

Verfeinerung der Kristallstruktur des Lithiumcarbonates, Li_2CO_3 *

H. Effenberger und J. Zemann

Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr. Karl Lueger-Ring 1,
A-1010 Wien, Österreich

Eingegangen am 19. Februar 1979

Abstract. The crystal structure of Li_2CO_3 was refined from single crystal X-ray intensities collected on an automatic two-circle diffractometer. Using least squares methods a final conventional index $R = 0.043$ was obtained for 291 observed reflexions. The atomic arrangement as given by Zemann (1957) is essentially confirmed. The new interatomic distances are also in good agreement with current crystal chemistry.

Einleitung

Die morphologisch-kristallographischen und die optischen Konstanten des monoklinen Lithiumcarbonates, Li_2CO_3 , wurden von Mallard (1892) angegeben. Zemann (1957) bestimmte für diese Kristallart röntgenographisch die Atomanordnung. Da seine Strukturbestimmung jedoch nur auf geschätzten $hk0$ -Weissenberg-Reflexen und einigen zusätzlichen hkl -Pulverdaten beruht, erschien eine moderne Verfeinerung angebracht – dies umso mehr, als in der Zemanschen Arbeit die Frage nach der Verzerrung der Karbonatgruppe für heutige Ansprüche nicht befriedigend gelöst erschien und es sich ferner um eine technisch wichtige Substanz handelt.

Experimentelles

Das Untersuchungsmaterial wurde durch Eindunsten einer wäßrigen Lösung von Li_2CO_3 hergestellt. In Übereinstimmung mit den früheren Autoren (Mallard, 1892; Zemann, 1957) wurden immer nur Zwillingsverwachsungen nach $\{100\}$ erhalten. Eine vorläufige röntgenographische Untersuchung bestätigte im wesentlichen die von Zemann (1957) angegebenen Gitterkonstanten und führte zu denselben systematischen Auslöschungen. Genauere

*Herrn Prof. Dr. W. Nowacki zum 70. Geburtstag gewidmet

Tabelle 1. Kristalldaten für Li_2CO_3 . Die Standardabweichungen sind in runden Klammern in Einheiten der letzten Stelle angegeben; die Werte von Zemann (1957) sind in eckigen Klammern angeführt

a_o	=	8,3593(36) Å	[8,39(2) Å]
b_o	=	4,9725(11) Å	[5,00(1) Å]
c_o	=	6,1975(21) Å	[6,21(2) Å]
β	=	114,83(3)°	[114,5(5)°]
V	=	233,8 Å ³	
Raumgruppe: $C_{2h}^6 - C2/c$			
Zellinhalt: 4{Li ₂ CO ₃ }			
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	=	1,825 cm ⁻¹	
$\rho_{\text{exp.}}$	=	2,094 g cm ⁻³	(nach Mallard, 1892)
$\rho_{\text{rönt.}}$	=	2,086 g cm ⁻³	

Werte wurden aus der Verfeinerung von 19 Netzebenenabständen einer Pulver-Diffraktometeraufnahme ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) nach der Methode der kleinsten Quadrate erhalten; als Eichsubstanz diente $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($a = 7,8568$ Å; Swanson et al., 1955). Die röntgenkristallographischen Konstanten von Li_2CO_3 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Röntgenintensitäten für die Strukturverfeinerung wurden auf einem automatischen Zweikreis-Diffraktometer (Stoe-Stadi-2) mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator; ω -scan) gesammelt. Zur Messung gelangte ein nach (100) verzwilligtes Individuum von 0,48 mm Länge in der Drehrichtung [001] und etwa 0,07 mm Durchmesser senkrecht dazu. Es wurden die $hk0$ -Reflexe sowie vom größeren Zwillingsanteil die $hk1$ - bis $hk8$ -Reflexe mit $\sin\theta/\lambda \leq 0,70$ Å⁻¹ gemessen.

Strukturverfeinerung

Die Intensitäten wurden approximativ für die Absorption korrigiert, wobei die Änderungen der I 's wegen der geringen Größe des Kristalls und wegen der niedrigen Ordnungszahlen seiner Atome klein waren. Der Lorentz-Polarisations-Faktor wurde in der üblichen Weise berücksichtigt. Von den 302 gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexen galt für 291 $F_o \geq 2\sigma(F_o)$; diese wurden als beobachtet gewertet.

Zur Strukturverfeinerung wurden die Streukurven für Li^{1+} , C^{2+} und O^{1-} unter Berücksichtigung der (sehr kleinen) anomalen Dispersion verwendet (International tables for X-ray crystallography, Vol. III, 1962; Vol. IV, 1974). Es wurde von den Ortsparametern nach Zemann (1957) ausgegangen. Neben den Ortsparametern wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung der vollen Matrix verfeinert: je ein Angleichsfaktor für die $hk0$ - und die ($hk1$ bis $hk8$)-Reflexe, die individuellen anisotropen Temperaturparameter und die Konstante der sekundären Extinktion nach

Tabelle 2. Atomparameter und anisotrope Temperaturparameter von Li₂CO₃. Die von Zemmann (1957) gefundenen Parameter sind in eckigen Klammern angeführt. Die Standardabweichungen sind in runden Klammern in Einheiten der letzten Stelle gegeben

$$\text{ATF} = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$$

Atom	Punktlage	x/a	y/b	z/c
Li	8(<i>f</i>)	0,1965(4) [0,203]	0,4484(6) [0,450]	0,8344(6) [0,840]
C	4(<i>e</i>)	0,0 [0,0]	0,0657(5) [0,057]	0,25 [0,25]
O(1)	4(<i>e</i>)	0,0 [0,0]	0,3213(4) [0,313]	0,25 [0,25]
O(2)	8(<i>f</i>)	0,1459(2) [0,145]	-0,0635(2) [-0,067]	0,3127(2) [0,320]

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Li	0,0053(5)	0,0139(12)	0,0111(10)	0,0007(6)	0,0034(5)	0,0011(10)
C	0,0035(3)	0,0094(9)	0,0051(6)	0,0	0,0019(4)	0,0
O(1)	0,0047(3)	0,0060(7)	0,0194(7)	0,0	0,0037(3)	0,0
O(2)	0,0037(2)	0,0097(5)	0,0102(4)	0,0016(2)	0,0024(2)	0,0010(3)

Zachariasen (1967). Es wurde durchwegs Einheitswichtung verwendet. Nach mehreren Zyklen wurde so für die 291 als beobachtet gewerteten Reflexe ein konventioneller Index $R = 0,043$ erreicht, für alle 301 gemessenen Reflexe erhält man $R = 0,046$.

Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Strukturverfeinerung. Eine Liste der beobachteten und der berechneten Strukturparameter wurde beim Verlag deponiert.

Diskussion

Die wichtigsten interatomaren Abstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt; sie liegen durchwegs in der üblichen Größenordnung zahlreicher Literaturangaben. Gegenüber den alten Werten von Zemmann (1957) sind die Abweichungen nicht sehr groß, z.B. für die interatomaren Abstände im Mittel 0,034 Å und maximal 0,070 Å. Die neuen Angaben sind jedoch wesentlich genauer. Tabelle 4 bringt die Parameter der Schwingungsellipsoide der Atome.

Die Struktur ist durch exakt planare Karbonatgruppen, die durch verzerrt tetraedrisch koordiniertes Lithium verknüpft werden, charakterisiert. Die Ebenen der CO₃-Gruppen liegen zueinander parallel und (entsprechend den Erwartungen aus den optischen Angaben von Mallard, 1892) fast senkrecht zu [001]. Der Winkel zwischen den Normalen auf die CO₃-

Tabelle 3. Interatomare Abstände (in Å) und Winkel (in °) für Li_2CO_3 . Die Standardabweichungen – errechnet aus denen der Atomparameter – sind in runden Klammern in Einheiten der letzten Stelle angeführt. Die Transformation der Koordinaten des jeweiligen Atoms bezogen auf die Angaben in Tabelle 2 erfolgt nach:

1	x	y	z	
2	$-x$	$-y$	$-z$	
3	$-x$	y	$\frac{1}{2}-z$	
4	x	$-y$	$\frac{1}{2}+z$	
5	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}-y$	$-z$	
6	$\frac{1}{2}-x$	$\frac{1}{2}+y$	$\frac{1}{2}-z$	
<hr/>				
$\text{Li}_1-\text{O}(1)_2$	$= 1,887(4)$			
$-\text{O}(2)_4$	$= 1,952(4)$			
$-\text{O}(2)_5$	$= 1,975(5)$			
$-\text{O}(2)_6$	$= 2,025(4)$			
$\text{O}(1)_2-\text{O}(2)_4$	$= 3,256(2)$		$\text{O}(1)_2-\text{Li}_1-\text{O}(2)_4$	$= 116,0(2)$
$-\text{O}(2)_5$	$= 3,195(2)$		$-\text{O}(2)_5$	$= 111,6(1)$
$-\text{O}(2)_6$	$= 3,289(2)$		$-\text{O}(2)_6$	$= 114,4(1)$
$\text{O}(2)_4-\text{O}(2)_5$	$= 3,309(2)$		$\text{O}(2)_4-\text{Li}_1-\text{O}(2)_5$	$= 114,8(2)$
$-\text{O}(2)_6$	$= 2,910(2)^a$		$-\text{O}(2)_6$	$= 94,0(1)$
$\text{O}(2)_5-\text{O}(2)_6$	$= 3,162(2)$		$\text{O}(2)_5-\text{Li}_1-\text{O}(2)_6$	$= 104,4(2)$
$\text{C}_1-\text{O}(1)_1$	$= 1,270(3)$			
$-\text{O}(2)_{1,3}$	$= 1,286(2)$			
$\text{O}(1)_1-\text{O}(2)_{1,3}$	$= 2,214(2)$		$\text{O}(1)_1-\text{C}_1-\text{O}(2)_{1,3}$	$= 120,0(1)$
$\text{O}(2)_1-\text{O}(2)_3$	$= 2,228(3)$		$\text{O}(2)_1-\text{C}_1-\text{O}(2)_3$	$= 120,1(2)$
$\text{O}(1)_1-\text{Li}_{2,4}$	$= 1,887(4)$		$\text{Li}_2-\text{O}(1)_1-\text{Li}_4$	$= 105,3(2)$
$\text{O}(1)_1-\text{C}_1$	$= 1,270(3)$		$\text{Li}_{2,4}-\text{O}(1)_1-\text{C}_1$	$= 127,4(1)$
$\text{O}(2)_1-\text{Li}_4$	$= 1,952(4)$		$\text{Li}_4-\text{O}(2)_1-\text{Li}_5$	$= 98,6(2)$
$-\text{Li}_5$	$= 1,975(5)$		$-\text{Li}_6$	$= 86,0(1)$
$-\text{Li}_6$	$= 2,025(4)$		$-\text{C}_1$	$= 131,4(2)$
$-\text{C}_1$	$= 1,286(2)$		$\text{Li}_5-\text{O}(2)_1-\text{Li}_6$	$= 103,5(2)$
			$-\text{C}_1$	$= 116,6(2)$
			$\text{Li}_6-\text{O}(2)_1-\text{C}_1$	$= 114,6(2)$
Li_1-Li_5	$= 2,713(5)$			

^a Gemeinsame Kante zwischen zwei LiO_4 -Tetraedern

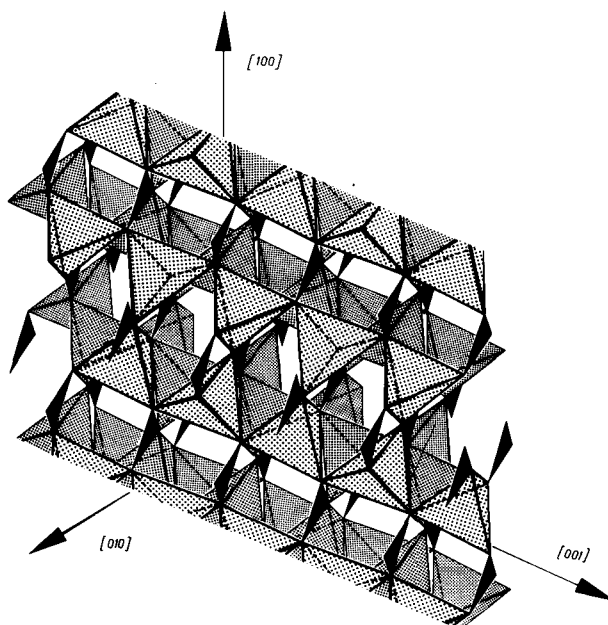
Gruppen und $[001]$ beträgt $6,3^\circ$ im stumpfen Winkel β . Die beiden kristallographisch verschiedenen C–O-Bindungslängen unterscheiden sich um etwa drei Standardabweichungen, wobei – in Übereinstimmung mit der allgemeinen Erfahrung – der Sauerstoff mit der kürzeren C–O-Bindung nur von zwei Lithium koordiniert ist.

Die CO_3 -Gruppen und die LiO_4 -Tetraeder sind nur über Ecken miteinander verknüpft; je zwei LiO_4 -Tetraeder haben indessen eine Kante gemeinsam. Die Struktur von Li_2CO_3 ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Sauerstoffe O(1) sind streng planar von einem Kohlenstoff und zwei Lithium koordiniert, die Sauerstoffe O(2) von einem Kohlenstoff und drei

Tabelle 4. Mittlere Schwingungsamplituden der Hauptachsen der anisotropen Temperaturparameter (R.M.S.) und deren Orientierungswinkel für Li_2CO_3

Atom	R.M.S. (in Å)	Winkel (in °) mit		
		a^*	b^*	c^*
Li	0,13	82	54	132
	0,14	66	46	45
	0,22	25	114	76
C	0,09	99	90	164
	0,11	90	0	90
	0,10	9	90	74
O(1)	0,18	98	90	163
	0,09	90	0	90
	0,12	8	90	73
O(2)	0,13	103	100	164
	0,12	55	40	90
	0,09	38	128	74

**Abb.1.** Schrägriß der Struktur von Li_2CO_3 . Die CO_3 -Gruppen sind als schwarze Dreiecke dargestellt, die LiO_4 -Polyeder als punktierte Tetraeder

Lithium. Damit erhält man nach den klassischen Paulingschen Regeln (Pauling, 1929) unter Annahme rein ionarer Bindung für O(1) die Summe der Bindungsstärken 1,83, für O(2) die Summe der Bindungsstärken 2,08. Als Folge sind entsprechend den allgemeinen kristallchemischen Erfahrungen die Bindungsabstände um O(1) etwas kürzer als um O(2) (vgl. z. B. Baur, 1970). Nach dem Verfahren von Brown und Wu (1976) erhält man für die einzelnen Atomarten folgende Summen der Bindungsstärken: Li ... 0,96; C ... 4,04; O(1) ... 1,95; O(2) ... 2,01. Die Unterschiede in den drei Li-O(2)-Bindungslängen und in den sechs Längen der O-O-Kanten der LiO_4 -Tetraeder können nicht durch eine Bindungsstärkendiskussion nur unter Berücksichtigung der nächsten Nachbarn erklärt werden. Es entspricht jedoch der kristallchemischen Erfahrung, daß von den Kanten der LiO_4 -Tetraeder diejenigen, welche jeweils zwei Tetraedern angehören (nämlich die Kanten $\text{O}(2)_4$ - $\text{O}(2)_6$), verkürzt sind.

Die Ergebnisse für die Schwingungsellipsoide (Tabelle 4) bewegen sich im gewohnten Rahmen, namentlich geben sie keinerlei Hinweise auf eine schwache Symmetrierniedrigung der Atomanordnung nach der Untergruppe $C_s^4 - Cc$ der als zutreffend angenommenen Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$. Für die Atome Li, C und O(2) ist die Anisotropie der thermischen Schwingung klein. Befriedigenderweise liegt die größte Achse des Schwingungsellipsoides der O(2) praktisch senkrecht zur planaren dreieckigen Umgebung um diese Sauerstoffe.

Es wurden Rechenprogramme von G. Sheldrick (SHELX-76) und C. T. Prewitt (SFLS-5) verwendet, die von den Herren Dr. R. Fischer bzw. Dr. K. Mereiter für eine CYBER-73 adaptiert wurden. Herrn Doz. Dr. F. Pertlik gilt unser Dank für mannigfache Hilfe. Die notwendige Rechenzeit stellte das Interuniversitäre Rechenzentrum Wien zur Verfügung.

Literatur

- Baur, W. H.: Bond length variation and distorted coordination polyhedra in inorganic crystals. *Trans. Amer. Crystallogr. Ass.* **6**, 129–155 (1970)
- Brown, I. D., Wu, K. K.: Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences. *Acta Crystallogr.* **B32**, 1957–1959 (1976)
- International tables for x-ray crystallography, Vol. III, Physical and chemical tables. Ed.: C. H. MacGillavry and G. D. Rieck. Birmingham: The Kynoch Press 1962
- International tables for x-ray crystallography, Vol. IV, Revised and supplementary tables. Ed.: J. A. Ibers and W. C. Hamilton. Birmingham: The Kynoch Press 1974
- Mallard, M. E.: Sur la forme cristalline du carbonate de lithine. *Bull. Soc. franç. Minér.* **15**, 21–26 (1892)
- Pauling, L.: The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 1010–1026 (1929)
- Swanson, H. E., Gilfrich, N. T., Ugrinic, G. M.: Standard x-ray diffraction powder patterns. *NBS Circular* 539, **5**, 36–37 (1955)
- Zachariasen, W. H.: A general theory of x-ray diffraction in crystals. *Acta Crystallogr.* **23**, 558–564 (1967)
- Zemann, J.: Die Kristallstruktur von Li_2CO_3 . *Acta Crystallogr.* **10**, 664–666 (1957)