

## Die Kristallstruktur von $\text{Li}_2\text{CO}_3$

VON J. ZEMANN

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität, Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 10. Mai 1957)

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  is monoclinic with  $a = 8.39$ ,  $b = 5.00$ ,  $c = 6.21$  Å,  $\beta = 114.5^\circ$ ; space group  $C2/c$ ; cell content  $\text{Li}_8(\text{CO}_3)_4$ . The structure has been solved by Fourier methods parallel to [001]; the  $z$  parameters were found by 'trial and error'. The  $\text{CO}_3$  groups are almost perpendicular to [001]; they are linked by  $\text{Li}^+$  in tetrahedral coordination.

### Einleitung

Das Lithiumkarbonat,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , unterscheidet sich physikalisch-chemisch in mancherlei Hinsicht vom Natriumkarbonat. So sind vom Natriumkarbonat eine Reihe von Hydraten bekannt ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), während  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nur wasserfrei kristallisiert. Die molare Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  in Wasser ist etwa um eine Zehnerpotenz kleiner als von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und nimmt mit steigender Temperatur ab. Für  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ , welche beide im Calcit-Typ kristallisieren, liegt hingegen die molare Löslichkeit in Wasser in derselben Größenordnung. Die geringe Löslichkeit von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist offenbar durch ein energetisch besonders günstiges Gitter verursacht.

Strukturell ist bisher über Lithiumkarbonat nichts bekannt. Nach Mallard (1892) kristallisiert es monoklin mit

$$a : 1 : c = 1,672 : 1 : 1,244, \quad \beta = 65^\circ 35'.$$

Er beschrieb Kriställchen, welche nach [001] gestreckt und nach (100) verzwilligt sind. Die Hauptbrechungsindices bestimmte er zu

$$\alpha = 1,572, \quad \beta = 1,567, \quad \gamma = 1,428;$$

$n_x$  schwingt (zumindest beinahe) parallel [001], die Achsenebene ist parallel (100).

### Experimentelles

Durch Eindunsten einer wässrigen Lösung von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurde feines Kristallmehl erhalten, aus welchem als grösstes Individuum ein Nadelchen von etwa  $0,25 \times 0,03 \times 0,01$  mm. zu Einkristallaufnahmen um die Achse [001] verwendet wurde. Es wurden Drehkristallaufnahmen sowie Weissenbergaufnahmen vom Äquator und den beiden ersten Schichtlinien mit Cu-Strahlung (Ni-Folie) gemacht. Dabei erwies sich das Individuum als Zwillings nach (100), was jedoch nicht besonders störte. Vom Äquator wurden mittels der 'multiple exposure'-Methode und Schätzen mit Hilfe einer Vergleichsskala quantitative  $hk0$ -Intensitäten gewonnen. Lorentz-Polarisationsfaktor und  $\sin \theta/\lambda$ -Werte wurden graphisch ermittelt, Absorption brauchte nicht berücksichtigt zu werden.

Die Weissenberg-Daten wurden durch eine Pulveraufnahme (Cr-Strahlung, V-Folie) ergänzt.

### Gitterkonstanten und Raumgruppe

Aus den Einkristall- und Pulveraufnahmen wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt:

$$a = 8,39 \pm 0,02, \quad b = 5,00 \pm 0,01, \quad c = 6,21 \pm 0,02 \text{ Å}, \\ \beta = 114 \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}^\circ.$$

Daraus ist das Achsenverhältnis

$$a : 1 : c = 1,68_0 : 1 : 1,24_2$$

in guter Übereinstimmung mit Mallard's morphologischen Werten. Mit einem Zellinhalt  $\text{Li}_8(\text{CO}_3)_4$  berechnet sich die Dichte zu  $d(\text{röntg.}) = 2,07 \pm 0,02$  g.cm.<sup>-3</sup>; Mallard (1892) fand mittels der Schwebemethode  $d(\text{exp.}) = 2.094$  g.cm.<sup>-3</sup>.

Die systematischen Auslöschungen ( $hkl$  vorhanden nur mit  $h+k = 2n$ ,  $h0l$  nur mit  $h = 2n$  und  $l = 2n$ ) führen auf die charakteristischen Raumgruppen  $C2/c-C_{2h}^6$  oder  $Cc-C_s^4$ . Da in  $C2/c$  eine befriedigende Struktur gefunden werden konnte, ist sie als die wahre Raumgruppe anzusehen. Über mögliche Abweichungen von dieser Symmetrie wird weiter unten zu berichten sein.

### Gang der Strukturbestimmung

In  $C2/c$  müssen für einen Zellinhalt  $\text{Li}_8(\text{CO}_3)_4$  die Kohlenstoffatome und vier der Sauerstoffe auf der Punktlage  $4(e)$ :  $0, y, \frac{1}{4}$ , usw. sitzen; die anderen vierzähligen Punktlagen  $4(a)$  bis  $4(d)$  besitzen nämlich Punktsymmetrie  $\bar{1}$  und scheiden somit aus kristallchemischen Gründen aus. Da die Dimensionen der  $\text{CO}_3$ -Gruppe ungefähr bekannt sind und aus den optischen Eigenschaften folgt, dass sie (zumindest sehr angenähert) mit ihren Ebenen senkrecht [001] stehen müssen, so reduziert sich für die grundsätzliche Klärung der Struktur die Zahl der freien Parameter beträchtlich.

Mit dieser Voraussetzung konnte die Pattersonprojektion parallel [001] für die  $\text{CO}_3$ -Gruppen leicht gelöst werden. Die Fourierprojektion ergab auch klar

die Li-Positionen, worauf mit  $(F_o - F_c)$  Synthesen verfeinert wurde. Die  $z$ -Parameter wurden aus geometrischen Überlegungen und 'trial and error' aus der Pulveraufnahme gewonnen.

In Tabelle 1 ist für die  $hk0$ -Daten der Vergleich

Tabelle 1. Vergleich von  $F_o$  und  $F_c$  für die  $hk0$ -Reflexe

$hk0$	$ F_o $	$F_c$	$hk0$	$ F_o $	$F_c$
200	3,79	4,19	310	5,04	5,01
400	< 0,54	0,23	330	2,54	2,86
600	7,30	7,60	350	1,18	1,25
800	2,99	3,10	370	3,10	3,02
110	6,58	7,25	040	< 0,72	0,26
310	6,04	-5,47	240	< 0,73*	-0,17
510	2,30	-2,51	440	< 0,74	0,66
710	4,41	4,98	640	< 0,60	-0,01
910	< 0,51	-0,69	150	2,67	-2,48
020	7,84	8,23	350	< 0,66	-0,33
220	5,02	-4,97	550	1,18	-0,87
420	3,99	-3,74	060	1,63	-1,71
620	2,24	1,70	260	1,24	0,93
820	< 0,35	0,12			

\* Der Reflex 240 wurde auf den Weissenberg-Aufnahmen sehr schwach beobachtet; es handelt sich jedoch wahrscheinlich um eine Umweganregung durch den 110-Reflex.

zwischen  $F_o$  und  $F_c$  gegeben. Zur Berechnung wurden für C und O die Atomfaktoren von Berghuis *et al.* (1955) benutzt, jedoch mit der Modifizierung, dass dem Kohlenstoff die formale Ladung  $1+$  und den Sauerstoffen  $1-$  gegeben wurde; die Streukurven beginnen also für  $\sin \theta/\lambda = 0$  mit 5,00 bzw. 9,00 und

Tabelle 2. Vergleich zwischen Berechnung und Beobachtung für Pulveraufnahme

(Cr-Strahlung, V-Folie)

$hkl$	Berechnet		Beobachtet	
	$\theta$	$I$	$\theta$	$I$
110	15,9	27,0	15,9	30
200	17,5	3,2	17,5	5
111	17,5	0,9		
111	22,1	9,6	22,1	7
202	23,1	30,4	23,0	30
002	23,9	32,5	23,9	35
112	25,8	9,5	25,7	10
020	27,3	4,4	27,3	5
311	28,0	14,4	23,0	15
021	30,1	5,7	30,1	5
310	30,3	3,0	30,3	5
312	31,2	0,1	—	—
112	32,6	0,0	32,7	1
221	32,6	1,5		
220	33,2	2,2	33,3	2
402	34,6	0,5	—	—
202	36,6	0,5	—	—
400	36,9	0,0	—	—
222	37,1	0,5	—	—
113	37,4	0,0	—	—
311	37,6	5,1	37,7	10
022	37,8	0,9		
221	38,7	0,0	—	—
313	39,1	1,3	39,1	2
130	44,7	1,2	44,9	2

verlaufen bis  $\sin \theta/\lambda = 0,4$  in die Kurven von Berghuis *et al.*; die Streuwerte für  $Li^+$  wurden den *Internationalen Tabellen* (1935) entnommen. Die tabellierten  $F_c$  enthalten einen Temperaturfaktor

$$\exp [-1,6 (\sin \theta/\lambda)^2]$$

und beziehen sich auf eine Formeleinheit. Der Zuverlässigkeitsindex berechnet sich zu  $R = 0,08_1$ ; berücksichtigt man auch die nicht beobachteten Reflexe (Hamilton, 1955), so wird  $R' = 0,10_4$ . Tabelle 2 gibt den Vergleich zwischen Beobachtung (Intensitäten geschätzt) und Berechnung für die Pulveraufnahme. Bei Glanzwinkeln  $\theta > 45^\circ$  wird wegen der dichten Scharung der Linien die Indizierung unsicher; es wurde deshalb bei diesem Glanzwinkel abgebrochen.

Beide Tabellen beziehen sich auf folgendes Modell:

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

8 Li auf 8( $f$ ):  $x = 0,203, y = 0,450, z = 0,840$ ,  
 4 C auf 4( $e$ ):  $x = 0, y = 0,057, z = \frac{1}{4}$ ,  
 4 O(1) auf 4( $e$ ):  $x = 0, y = 0,313, z = \frac{1}{4}$ ,  
 8 O(2) auf 8( $f$ ):  $x = 0,145, y = -0,067, z = 0,320$ .

Der mittlere Fehler in den  $x$ - und  $y$ -Parametern wird zu  $\pm 0,005$ , der in den  $z$ -Parametern zu  $\pm 0,010$  geschätzt.

### Beschreibung der Struktur

Fig. 1 zeigt die Projektion der Elektronendichte parallel [001] und die Projektion der Atomschwerpunkte in derselben Richtung. In Tabelle 3 sind die

Tabelle 3. Interatomare Abstände

CO <sub>3</sub> -Gruppe			LiO <sub>4</sub> -Tetraeder	
C-O(1)	1,28 Å	(1×)	Li-O(1)	1,96 Å
C-O(2)	1,27	(2×)	Li-O(2)	1,97
			Li-O(2)'	1,96
O(1)-O(2)	2,20	(2×)	Li-O(2)''	2,00
O(2)-O(2)	2,22	(1×)		
			O(1)-O(2)	3,29
			O(1)-O(2)'	3,32
			O(1)-O(2)''	3,24
			O(2)-O(2)'	2,86*
			O(2)-O(2)''	3,37
			O(2)'-O(2)''	3,18

\* Gemeinsame Kante von zwei LiO<sub>4</sub>-Tetraedern.

interatomaren Abstände gegeben; sie liegen durchwegs in den üblichen Grössenordnungen. Die CO<sub>3</sub>-Gruppen bilden innerhalb der Fehlergrenzen regelmässige Dreiecke mit C im Schwerpunkt; ihre Ebene liegt beinahe senkrecht [001]. Die Lithiumionen sind verzerrt tetraedrisch von vier Sauerstoffen umgeben. Von diesen verknüpft einer, O(1), zwei Tetraeder über eine Ecke, während die anderen, O(2), drei Tetraedern angehören. Jeweils zwei LiO<sub>4</sub>-Tetraeder haben eine Kante gemeinsam.

Bei rein ionogener Auffassung der Bindung sind die Pauling'schen Regeln recht gut erfüllt. Den zwei negativen Ladungen von O(1) stehen dann 1,83 Ladungsanteile von positiven Gitterbestandteilen ge-

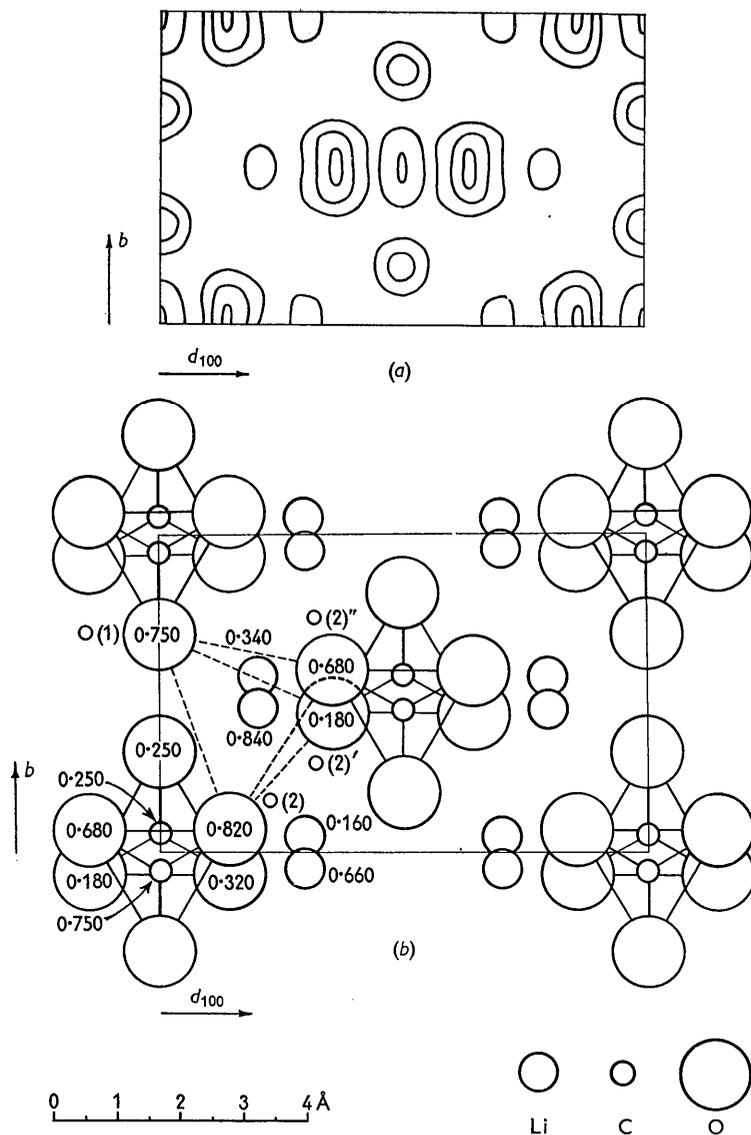


Fig. 1. (a) Absolute Fourierprojektion parallel  $[001]$ . Schichtlinien in den Höhen 5, 10 und 15 e.Å<sup>-2</sup>. (b) Projektion der Atomlagen parallel  $[001]$ .

genüber; für O(2) beträgt der Anteil an positiven Ladungen 2,08. Der pseudorhombische Charakter der Struktur macht die Neigung zur Zwillingsbildung nach (100) verständlich. Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten belegt, dass die Symmetrie der Atomanordnung innerhalb der Fehlergrenzen der Parameter tatsächlich der Raumgruppe  $C2/c$  entspricht.

#### Literatur

- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* (1935), Bd. 2, S. 571. Berlin: Bornträger.
- MALLARD, E. (1892). *Bull. Soc. franç. Minér.* **15**, 21.