

炭酸水素루비듐의 結晶構造

漢陽大學校 工科大学

金 文 一

(1969. 3. 3. 接受)

The Crystal Structure of Rubidium Hydrogen Carbonate (RbHCO_3)

by

Moon Il Kim

Engineering College, Hanyang University, Seoul

(Received March 3, 1969)

ABSTRACT

The crystal structure of rubidium hydrogen carbonate has been determined by single crystal X-ray diffraction method.

The crystals are monoclinic with $a=15.05 \text{ \AA}$, $b=5.83 \text{ \AA}$, $c=4.02 \text{ \AA}$, and $\beta=107^\circ$. There are four chemical units per unit cell and the space-group was fixed as $C2-C_2^2$. Patterson and trial-and-error methods gave the approximate structure and its refinements were made by two-dimensional Fourier summation.

The CO_3 group is planar with the C-O distances of 1.32 \AA , 1.32 \AA , and 1.33 \AA within experimental error and the two CO_3 groups are linked together to form a complex anion $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6)$ with the O-H...O distance, 2.53 \AA .

Two molecules of RbHCO_3 make the dimer structure with two hydrogen bonds. The values of reliability factor for $F_{(hkl)}$, $F_{(hko)}$ and $F_{(okl)}$ are 0.15, 0.15 and 0.17 respectively.

Each rubidium ion has eight oxygen neighbours with the Rb-O distances of $2.84 \sim 3.11 \text{ \AA}$.

緒 論

炭酸水素鹽 중에서 지금까지 그 結晶構造가 알려진 것은 炭酸水素나트륨⁽¹⁾, 세스키炭酸나트륨⁽²⁾, 炭酸水素암모늄⁽³⁾, 炭酸水素칼륨⁽⁴⁾ 등이다. 이들 炭酸水素鹽 結晶에서 炭酸이온이 形成하는 水素結合의 모양은 세 種類로 分類 할 수 있다. 첫째로 炭酸水素칼륨에서는 2개의 炭酸이온 사이에 2개의 水素結合을 形成함으로써 dimer 型을 이루고 있고 둘째로 세스키炭酸나트륨에서

는 한개의 水素結合이 dimer 型을 이루고 있고 셋째로 炭酸水素나트륨과 炭酸水素암모늄에서는 chain 型을 이루고 있다.

炭酸水素루비듐의 結晶構造의 研究는 炭酸水素鹽 結晶의 水素結合形成에 관하여 보다 넓은 知識을 얻고자 始作하였다.

實 驗

炭酸루비듐水溶液에 드라이아이스를 飽和溶液이 될

때까지 溶解시킨 후 이 溶液을 desiccator 내에서 서서히 蒸發시킴으로써 프리즘形의 炭酸水素루비듐의 單結晶 (約 $15 \times 15 \times 3$ mm)을 成長시킬 수 있었다.

이 單結晶을 a, b 및 c 軸 方向으로 切取하여 얻은 3 個의 單結晶의 X 線 흡수율 最大限으로 적게 하기 爲하여 이를 直徑 約 0.2 mm, 길이 約 2 mm의 圓筒形으로 整形하여 a, b 및 c 軸의 X 線寫眞撮影에 必要한 試料을 얻었다. 그리고 Cu-Target ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, filter: Ni)를 使用하여 前記와 같이 整形한 試料을 써서 結晶의 a, b 및 c 軸에 垂直하여 振動寫眞을 撮影하고 第 0 層 및 第 1 層에 對한 weissenberg 寫眞을 撮影하였다. 爲先 a, b 및 c 軸의 길이는 振動寫眞으로 決定하고 β 의 값은 weissenberg 寫眞으로 決定하였다.

더욱 精密한 格子常數의 값은 back-reflection 法을 利用하여 (13.5.0) (10.6.0) (18.0.0) ($\bar{2}$ 05) (004) ($\bar{8}$ 05)의 斑點으로 決定하였다.

$$a=15.05 \text{ \AA}$$

$$b=5.83 \text{ \AA}$$

$$c=4.02 \text{ \AA}$$

$$\beta=107^\circ$$

以上の 實驗結果로부터 本結晶의 結晶系는 일사측 斜角계임을 알았다. 또 weissenberg 寫眞에 의하여 決定된 消滅則은 다음과 같다.

$$hKl: \quad h+K=2n$$

$$hOl: \quad h=2n$$

$$OKO: \quad K=2n$$



Fig. 1. patterson projection along the [010]

일사측 斜角계에 屬하고 이 消滅則을 가진 空間群은 $C2-C_2$, $Cm-C_2$ 및 $C2/m-C_2$ 등인데 構造解析이 相當히 進捗된 후 電子密度投影圖를 考察하고 $F_{c(hkl)}$ 와 $F_{o(hkl)}$ 를 比較하여 空間群은 $C2-C_2$ 이고 單位細胞內의 化學單位의 數 Z 는 4 임을 決定하였다. Weissenberg 寫

眞의 各 斑點의 濃度는 Standard intensity scale를 利用하여 visual method로 測定하였고 더욱 精密한 값을 얻기 爲하여 같은 斑點을 3 回씩 測定하여 그 濃度の 平均値를 取하였다. 이렇게하여 測定한 各 斑點의 濃度를 lorentz-polarization factor로 補正하여 $|F_{o(hkl)}|^2$ 값을 얻었다.

結晶構造解析

$C2-C_2$ 에 屬하는 空間群에서 그 general coordinates of equivalent positions는 다음과 같다.

$$(x, y, z) \quad (\bar{x}, y, \bar{z}) \quad \left(x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z\right)$$

$$\left(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}\right)$$

그러므로 b 軸에 따라서 投影된 電子密度는 單位細胞 속에서 分子間에 對稱中心이 있고 structure factor $F_{c(hkl)}$ 에는 B 項이 들어오지 않기 때문에 爲先 各原子의 x 및 z 座標를 얻기 爲하여 weissenberg 寫眞에서 얻은 structure factor의 自乘值 $|F_{o(hkl)}|^2$ 을 使用하여 sharpened patterson map를 合成하였다. 이를 Fig. 1에 圖示하였다.

Fig. 1을 利用하여 Rb-Rb 間의 vector를 發見하여 大略의 Rb의 座標值를 決定할 수 있었으므로 實驗에서 얻은 74 個의 $F_{o(hkl)}$ 중에서 約 50 個의 符號를 決定할 수 있었다. 다음에 符號가 決定된 $F_{o(hkl)}$ 를 使用하여 b 軸에 따른 電子密度投影圖를 合成하고 이 投影圖

로부터 Rb의 x 및 z 座標值를 改良할 수 있었고 同時에 CO_3 group內의 各 原子의 大略의 x 및 z 座標值를 決定할 수 있었다. 水素를 除外한 모든 原子의 精密한 座標值를 얻기 爲하여 (F_o-F_c) Synthesis, F_c Synthesis 및 trial-and-error 法을 利用하였다. Reliability

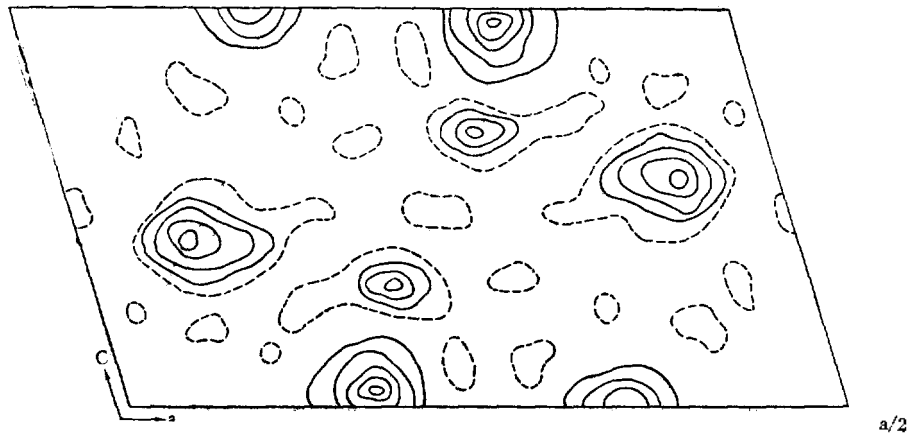


Fig. 2. Electron density projection along the [010].

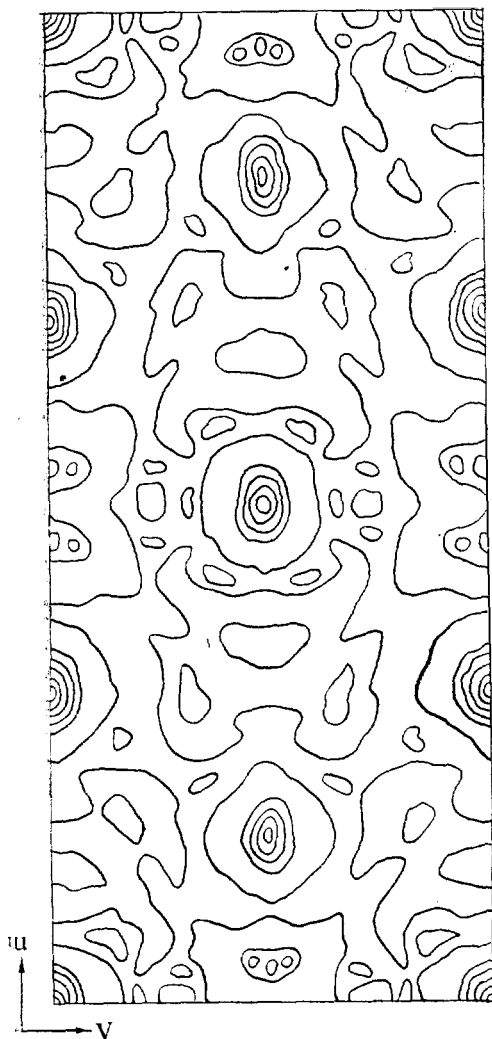


Fig. 3. patterson projection along the [010]

factor $R_{(hkl)}$ 는 0.15 이며 最終的으로 얻은 b軸에 따른 電子密度投影圖를 Fig. 2에 圖示하였다.

다음에 c軸에 따른 sharpened patterson map 를 weissenberg 寫眞에서 얻은 $[F_{0(hk0)}]^2$ 를 使用하여 合成 하였고 그 結果는 Fig. 3에 圖示하였다.

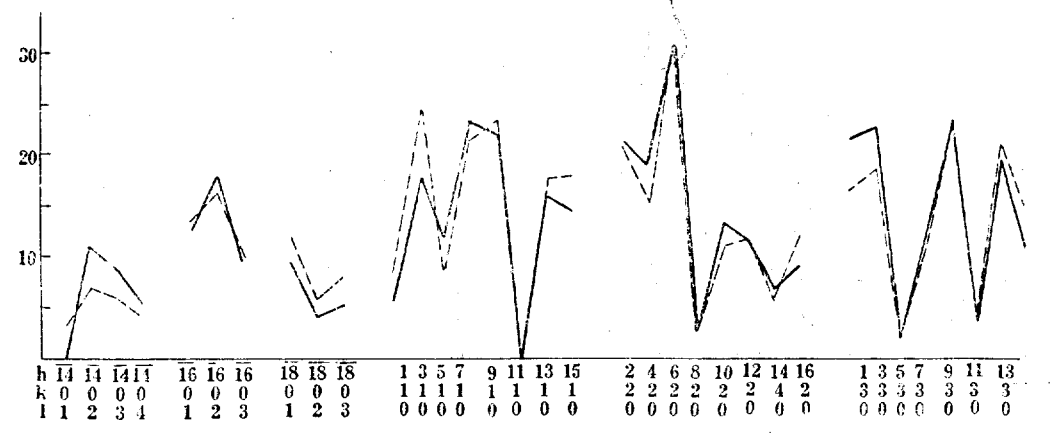
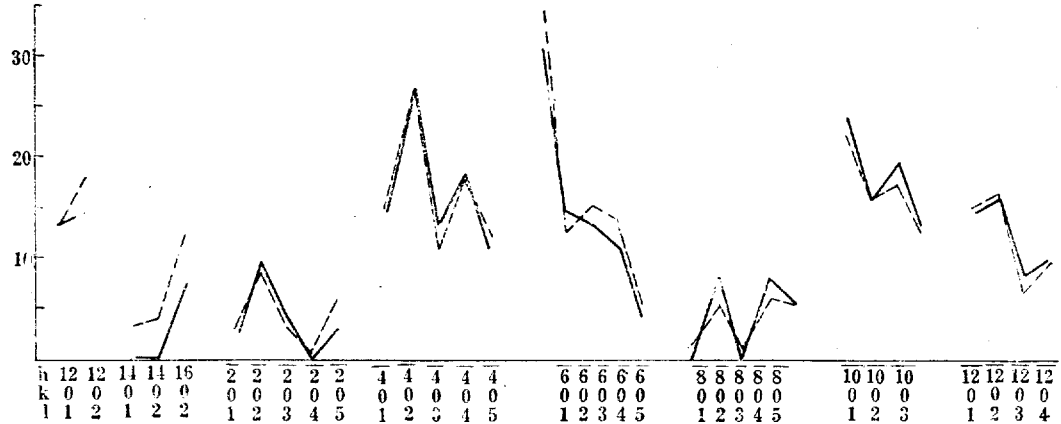
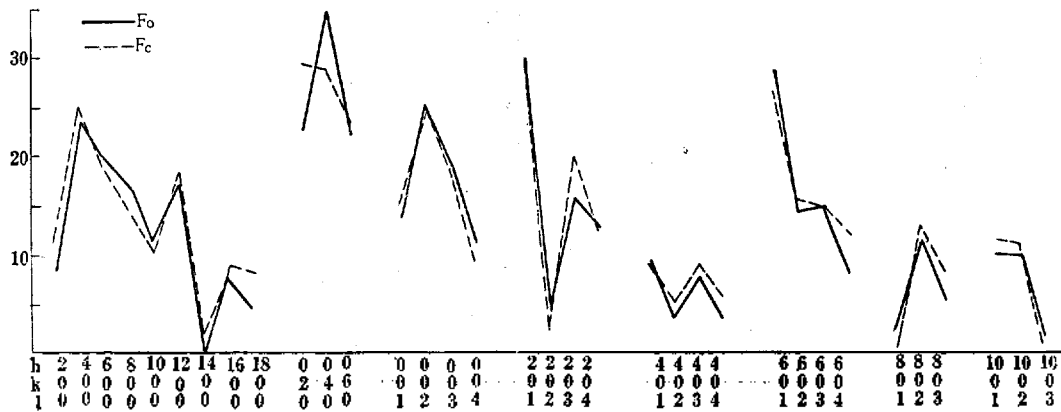
이 投影圖에서 Rb-Rb間的 vector는 b軸에 따른 電子密度投影圖와 peak의 높이를 考慮하여 容易하게 判別 할 수 있었다. 이 結晶은 空間群이 $C2-C_2^2$ 임으로 y座標值間에는 對稱中心이 없고 따라서 各 原子의 y座標值는 그들 사이의 相對的인 座標值 關係만 滿足하면 됨으로 爲先 Rb의 y座標를 0으로 固定시킨 다음 CO_2 group內의 各 原子의 y座標值를 決定하려고 試圖 하였다.

CO_2 group內의 各 原子의 大略의 y座標值는 c軸에 따라 投影된 patterson map 및 b軸에 따라 投影된 電子密度圖를 利用하여 決定하였고 이를 精密化하기 爲 하여 trial-and-error法을 反覆 使用하였다. Reliability factor $R_{(hkl)}$ 는 0.15 이며 $R_{(okl)}$ 는 0.17 이다.

이와 같이 하여 얻은 各 原子의 座標值를 Table 1에 表示하였고 Fig. 4에 F_o 와 F_c 의 값을 比較하여 圖示 하였다.

TABLE 1. ATOMIC PARAMETERS

	x	y	z
Rb	0.162	0.00	0.025
C	0.115	0.500	0.383
O ₁	0.195	0.500	0.306
O ₂	0.075	0.697	0.418
O ₃	0.075	0.303	0.418



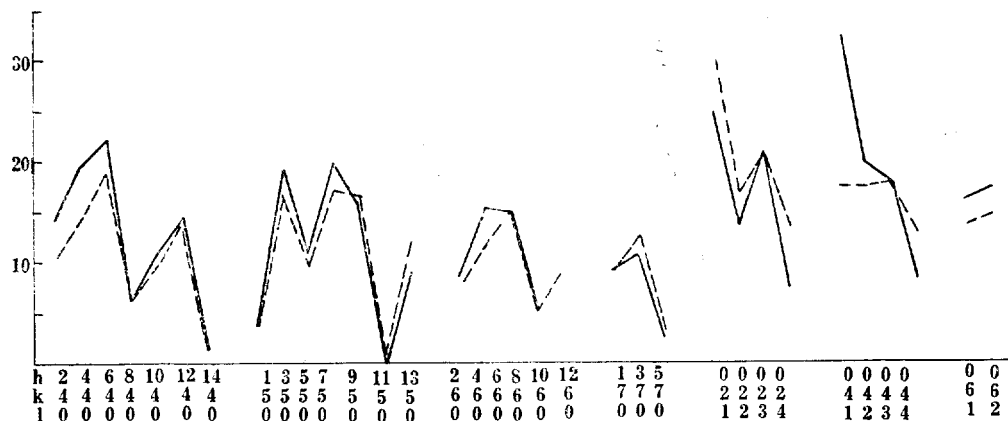


Fig 4. Comparison of Fo and Fc

構造에 관한 考察 및 結論

Table 1 에 記載된 parameter 值로 부터 計算한 interatomic distance 와 bond angle 을 Table 2 에 表示하였으며 CO₂ group 의 dimension 을 Fig. 5 에 圖示하였다.

TABLE 2. INTERATOMIC DISTANCES AND BOND ANGLES

Interatomic distances (Å°)		Bond angles	
C—O ₁	1.33	∠O ₁ CO ₂	119°45'
C—O ₂	1.32	∠O ₁ CO ₃	119°45'
C—O ₃	1.32	∠O ₂ CO ₃	120°30'
O ₁ —O ₂	2.29	∠O ₂ O ₁ O ₃	60°7'
O ₂ —O ₃	2.30	∠O ₁ O ₂ O ₃	59°57'
O ₁ —O ₃	2.29	∠O ₁ O ₃ O ₂	59°57'
O—H...O	2.53		
Rb—O	2.84, 2.92, 2.99, 3.11, 4.24		

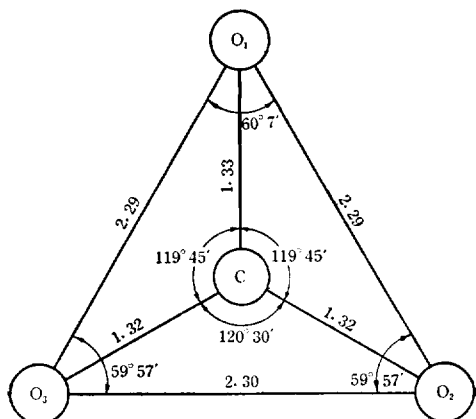


Fig. 5. Bond Lengths and bond angles in CO₂ group.

CO₂ group 內의 C—O 距離 및 ∠OCO 等은 지금까지 構造解析이 된 다른 炭酸鹽 및 炭酸水素鹽에 있어서 CO₂ group 에서의 C—O 距離 및 ∠OCO 의 平均值인 1.32 Å 및 120° 와 實驗誤差內에서 잘 一致하며 이 group 內의 各 原子는 大略 同一平面上에 있다. C 軸에 따라 投影한 結晶構造를 Fig. 6 에 圖示하였다.

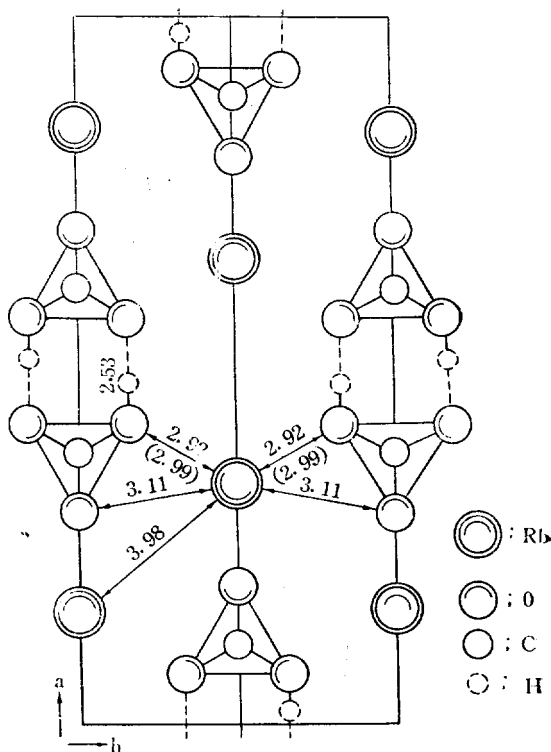


Fig. 6. view of the structure along the C-axis.

Rb는 8개의 酸素에 의하여 配位되어 있고 이때 이들 Rb—O의 距離는 2.84~3.11 Å이다. Rubidium dihydrogen citrate, $(\text{RbC}_6\text{H}_7\text{O}_7)^{(5)}$ 및 Dirubidium tridecaoxo hexatitanate, $(\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12})^{(6)}$ 에서 가장 隣接한 Rb—O의 距離는 各各 2.98 Å 및 2.77 Å임을 고려할 때 RbHCO_3 에서의 2.84 Å인 가장 가까이 隣接하고 있는 Rb—O 距離는 妥當한 값이라고 생각된다. 2개의 CO_3 는 2.53 Å의 距離를 가진 2개의 O—H...O型 水素結合으로 dimer를 形成하여 Complex anion $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6]^{--}$ 의 形態로 存在하며 이 dimer 1個는 12個의 Rb^+ 에 의하여 둘러 싸여 있고 그 O—Rb의 距離는 2.84~3.11 Å이다.

結論적으로 RbHCO_3 結晶의 水素結合의 모양은 KHCO_3 結晶에 있어서의 그것과 同一한 型이다.

參 考 文 獻

- 1) W. H. Zachariazen; *J. Chem. Phys.*, **1** 634 (1933)
- 2) C. J. Brown, H. S. Peiser and A. Jurner-Jones; *Acta Cryst.*, **2** 167 (1949)
- 3) R. Brooks and T. S. Alcock; *Nature Lond.* **166** 435 (1950)
- 4) I. Nitta, Y. Tomiie and C. H. Koo; *Acta Cryst.*, **5** 292 (1952)
- 5) C. E. Kordman, A. S. weldon and A. L. Patterson; *Acta Cryst.*, **13** 414 (1960)
- 6) Sten Anderson and A. D. Wadsley; *Acta Cryst.*, **15** 194 (1962)