

## Zur Kristallstruktur von $\text{LiMnO}_2$ \*)

Von G. DITTRICH und R. HOPPE

Mit 1 Abbildung

### Inhaltsübersicht

Aus Pulverdaten wird die Kristallstruktur von  $\text{LiMnO}_2$  abgeleitet. Danach liegt die Raumgruppe  $C_{2v}^1\text{—Pm}2\text{m}$  vor mit Li in 1(a),  $y = 1/2$ ; Li in 1(d),  $y = 3/4$ ; Mn in 1(a),  $y = 0$ ; Mn in 1(d),  $y = 1/4$ ; O in 1(b),  $y = 0,04$ ; O in 1(b),  $y = 0,46$ ; O in 1(c),  $y = 0,21$ ; O in 1(c),  $y = 0,79$ .

MADELUNG-Anteile der Gitterenergie werden hierfür und für verschiedene andere Strukturmodelle berechnet und eingehend diskutiert.

### Summary

The crystal structure of  $\text{LiMnO}_2$  has been elucidated by powder work. The space group is  $C_{2v}^1\text{—Pm}2\text{m}$  with Li in 1(a),  $y = 1/2$ ; Li in 1(d),  $y = 3/4$ ; Mn in 1(a),  $y = 0$ ; Mn in 1(d),  $y = 1/4$ ; O in 1(b),  $y = 0.04$ ; O in 1(b),  $y = 0.46$ ; O in 1(c),  $y = 0.21$ ; O in 1(c),  $y = 0.79$ .

MADELUNG Parts of Lattice Energy are calculated and discussed in detail for the "observed" structure and other related models.

Unter den ternären Oxiden der Alkalimetalle mit den ersten Übergangselementen Sc—Cu nimmt  $\text{LiMnO}_2$  eine interessante Zwischenstellung ein: Die Verbindungen der dem Mangan vorangehenden Elemente,  $\text{LiVO}_2$ <sup>1)</sup> und  $\text{LiCrO}_2$ <sup>1)</sup>, gehören zum  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -Typ<sup>2)</sup>, einer hexagonalen Ordnungsvariante der NaCl-Strukturfamilie. Der  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typ<sup>3)</sup>, in dem die meisten Verbindungen vom Typ  $\text{LiM}^{\text{III}}\text{O}_2$  kristallisieren, ist dagegen eine tetragonale Ordnungsvariante der gleichen Strukturfamilie.

Nun ist bekannt, daß  $\text{LiMnO}_2 = \text{Li}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}$  weder kubisch im NaCl-Typ selbst, wie die Mischkristalle  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x < 0,35$ ), noch hexagonal bzw. tetragonal (wie die genannten Ordnungsvarianten des NaCl-Typs) kri-

\*) Vorbericht: Z. anorg. allg. Chem. **365**, 337 (1969).

<sup>1)</sup> W. RÜDORFF u. H. BECKER, Z. Naturforsch. **9B**, 614 (1954).

<sup>2)</sup> S. GOLDSZTAUB, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **196**, 280 (1933); Bull. Soc. franç. Minéralog. Cristallogr. **58**, 6 (1935).

<sup>3)</sup> F. BARBLAN, E. BRANDENBERGER u. P. NIGGLI, Helv. chim. Acta **27**, 88 (1944).

stallisiert. Nach Pulveraufnahmen liegt vielmehr eine orthorhombische<sup>4)5)</sup> Elementarzelle vor. Über die Anordnung der Teilchen in der Zelle ist nichts bekannt. Vermutet wurde, daß die auffällige Abweichung auf den JAHN-TELLER-Effekt zurückgeht, der auch die Struktur von z.B.  $\text{MnF}_3$ <sup>6)</sup> und  $\gamma\text{-MnOOH}$ <sup>7)</sup> maßgeblich bestimmt.

Es erschien reizvoll, von dieser Konzeption und den bekannten Gitterkonstanten ausgehend, ein Strukturmodell für  $\text{LiMnO}_2$  zu entwerfen, das dem Verlauf der beobachteten Intensitäten der Pulverreflexe entspricht.

## I. Darstellung und Eigenschaften der Proben

Innige Gemenge von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $\text{Li}:\text{Mn} = 1:1$ ) wurden in einem fest verschlossenen Silberbömbchen, aus dem zuvor die Luft durch  $\text{O}_2$ -freies Argon verdrängt worden war, unter Argon ( $750^\circ\text{C}$ , 3 Tage) erhitzt. Man schreckte die Bömbchen anschließend an der Luft ab. Auch aus  $\text{Li}_2\text{O}_2$  und  $\text{MnO}$  bildete sich  $\text{LiMnO}_2$  glatt<sup>4)</sup>.

Man erhielt braunschwarze, nicht hygroskopische Proben, die in Wasser schwerlöslich sind. Eine hydrolytische Zersetzung tritt praktisch nicht ein. An der Luft findet bei Raumtemperatur keine, beim Übergießen mit konzentrierter Salzsäure (unter  $\text{Cl}_2$ -Entwicklung) schnelle Zersetzung statt.

## II. Gitterkonstanten von $\text{LiMnO}_2$

Die Auswertung von GUINIER-Aufnahmen ( $\text{Cu}-\text{K}_{\alpha_1}$ -Strahlung, Noniuskammer, Eichung mit Quarzpulver) ergab (s. Tab. 1):

$$a = 2,80_4; \quad b = 5,75_3; \quad c = 4,57_6 \text{ \AA}.$$

(JOHNSTON und HEIKES<sup>4)</sup>) finden:  $a = 2,811_7$ ,  $b = 5,763_4$ ,  $c = 4,579_6 \text{ \AA}$ ; BONGERS<sup>5)</sup> gibt an:  $a = 2,81$ ,  $b = 5,76$ ,  $c = 4,58 \text{ \AA}$ .

Tabelle 1  
GUINIER-Pulverdiagramm  
von  $\text{LiMnO}_2$ .  $\text{Cu}-\text{K}_{\alpha_1}$ -Strahlung

h k l	$\sin^2 \theta$	
	beobachtet	berechnet
0 1 0	0,01789	0,01789
0 1 1	0,04640	0,04623
1 1 0	0,09341	0,09333
0 2 1	0,09992	0,09990
1 0 1	0,10384	0,10378
0 0 2	0,11347	0,11334
1 1 1	0,12159	0,12167
1 2 0	0,14712	0,14701
1 2 2	0,26018	0,26035

<sup>4)</sup> Vgl. W. D. JOHNSTON u. R. R. HEIKES, J. Amer. chem. Soc. **78**, 3255 (1956).

<sup>5)</sup> P. F. BONGERS, Dissertation, Leiden 1957.

<sup>6)</sup> M. A. HEPWORTH u. K. H. JACK, Acta crystallogr. [Copenhagen] **10**, 345 (1957).

<sup>7)</sup> M. J. BUEGER, Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr., Abt. A **95**, 163 (1936).

Pulveraufnahmen nach DEBYE-SCHERRER (Fe-K $\alpha$ -Strahlung, Kammerdurchmesser 57,3 mm) lieferten die in Tab. 2 angegebenen  $\sin^2 \theta$ -Werte und Reflex-Intensitäten  $I_{\text{obs}}$ . Die Ausgleichsrechnung führte zu den Gitterkonstanten  $a = 2,80_7$ ,  $b = 5,75_8$ ,  $c = 4,58_5$  Å. Den weiteren Betrachtungen werden die aus GUINIER-Aufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten zugrunde gelegt.

In der Elementarzelle sind 2 Formeleinheiten vorhanden. Übereinstimmend mit einer älteren Messung<sup>4)</sup> ist  $d_{\text{pyk}} = 4,20$  und  $d_{\text{r6}} = 4,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .  $\text{LiMnO}_2$  (Mol-Vol.:  $22,25 \text{ cm}^3$ ) bildet sich also aus den Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Summe der halben Mol-Vol.:  $23,20 \text{ cm}^3$ ) unter Kontraktion (4,1%).

Bei gleichem Molvolumen würde man nun für eine im NaCl-Typ kubisch, mit statistischer Verteilung von  $\text{Li}^+$ - und  $\text{Mn}^{3+}$ -kristallisierende Form von  $\text{LiMnO}_2$  eine Gitterkonstante  $a_c = 4,19_6$  Å erwarten. Nun ist

$$\begin{aligned} a_c \cdot \sqrt{2}/2 &= 2,96_7 \text{ Å} \quad (\text{beobachtet: } a = 2,80_4 \text{ Å}) \\ a_c \cdot \sqrt{2} &= 5,93_4 \text{ Å} \quad \quad \quad b = 5,75_8 \text{ Å} \\ a_c &= 4,19_6 \text{ Å} \quad \quad \quad c = 4,57_6 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Diese numerischen Zusammenhänge weisen deutlich darauf hin, daß die Realstruktur von  $\text{LiMnO}_2$  eine orthorhombische Variante des NaCl-Typs ist.

### III. Zur Kristallstruktur von $\text{LiMnO}_2$

Nimmt man an, daß  $\text{LiMnO}_2$  eine den metrischen Beziehungen entsprechende orthorhombische NaCl-Variante ist, so hat man bei geordneter Verteilung von  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mn}^{3+}$  auf die  $\text{Na}^+$ -Plätze der NaCl-Struktur zwischen den Modellen I und II (Abb. 1) zu unterscheiden.

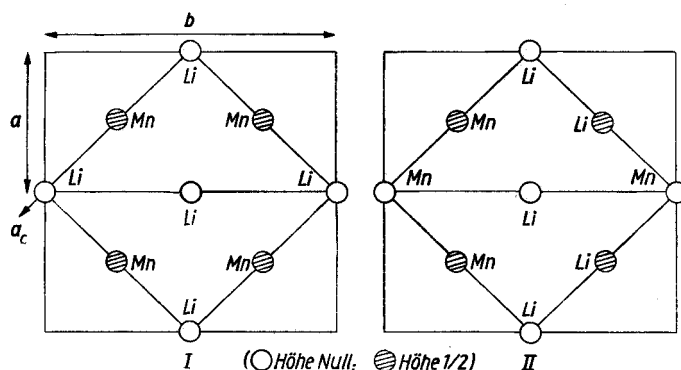


Abb. 1. Strukturmodelle für  $\text{LiMnO}_2$  (Schematische Herleitung der Kationen-Verteilung vom NaCl-Typ)

Tabelle 2

Pulverdiagramm von  $\text{LiMnO}_2$  nach DEBYE-SCHERRER (Film-eichung nach STRAUMANIS)  $\text{Fe-K}_\alpha$ -Strahlung.  $I_{\text{obs}}$  = geschätzte Intensität (zweitstärkster Reflex = 10) der beobachteten Reflexe. Bezüglich der für die verschiedenen Modelle berechneten Intensitäten  $I_c$  s. Abschnitt III

h k l	$\sin^2\theta$		$I_{\text{obs}}$	Intensität $I_c$ für Modell			
	beobachtet	berechnet		IV	III	II	I
0 1 0	0,0273	0,0283	14	17,5	17,1	12,5	0,0
0 1 1	0,0716	0,0729	10	11,3	10,9	8,4	0,0
1 0 0	nicht beob.	—	—	0,0	0,0	0,0	
1 1 0	0,1460	0,1473	3	2,3	2,4	3,3	0,0
0 2 1	0,1568	0,1578	2	3,3	2,1	1,8	1,8
1 0 1	0,1620	0,1637	1,5	1,6	1,5	1,8	1,8
0 0 2	0,1774	0,1785	8	8,1	8,3	8,4	8,4
1 1 1	0,1902	0,1919	4	3,0	3,3	4,5	0,0
0 1 2	0,2065	0,2069	2	2,5	2,6	2,0	0,0
1 2 0	0,2304	0,2323	10	9,5	10,0	10,6	10,6
0 3 0	0,2533	0,2547	<1	0,1	0,4	0,8	
0 3 1	0,2979	0,2994	<1	0,4	0,4	1,0	
1 1 2	0,3255	0,3259	1	1,3	1,4	1,9	
1 3 0	0,3724	0,3738	1	1,3	1,1	0,8	
1 2 2	0,4107	0,4108	7	6,4	6,5	7,0	
1 3 1	0,4191	0,4184	2	2,1	1,8	1,1	
0 1 3 }	0,4325	0,4300	<1	0,8	0,8	0,5	
0 3 2 }		0,4333		0,1	0,3	0,5	
0 4 0	0,4528	0,4529	1	1,0	1,3	1,5	
2 0 0	0,4758	0,4762	1	1,4	1,3	1,5	
2 1 0	0,5052	0,5045	<1	0,5	0,5	0,5	
1 1 3	0,5497	0,5491	1	0,8	0,5	0,9	
1 4 1	0,6166	0,6166	1	0,9	0,9	1,0	
0 4 2	0,6319	0,6314	3	1,0	1,3	2,1	
2 0 2	0,6547	0,6548	3	1,4	1,4	2,1	
2 1 2	0,6820	0,6830	<1	0,5	0,5	0,9	
0 0 4	0,7160	0,7142	1	0,5	0,5	1,1	
1 4 2 }	0,7521	0,7505					
0 5 1 }		0,7522					
2 3 1 }	0,7756	0,7756					
1 3 3 }		0,7755					
2 1 3	0,9067	0,9062					
2 4 0	0,9270 ( $\alpha_1$ )	0,9278					
2 4 0	0,9304 ( $\alpha_2$ )	0,9316					
1 2 4	0,9450 ( $\alpha_1$ )	0,9448					
1 2 4	0,9492 ( $\alpha_2$ )	0,9486					

Tab. 3 enthält für beide Modelle die auf die orthorhombische Zelle bezogenen Metallionen-Parameter, ferner die den  $\text{Cl}^-$ -Plätzen der  $\text{NaCl}$ -Struktur entsprechenden Sauerstoffparameter. Der Vergleich der für beide Modelle berechneten Intensitäten  $I_c$  mit den beobachteten  $I_0$  (Tab. 2) zeigt eindeutig, daß nur Modell II für die weitere Betrachtung in Frage kommt. Auffällig ist dabei die bereits gute Übereinstimmung zwischen  $I_0$ - und  $I_c$ -Werten.

A. Idealstruktur von  $\text{LiMnO}_2$ , Modell II

$\text{LiMnO}_2$  würde nach dem Modell II, Abb. 1, in der Raumgruppe  $C_{2v}^1$ — $\text{Pm}2\text{m}$  kristallisieren mit

Li in 1 (a) mit $y_{\text{Li}} = 1/2$ ,	$\text{O}_I$ in 1 (b) mit $y_{\text{O}_I} = 0$ ,
Li in 1 (d) mit $y_{\text{Li}} = 3/4$ ,	$\text{O}_{II}$ in 1 (b) mit $y_{\text{O}_{II}} = 1/2$ ,
Mn in 1 (a) mit $y_{\text{Mn}} = 0$ ,	$\text{O}_{III}$ in 1 (c) mit $y_{\text{O}_{III}} = 1/4$ ,
Mn in 1 (d) mit $y_{\text{Mn}} = 1/4$ ,	$\text{O}_{IV}$ in 1 (c) mit $y_{\text{O}_{IV}} = 3/4$ .

Die entsprechenden Abstände Li—O und Mn—O sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Es fällt folgendes auf: Die Abstände Li—O sind den Abständen Mn—O jeweils gleich. Man sollte dagegen für die „kleineren“ Abstände erwarten, daß  $d(\text{Mn—O}) < d(\text{Li—O})$  ist. Vergleicht man die Abstände Li—O (hier KZ = 6) mit den Abständen in anderen Verbindungen vom Typ  $\text{Li M}^{\text{III}}\text{O}_2$  und KZ = 4 [z. B.  $d(\text{Li—O}) = 1,99 \text{ \AA}$  ( $\text{LiGaO}_2^8$ ) bzw.  $2,00 \text{ \AA}$  ( $\text{LiAlO}_2^9$ )], so sind die Li—O-Abstände dieses Modells für die Koordinationszahl 6 offenbar zu klein. Inzwischen hat sich bei Untersuchungen an  $\alpha\text{-Li}_5\text{GaO}_4$  bzw.  $\beta\text{-Li}_5\text{AlO}_4$  sowie  $\text{Li}_3\text{InO}_3$  erneut bestätigt, daß der Abstand Li—O bei KZ = 4 bei  $2,0 \text{ \AA}$  liegt<sup>10</sup>).

Tabelle 3  
Parameter für die Modelle in  
Abb. 1

	Modell I	Modell II
$\text{Li}^+$	0, 1/2, 0 0, 0, 0	0, 1/2, 0 1/2, 3/4, 1/2
$\text{Mn}^{2+}$	1/2, 1/4, 1/2 1/2, 3/4, 1/2	0, 0, 0 1/2, 1/4, 1/2
$\text{O}^{2-}$	0, 0, 1/2 0, 1/2, 1/2 1/2, 1/4, 0 1/2, 3/4, 0	

Tabelle 4  
Abstände für Modell II  
Abb. 1

Teilenabstände [ $\text{\AA}$ ]	
Li—O	Mn—O
2,01 ( $4\times$ )	2,01 ( $4\times$ )
2,29 ( $2\times$ )	2,29 ( $2\times$ )

Andererseits sind die Abstände Mn—O zu groß, vergleicht man mit  $\text{MnO}(\text{OH})$ : Mn—O =  $1,85 (2\times)$ ;  $1,92 (2\times)$ ;  $2,30 (2\times) \text{ \AA}^{11}$ . Wichtig ist dabei, daß schon dieses Modell für  $\text{LiMnO}_2$  den auch bei  $\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ ,  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  beobachteten JAHN-TELLER-Effekt in den  $\text{Mn}^{\text{III}}$ —O-Abständen deutlich zeigt, vgl. Tab. 4. Allerdings ist unbefriedigend, daß die  $\text{O}^{2-}$ -„Oktaeder“ um  $\text{Li}^+$  die gleiche starke tetraedrische Verzerrung zeigen, wie die zu  $\text{Mn}^{3+}$  gehörenden.

<sup>8</sup>) M. MAREZIO, Acta crystallogr. [Copenhagen] **18**, 481 (1965).

<sup>9</sup>) M. MAREZIO, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 396 (1965); E. F. BERTAUT et al., Bull. Soc. franç. Mineralog. Cristallogr. **88**, 103 (1965).

<sup>10</sup>) F. STEWNER u. R. HOPPE, unveröffentlicht.

<sup>11</sup>) Strukturbericht, Band IV, S. 28, 1936.

B. „Verfeinerung“ des  $\text{LiMnO}_2$ -Strukturmodells

Auf Grund der vorstehenden Überlegungen wurden bei festgehaltenen Li- und Mn-Parametern die y-Parameter der Sauerstofflagen variiert. Tab. 5 zeigt die geänderten Parameter und die sich ergebenden neuen Metall—Sauerstoff-Abstände.

Tabelle 5

Gegenüber Modell III geänderte Sauerstoff-y-Parameter und neue Abstände Metall—Sauerstoff

Modell	y-Parameter für Sauerstoff	Teilchenabstände [Å]	
		Mn—O	Li—O
III	$y_{\text{OI}} = 0,025$	1,85 (2 ×)	2,11 (2 ×)
	$y_{\text{OII}} = 0,460$	1,91 (2 ×)	2,18 (2 ×)
	$y_{\text{OIII}} = 0,225$	2,29 (2 ×)	2,30 (2 ×)
	$y_{\text{OIV}} = 0,790$		
IV	$y_{\text{OI}} = 0,040$	1,85 (4 ×)	2,18 (4 ×)
	$y_{\text{OII}} = 0,460$	2,30 (2 ×)	2,30 (2 ×)
	$y_{\text{OIII}} = 0,210$		
	$y_{\text{OIV}} = 0,790$		

In allen Fällen entspricht der Verlauf der berechneten Intensitäten weiterhin gut der Beobachtung, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Eine Aussage, welche der angegebenen Parameter „besser“ sind, ist auf Grund der Intensitätsrechnung allein nicht möglich. Immerhin ist folgendes festzustellen:

1. Modell III ist, was die Abstände Mn—O betrifft, dem  $\text{MnO}(\text{OH})$  „nachempfunden“. Man muß jedoch bedenken, daß  $\text{Mn}^{\text{III}}$  in  $\text{MnO}(\text{OH})$  zwei nahe  $\text{O}^{2-}$ - (1,85 Å) und zwei nahe  $\text{OH}^-$ - (1,92 Å) Nachbarn besitzt; der Unterschied in den beiden Abständen und damit die „orthorhombische“ Verzerrung durch den JAHN-TELLER-Effekt ist auf die Verschiedenheit der beiden Liganden zurückzuführen.

In  $\text{LiMnO}_2$  sind nur  $\text{O}^{2-}$ -Nachbarn vorhanden. Man darf daher annehmen, daß die Abstände Mn—O zu den 4 nächsten Nachbarn gleich sind.

2. Dieser Forderung entspricht Modell IV. Hier sind die 4 kürzeren Abstände Mn—O gleich lang: 1,85 Å. Das entspricht der erwarteten, durch den JAHN-TELLER-Effekt bedingten „tetragonalen“ Verzerrung.

Plausibel sind auch die Abstände Li—O, vergleicht man z. B. mit  $\text{LiScO}_2$ <sup>12)</sup> (Li—O: 2,11 Å (4 ×); 2,53 Å (2 ×); Mittel: 2,25 Å. Mittel bei Modell IV: 2,22 Å). Ähnlich auch wie bei  $\text{LiScO}_2$  und den anderen Vertretern des  $\alpha\text{-LiFeO}_2$ -Typs muß das in der Matrix  $[\text{M}^{\text{III}}\text{O}_2]^-$  befindliche  $\text{Li}^+$  sich der

<sup>12)</sup> R. HOPPE, B. SCHEPERS, H.-J. RÖHRBORN u. E. VIELHABER, Z. anorg. allg. Chem. **339**, 130 (1965).

strukture geometrischen Situation anpassen, d.h. eine tetragonal verzerrte  $O^{2-}$ -Umgebung in Kauf nehmen; vgl. hierzu jedoch Mod. IX, S. 270! Immerhin ist diese Verzerrung des Koordinationspolyeders um  $Li^+$  bei Modell IV deutlich geringer als bei Modell II: Es ist das Abstandsverhältnis  $(Li-O)_{„Spitze“}/(Li-O)_{„Basis“} = 1,13_9$  (Modell II) bzw.  $1,05_5$  (Modell IV).

### C. Über MADELUNG-Faktor und MAPLE-Werte von $LiMnO_2$

Es ist bekannt, wie schwierig Berechnungen der Gitterenergie selbst einfacher Verbindungen sind, betrachtet man Kreisprozesse, bei denen die Verbindungen aus ihren Elementen entstehen<sup>13)</sup>. Anders verhält es sich, betrachtet man strukturell eng verwandte (reale oder hypothetische) Modifikationen der gleichen Verbindung. Hier sind oft Berechnungen der MADELUNG-Faktoren und des zugehörigen „MADELUNG Part of Lattice Energy“ (im folgenden kurz MAPLE genannt) aufschlußreich<sup>14)</sup>.

Zum besseren Verständnis der  $LiMnO_2$ -Struktur als Ordnungs- und Verzerrungsvariante des NaCl-Typs haben wir daher entsprechende Berechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Gerechnet wurde für folgende Modelle:

- II) Reale Gitterkonstanten, aber mit „Idealwerten“ der Parameter, vgl. Tab. 3.
- III) Reale Gitterkonstanten,  $MnO(OH)$ -analog bezüglich der  $Mn-O$ -Abstände, vgl. Tab. 5.
- IV) Reale Gitterkonstanten, „Realstruktur“, vgl. Tab. 5.
- Va) NaCl-Typ,  $a = 4,19_6 \text{ \AA}$ , (gleiches Molvolumen wie Modell IV), statistische Verteilung von  $Li^+$  und  $Mn^{3+}$ .
- Vb) Wie Modell Va, jedoch berechnet für  $a = 4,22 \text{ \AA}$ . (Die Abstände  $(Li_{0,5}Mn_{0,5})-O$  entsprechen dann dem Mittel aller Abstände  $Li-O$  bzw.  $Mn-O$  nach Modell IV).
- VIa) Tetragonale Ordnungsvariante bei kubischer Metrik der Elementarzelle,  $a = 4,19_6 \text{ \AA}$ .  $Mn^{3+}$ : 000,  $1/2 \ 1/2 \ 0$ ;  $Li^+$ :  $1/2 \ 0 \ 1/2$ ,  $0 \ 1/2 \ 1/2$ ;  $O^{2-}$ :  $1/2 \ 0 \ 0$ ,  $0 \ 1/2 \ 0$ ,  $0 \ 0 \ 1/2$ ,  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ .
- VIb) Wie Modell VIa, jedoch  $a = 4,22 \text{ \AA}$ .
- VIIa)  $\alpha$ - $LiFeO_2$ -Typ mit  $a = 4,19_6 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,39_2 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,000$ ;  $z_0 = 0,25$ , kürzester Abstand  $Mn-O = 2,09_8 \text{ \AA}$ .
- VIIb) Wie Modell VIIa, jedoch  $a = 4,22 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,44 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,000$ ;  $z_0 = 0,25$ , kürzester Abstand  $Mn-O = 2,11 \text{ \AA}$ .
- VIIc) Wie VIIa, jedoch  $a = 4,00 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,20 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,300$ ;  $z_0 = 0,25$ , kürzester Abstand  $Mn-O = 2,00 \ (4 \times)$ ,  $2,30 \ (2 \times) \text{ \AA}$ .
- VIIId) Wie VIIa, jedoch  $a = 3,83_4 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,20_0 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 2,400$ ;  $z_0 = 0,25$ , kürzester Abstand  $Mn-O = 1,917 \ (4 \times)$ ,  $2,30 \ (2 \times) \text{ \AA}$ .
- VIIIa) Gitterkonstanten  $a = a_c \cdot \sqrt{2}/2 = 2,967 \text{ \AA}$ ,  $b = a_c \cdot \sqrt{2} = 5,934 \text{ \AA}$ ,  $c = a_c = 4,19_6 \text{ \AA}$  (vgl. Abschnitt II) mit Idealwerten der Parameter wie Modell II.
- VIIIb) Wie VIIIa, jedoch mit den Parametern der Realstruktur wie Modell IV.

<sup>13)</sup> Vgl. R. HOPPE, Angew. Chem. 78, 52 (1966).

<sup>14)</sup> R. HOPPE, „MADELUNG constants as a new guide in Crystal Chemistry“, in: „Advances in Fluorine Chemistry“, London, im Druck.

Tabelle 6  
MAPLE-Werte und partielle MAPLE-Werte (kcal/Mol) für verschiedene Strukturmodelle von  $\text{LiMnO}_2$ . (Z = Zahl der Formeleinheiten  $\text{LiMnO}_2$  in der Elementarzelle)

Modell	II	III	IV	Va	Vb	VIa	VIb	VIIa	VIIb	VIIIc	VIId	VIIIa	VIIIb
$\text{Li}^+$	217,4	180,6	173,5	552,3	549,2	187,0	185,9	184,9	183,8	184,1	189,8	217,9	175,7
$\text{Mn}^{3+}$	1019,1	1141,2	1167,5	552,3	549,2	1095,8	1089,6	1103,7	1097,4	1123,7	1164,9	1004,8	1143,8
$\Sigma$ Kationen	1236,5	1321,8	1341,0	1104,6	1098,4	1282,8	1275,5	1288,6	1281,2	1307,8	1354,7	1222,7	1319,5
$\text{O}_I^{2-}$	638,6	626,9	633,7	552,3	549,2	608,0	604,5	552,8	549,6	558,6	578,1	657,1	639,2
$\text{O}_{II}^{2-}$	475,6	547,3	548,7	552,3	549,2	496,4	493,6	552,8	549,6	558,6	578,1	448,4	526,2
$\Sigma$ Anionen	1114,2	1174,2	1182,4	1104,6	1098,4	1104,4	1098,1	1105,6	1099,2	1117,2	1156,2	1105,5	1165,4
$\text{LiMnO}_2$	2850,7	2496,0	2523,4	2209,2	2196,8	2387,2	2373,6	2394,2	2380,4	2425,0	2510,9	2328,2	2484,9
Molvol. [cm <sup>3</sup> ]	22,25 (Z = 2)	22,25 (Z = 2)	22,25 (Z = 2)	22,25 (Z = 2)	22,63 (Z = 2)	22,25 (Z = 2)	22,63 (Z = 2)	22,25 (Z = 4)	22,63 (Z = 4)	22,16 (Z = 4)	20,37 (Z = 4)	22,25 (Z = 2)	22,25 (Z = 2)



Im einzelnen läßt Tab. 6 folgendes erkennen:

Bezüglich des Gesamtwertes von MAPLE ist die „Realstruktur“ Modell IV von allen diskutierten Modellen am günstigsten. Das Herausrücken der  $O^{2-}$ -Teilchen aus den Ideallagen von Modell II erhöht MAPLE erheblich.

Alle einfachen NaCl-Varianten (Modelle Va, Vb) mit statistischer Verteilung von  $Li^+$  und  $Mn^{3+}$  liegen erheblich niedriger im MAPLE-Wert. Stabile Formen dieser Art sind bei  $LiMnO_2$  wohl kaum zu erwarten.

Auch die partiell geordneten NaCl-Varianten, Modell VIa, VIb, sind deutlich ungünstiger als Modell IV.

Die Varianten im  $\alpha$ - $LiFeO_2$ -Typ sind erwartungsgemäß deutlich günstiger als die einfachen NaCl-Modelle mit statistischer Verteilung. Am günstigsten ist hier Modell VII d, das im MAPLE-Wert praktisch dem Modell IV entspricht. Dieser hohe MAPLE-Wert ist aber erkauft worden durch ein deutlich zu kleines Molvolumen, das seinerseits Modell VII d ausschließt.

Bei den Modellen VIIIa und VIIIb wurde das gleiche Molvolumen wie bei Modell IV vorausgesetzt, aber „idealisierte“ Längen der Gitterkonstanten angenommen. Beide MAPLE-Werte liegen deutlich unter dem von Modell IV. Die tatsächlich beobachtete metrische Verzerrung der Gitterkonstanten bei  $LiMnO_2$  bringt also eine Erhöhung des MAPLE-Wertes.

Interessant ist, daß auch bei Modell VIII das Herausrücken der O-Teilchen aus den Ideallagen MAPLE erhöht.

Schließlich sei betont, daß Modell IV von allen Modellen auch bezüglich der Einzelsummen  $MAPLE(Li^+) + MAPLE(Mn^{3+})$  bzw.  $MAPLE(O_I^{2-}) + MAPLE(O_{II}^{2-})$  jeweils am günstigsten ist, wenn man Modell VII d wegen seines anomal kleinen Molvolumens ausschließt.

Die von uns vorgeschlagene Struktur gemäß Modell IV wird durch diese Betrachtungen zusätzlich gestützt.

Verläßt man die angenommene Raumgruppe  $Pm2m$ , indem man für die Li-Positionen (Modell IX)  $Li^+$  in 0; 1/2; 0,025<sub>5</sub> und 1/2; 3/4; 0,525<sub>5</sub> annimmt, so hat Li mit  $Li-O = 2,18 \text{ \AA}$  ( $5\times$ ) die Koordinationszahl 5. Der MAPLE-Wert ändert sich [mit  $MAPLE(Li^+) = 174,0$ ;  $MAPLE(Mn^{3+}) = 1166,2$ ;  $MAPLE(O_I) = 632,8$ ;  $MAPLE(O_{II}) = 551,4 \text{ kcal/Mol}$ ] für  $LiMnO_2$  (insgesamt: 2524 kcal/Mol) gegenüber Modell IV (2523,4 kcal/Mol) praktisch nicht. Bezüglich der Li-Position ist also Modell IV keineswegs sicher, sondern Modell IX zu berücksichtigen. Analoges mag auch für den  $\alpha$ - $LiFeO_2$ -Typ gelten.

Wir danken dem Fonds der Chemie für Unterstützung mit Geldmitteln und Gewährung eines Stipendiums für den einen von uns (G. D.).

Gießen, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1968.