des $\text{LiMnO}_2$ -Typs

Es ist auffällig, daß die Verhältnisse  $a:b:c$  mit 0,487:1:0,794 bei  $\text{LiMnO}_2$  und 0,451:1:0,755 bei  $\beta\text{-NaMnO}_2$  deutlich voneinander abweichen. Dies hängt mit dem unterschiedlichen Ausmaß der JAHN-TELLER-Elongation zusammen. Im Gegensatz zu „isolierten“ Komplexen  $[\text{MnX}_6]^{3-}$  hat hier im ternären Oxid auch der Ionenradius des Partners  $\text{A}^+$  Einfluß auf die Elongation ( $\text{LiMnO}_2$ : 14,1%;  $\beta\text{-NaMnO}_2$ : 25,2%).

Tabelle 9 MADELUNG-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von  $\text{LiMnO}_2$  (Modell) [kcal/Mol]

	binär	ternär	$\Delta$	$\Sigma\Delta$
$\text{Li}^+$	146,2	168,9	+44,7	+44,7
$\text{Mn}^{3+}$	1208,3 <sup>a)</sup>	1174,1	-34,2	-34,2
$\text{O}^{2-}[\text{Li}_2\text{O}]$	543,5	555,8 <sup>b)</sup>	+12,3	+6,2
$\text{O}^{2-}[\text{Mn}_2\text{O}_3]$	573,5	634,5 <sup>b)</sup>	+61,0	+90,5
$\Sigma$ :	2486,5	2572,7		+107,2 (+4,2%)

a) Vgl. Tab. 7.

b) Vgl. Tab. 7.

Tabelle 10 MADELUNG-Anteil der Gitterenergie (MAPLE) von  $\beta\text{-NaMnO}_2$  (Modell) [kcal/Mol]

	binär	ternär	$\Delta$	$\Delta$
$\text{Na}^+$	121,7	180,2	+58,5	+58,5
$\text{Mn}^{3+}$	1208,3 <sup>a)</sup>	1051,6	-156,7	-156,7
$\text{O}^{2-}[\text{Na}_2\text{O}]$	452,3	503,8 <sup>b)</sup>	+51,5	+25,8
$\text{O}^{2-}[\text{Mn}_2\text{O}_3]$	573,5	590,7 <sup>b)</sup>	+17,2	+25,8
$\Sigma$ :	2416,4	2369,8		-46,6 (-2,0%)

a) Vgl. Tab. 7.

b) Vgl. Tab. 7.

Tabelle 11  $\text{LiMnO}_2$  (Modell), Interatomare Abstände bis 4,0 Å

	Li	Mn	$\text{O}_1$	$\text{O}_2$
Li	2,71 (2×)	2,96	2,28 (2×)	2,18 (2×)
	3,11 (4×)	3,03 (4×)	3,56 (4×)	2,31 (2×)
		3,04	3,56 (4×)	3,54 (2×)
Mn	2,96	2,71 (2×)	1,82 (2×)	1,85 (2×)
	3,03 (4×)	3,07 (4×)	3,57 (2×)	2,31 (2×)
	3,04			3,56 (4×)
$\text{O}_1$	2,28 (2×)	1,82 (2×)	2,71 (2×)	2,46
	3,56 (4×)	3,57 (2×)	3,37 (4×)	3,05 (4×)
				3,54
$\text{O}_2$				3,66 (2×)
	2,18 (2×)	1,85 (2×)	2,46	2,71 (2×)
	2,31 (2×)	2,31 (2×)	3,05 (4×)	2,84 (4×)
$\text{O}_2$	3,54 (2×)	3,56 (4×)	3,54	
			3,66 (2×)	



Wir haben versuchsshalber bei unverändertem Molvolumen das Achsenverhältnis und die Parameter von LiMnO<sub>2</sub> auf  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> (und umgekehrt das von  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> auf LiMnO<sub>2</sub>) übertragen und für diese Modelle MAPLE berechnet. Bezüglich der Abstände vgl. Tab. 11 und 12, der MAPLE-Werte Tab. 9 und 10.

Tabelle 12  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> (Modell), Interatomare Abstände bis 4,0 Å

	Na	Mn	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>
Na	2,96 (2 ×)	2,99	2,21 (2 ×)	2,22 (2 ×)
	3,22 (4 ×)	3,09	3,82 (4 ×)	2,41 (2 ×)
		3,18 (4 ×)		3,76 (2 ×)
				3,96 (2 ×)
Mn	2,99	2,96 (2 ×)	2,00 (2 ×)	2,06 (2 ×)
	3,09	3,27 (4 ×)	3,83 (2 ×)	2,42 (2 ×)
	3,18 (4 ×)		3,92 (2 ×)	3,82 (4 ×)
O <sub>1</sub>	2,21 (2 ×)	2,00 (2 ×)	2,96 (2 ×)	2,78
	3,82 (4 ×)	3,83 (2 ×)	3,33 (4 ×)	3,22 (4 ×)
		3,92 (2 ×)		3,29
O <sub>2</sub>	2,22 (2 ×)	2,06 (2 ×)	2,78	2,96 (2 ×)
	2,41 (2 ×)	2,42 (2 ×)	3,22 (4 ×)	3,09 (3 ×)
	3,76 (2 ×)	3,82 (4 ×)	3,29	
	3,96 (2 ×)			

Es zeigt sich, daß:

1. LiMnO<sub>2</sub> im  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub>-Modell in MAPLE deutlich über MAPLE von LiMnO<sub>2</sub> (real) und damit über der MAPLE-Summe der binären Oxide liegt. Dies hängt mit „zu kurzen“ Abständen Mn—O zusammen. Die Abstände Li—O sind entsprechend „zu groß“.

2.  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> im LiMnO<sub>2</sub>-Modell deutlich unter dem Wert für  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> (real) und damit auch unter der MAPLE-Summe der binären Oxide liegt. Dies ist eine Folge der nun „viel zu großen“ Abstände Mn—O. Die Abstände Na—O sind entsprechend „zu klein“.

## VI. Schlußbemerkung

Mit der vorliegenden Arbeit darf die Frage nach der Kristallstruktur von LiMnO<sub>2</sub> und  $\beta$ -NaMnO<sub>2</sub> als abgeschlossen gelten. Ungeklärt bleibt, wie in vielen ähnlichen Fällen, warum NaMnO<sub>2</sub> dimorph ist, LiMnO<sub>2</sub> nach den vorliegenden Kenntnissen jedoch nicht. Erneut reizt dieser Befund, durch neue Synthesewege die Darstellung instabiler Formen bereits bekannter ternärer Oxide zu versuchen. Mit Versuchen zur Darstellung der Oxomanganate(III) der höheren Alkalimetalle sind wir beschäftigt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung mit Sachmitteln.

## Literatur

- [1] Teil der Diplomarbeit G. BRACHTEL, Gießen 1974.
- [2] W. D. JOHNSTON u. R. R. HEIKES, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3255 (1956).
- [3] P. F. BONGERS, Dissertation, Leiden 1957.
- [4] G. DITTRICH u. R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.* **368**, 262 (1969).
- [5] R. SCHOLDER u. H. KYRI, *Z. anorg. allg. Chem.* **270**, 56 (1952); R. SCHOLDER u. U. PROTZER, *Z. anorg. allg. Chem.* **369**, 313 (1969).
- [6] P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 1 (1971).
- [7] M. JANSEN u. R. HOPPE, *Z. anorg. allg. Chem.* **399**, 163 (1973).
- [8] A. KLEMENC, G. OFNER u. H. WIRTH, *Z. anorg. allg. Chem.* **265**, 221 (1951).
- [9] R. HOPPE, *Angew. Chem.* **78**, 52 (1966) sowie *Angew. Chem. int. Ed.* **5**, 95 (1966).
- [10] R. HOPPE, *Angew. Chem.* **82**, 7 (1970) sowie *Angew. Chem. int. Ed.* **9**, 25 (1970).
- [11] R. HOPPE, *Adv. Fluorine Chem. [London]* **6**, 387 (1970).
- [12] R. W. G. WYCKHOFF, *Crystal Structures*, Vol. **2**, Interscience Publishers, New York, 1965.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1974.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. R. HOPPE, G. BRACHTEL und Dr. M. JANSEN, Inst. f. Anorg. u. Analyt. Chemie d. Univ. Gießen, BRD-63 Gießen, Südanlage 6