

DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 14, No. 1, 1970
Printed in Republic of Korea

X-線迴折法을 利用한 벤자딘過鹽素酸鹽의 結晶構造에 關한 研究(1)

空間群과 Diamine 鹽 結晶의 組成과의 關係

서울大學校 文理科大學 化學科

具 延 會

漢陽大學校 文理科大學 化學科

司 空 烈 · 姜 萬 鑾

金屬·燃料 綜合研究所

申 鉉 昭

(1970. 2. 7 接受)

Studies on the Crystal Structure of Benzidine Perchlorate by X-ray Diffraction Method (1)

Relation between the Space Group and the Composition
of the Diamine Salt Crystal

Chung Hoe Koo

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Seoul National University

Yul Sa Kong · Man Hyong Kang

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Hanyang University

Hyun So Shin

Research Institute of Mining and Metallurgy

(Received Feb. 7, 1970)

ABSTRACT

In those six kinds of diamine salt crystal of which their structures had already been determined up to date, commonly one molecule of diamine and two molecules of acid were combined; although the crystal of benzidine perchlorate, only one molecule each of benzidine and perchloric acid were combined.

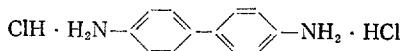
At the case of benzidine perchlorate, one molecule acts as the role of two molecules by coincidence of the center of symmetry point of both the lattice and molecule, and perchlorate ion is locating symmetrically between two $-NH_2$ groups of different benzidine molecule, therefore benzidine and acid could be combined together with 1 : 1 by mole ratio.

When forming the salt with diamine and acid, the combining mole ratio would be determined in accordance with the relationship between the symmetry element that presented by the space group and the symmetry element of diamine salt molecule.

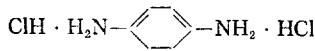
序 論

지금까지 結晶構造가 發表된 Diamine 鹽은 다음과 같 은 것이 있다.

1) Benzidine dihydrochloride ¹⁾



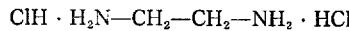
2) *p*-phenylenediaminedihydrochloride ²⁾



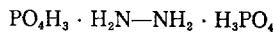
3) *p*-phenylenediamine dihydriodide ³⁾



4) Ethylenediamine dihydrochloride ⁴⁾



5) Hydrazonium diphosphate ⁵⁾



6) Hexamethylenediamine dihydroiodide ⁶⁾



이들 鹽의 結晶構造의 共通性을 살펴보면 分子內에 對稱의 中心이 있고 Diamine 1分子에 酸 2分子가 結合하고 있으며, 分子와 分子사이에는 Hydrogen bond 2次元 또는 3次元的인 Net work 를 만들고 있다.

그러나 벤자딘過鹽素酸鹽 結晶의 경우에는 上記한 6 가지의 鹽과는 달리 벤자딘 1分子에 過鹽素酸 1分子가 結合하고 있다.

即 벤자딘과 過鹽素酸을 作用시켜서 鹽을 合成할 때 이 두 物質의 몰 比와는 關係없이 Benzidine monoper-

chlorate, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$ 的 結晶만이 生成된다.

上記한 6 가지의 Diamine 鹽 結晶이 生成될 때에는 Diamine 1分子에 酸 2分子가 結合하는데 벤자딘過鹽素酸鹽의 경우, 벤자딘 1分子에 過鹽素酸 1分子가 結合하는 理由를 空間群의 知識으로 宪明하고자 한것이 本研究의 目的이다.

實 驗

1. 單結晶의 成長

벤자딘 粉末과 過鹽素酸의 水溶液을 각各 몰 比 1:1 및 1:2의 比率로 化合시켜 蒸發法에 依하여 數日間放置하여 單結晶을 成長시켰다. 이와같이 하여 生成된 單結晶은 모두 角柱形이었다.

2. a 및 c軸에 따른 Oscillation 과 Weissenberg 特性 X-線 寫眞 摄影

X-線 嶰折 實驗에서는 單結晶의 a軸의 方向을 Capillary의 긴 方向과 平行하게 付着시켜, 半徑 0.1mm, 길이 2mm 程度의 크기의 Cylinder 形으로 整形한 다음 Weissenberg Camera의 Goniometer에 Mount 시킨 後 Cu-K α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)의 特性 X-線을 利用하여 Oscillation 寫眞을 摄影하고 다시 Weissenberg 寫眞을 Multiple film-technique에 依하여 露出時間은 각각 15時間, 2時間 및 30分으로 하여 摄影하였다.

다음 C軸에 對한 實驗을 하기為하여 a軸에 90°되는 方向으로 單結晶을 付着시켜 整形하고 前과 같은 方法으로 Oscillation 寫眞을 摄影한 다음 Weissenberg 寫眞은 Multiple film-technique로 露出時間은 각각 20時間, 3時間, 30分 및 5分으로 하여 摄影하였다.

이 두軸에 對한 Oscillation 寫眞과 Weissenberg 寫眞으로부터 얻은 Cell dimension은 다음과 같다.

$$a=7.48\text{\AA}$$

$$b=22.42\text{ "}$$

$$c=10.23\text{ "}$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

이 結果로부터 이 結晶이 Orthorhombic system에 屬하는 것을 알았다.

a, b 및 c軸의 길이중 가장 短은 軸인 a軸 方向에 對한 Weissenberg 寫眞과 다음으로 短은 c軸 方向에 對한 Weissenberg 寫眞에 나타난 各班點을 Weissenberg Chart를 利用하여 Indexing 한 結果 다음과 같은 消滅則이 있음을 發見하였다.

hkl : no condition

$0kl$: $k+l=2n$

$h0l$: no condition

$hk0$: $h=2n$

$h00$: $h=2n$

$0k0$: $k=2n$

$00l$: $l=2n$

考 察

空間群과 組成과의 關係를 結論짓기 위하여 다음과 같은 考察을 하였다.

1. 單位格子內의 Symmetry Element의 考察

Orthorhombic System으로서 위와같은 消滅則을 가진 空間群은 두 種類가 있다. 即 D_{2h}^{16} 과 C_{2v}^8 이다.

이 중 D_{2h}^{16} 의 空間群은 單位格子內에 Fig. 1과 같은 Symmetry Element를 가지고 있으며 General Position은 다음과 같다.

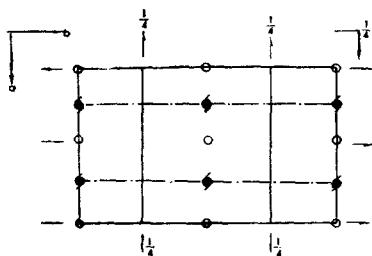


Fig. 1. Symmetry elements in the unit cell of the space group, D_{2h}^{16} .

General positions ;

$$x, y, z ; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$$

$$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z ; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$$

$$\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z} ; x, \frac{1}{2} - y, z$$

$$\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z ; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$$

이) 空間群은 다음과 같은 Symmetry Element를 가지고 있다.

1) b 軸의 $1/4$ 되는 곳에 b 軸에 垂直하고 a 및 c 軸에 平行한 Mirror plane

2) 原點에 Center of symmetry point

3) b 및 c 軸의 $1/4$ 되는 點에 a 軸에 平行한 2 fold screw axis

4) 原點을 通過하여 b 軸에 平行한 2 fold screw axis

5) a 軸이 $1/4$ 이며 b 軸에 關하여 原點인 곳에서 c 軸에 平行한 2 fold screw axis

6) a 軸의 $1/4$ 되는 곳에 a 軸에 垂直하고 b 및 c 軸에 平行한 Diagonal glide plane

또한 C_{2h}^9 의 空間群은 單位格子內에 Fig. 2 와 같은 Symmetry Element를 가지고 있으며 General position은 다음과 같다.

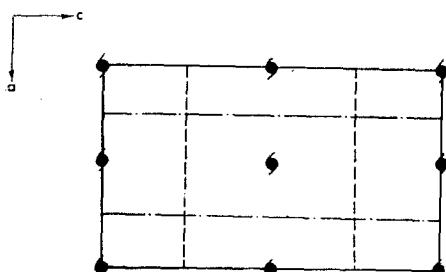


Fig. 2. Symmetry elements in the unit cell of the space group, C_{2h}^9 .

General positions ;

$$x, y, z ; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}$$

$$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z ; \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$$

이) 空間群에서는 Diagonal glide plane과 2 fold screw axis가 있고, c 軸이 $1/4$ 되는 곳에서 a 軸과 b 軸에 平行한 Glide plane이 있다.

이可能한 2個의 空間群을 比較하여 보면 D_{2h}^{16} 에는 Center of symmetry point와 Mirror plane이 있으나 C_{2h}^9 에는 없다.

2. 單位格子속에 들어있는 化學單位數, Z 의 決定

Z 값을 定하기 為하여 Floatation 法에 依해 密度를 测定한 結果 $1,129\text{g}/\text{cm}^3$ 이였으므로 다음 式에 依해 Z 값을 算出하였다

$$Z = (\rho VN)/M$$

이 式에서 ρ 는 密度, V 는 單位格子의 體積, N 는 Avogadro 數, M 은 分子量을 表示한다.

Z 값은 4.07이었다.

3. Wilson統計法⁷⁾를 利用한 單位格子內의 對稱中心의 有無決定

Okh 의 指數를 가진 X-線 斑點의 Intensity, I_{okh} 의 分布를 Wilson의 統計法에 依하여 計算한 結果 Fig. 3과 같은 結果를 얻었다.

일의 線은 單位格子內에 Center of symmetry가 없을 때의 理論曲線이고 위의 線은 Center of symmetry가 있을 때의 理論曲線을 表示한다. 등근 圓은 이 結晶의 I_{okh} 로부터 計算한 値이며 위의 曲線과 잘 一致함을 알 수 있다.

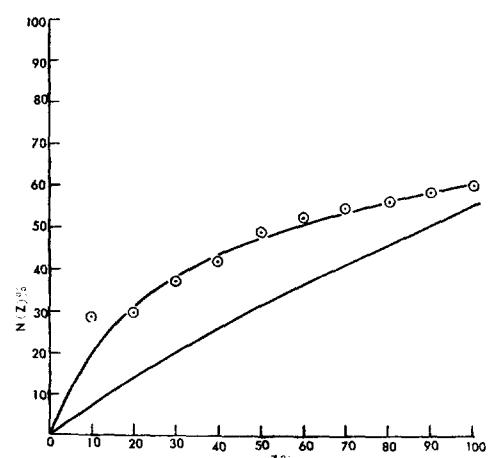


Fig. 3. Wilson's Statistical Method's Curve for center of symmetry.

結論

D_{2h}^{16} 의 空間群이 라면 $Z=8$ 이고 單位格子內에 Center of symmetry가 있어야하고 C_{2v}^9 의 空間群이라면 $Z=4$ 이고 Center of symmetry는 없어야 하는데 우리의 實驗 및 計算結果는 $Z=4$ 이고 Center of symmetry가 있는것으로 되어 있다.

一見相反되는 이 두事實을矛盾없이 解決하고 同時에 벤자딘 1分子와 過鹽素酸 1分子가結合할 수 있는事實을 空間群의立場에서證明할려면可能한 2個의空間群中에서 D_{2h}^{16} 을擇하여야 한다.

即 D_{2h}^{16} 이라면

1) 格子內의對稱中心의有無에關한 Wilson의統計法에依한計算結果를만족시킨다.

2) 單位格子內의 Center of symmetry point와分子內의 Center of Symmetry point가一致하는 경우에는單位格子內에 들어있는分子數는 4가된다.

3) 過鹽素酸 이온에存在하는 Mirror plane이空間群 D_{2h}^{16} 의 Mirror plane과一致하면 1개의過鹽素酸이온이 2개의 $-NH_2$ 基와 Mirror plane에關하여對稱의인 Hydrogen bond를 할 수 있고 따라서 벤자딘 1分子와 過鹽素酸 1分子가結合할 수 있다.

그러나 空間群으로 C_{2v}^9 을擇하였을 때에는 Z 값은 만족되나 Wilson의統計法에依한計算結果를만족시키지 못할뿐만 아니라分子가格子內에서如何한配列을하드라도格子內에Center of Symmetry와 Mirror

plane이 없기 때문에 Monoperchlorate로는存在할 수가 없다. 따라서 이結晶의空間群은 D_{2h}^{16} 임을結論하였다.

總括的으로現在까지構造가 알려져 있는 Diamine鹽結晶은 Diamine 1分子에酸 2分子가結合하고 있다. 그러나 벤자딘過鹽素酸鹽의 경우와 같이空間群의 Symmetry Element와 Diamine鹽의 Symmetry Element가前記한 바와 같은 서로特殊한對稱의關係를만족시킬 때에는酸 1分子가 Diamine分子들의 2개의 $-NH_2$ 基사이에位置하여마치 두分子같은役割을하기때문에Diamine과酸은그鹽이屬하는結晶의空間群과單位格子內의分子配列에 따라 물比가 1:1로結合할수도있다.

REFERENCES

- 1) C. H. Koo, H. S. Shin, to be published.
- 2) C. H. Koo, T. W. Min, H. S. Shin, *J. K. Chem. Soc.*, 9, 142 (1965).
- 3) Q. W. Choi, C. H. Koo, J. S. Oh, C. S. Yoo, *J. K. Chem. Soc.*, 9, 174 (1965).
- 4) C. H. Koo, M. I. Kim, C. S. Yoo, *J. K. Chem. Soc.*, 7, 293 (1963).
- 5) C. H. Koo, C. T. Ahn, S. H. Kim, *J. K. Chem. Soc.*, 9, 128 (1965).
- 6) K. S. Han, *J. K. Chem. Soc.*, 2, 74 (1963).
- 7) A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.*, 2, 350 (1949).