

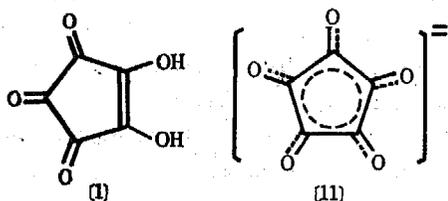
クロコン酸銅の結晶構造について

竹原 昭・横井 政時

Akira TAKEHARA and Masatoki YOKOI: On the Crystal Structure of Cupric Croconate.

(1958年9月20日受理)

クロコン酸, $C_5H_2O_5$ の構造については, 最近山田^{1),2)}氏等によつて詳しい研究が行われ, 赤外吸収スペクトルと双極子能率の実験から, 次の構造〔I〕が与えられた。又その解離したイオンについては〔II〕の構造が推定されている。

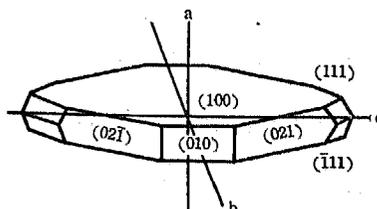


筆者等はクロコン酸イオンの分子構造を明らかにし, 更にその金属イオンに対する配位の仕方をしらべる目的をもつて, 先ず銅塩の結晶構造解析を試みた。銅塩は3分子の結晶水を含み, 透過光で茶色, 反射光で紫色を呈する菱形の結晶であつて, 結晶水の役割についても興味深い。解析の結果は構造が複雑であるため, 銅原子の坐標を推定するのみに止つているが, ここにその経過を報告する。

実 験

【結晶試料】山田氏の報文に従い, グリオキサールより出発して, 先ずクロコン酸カリを合成した。次にその濃厚水溶液に略当量の硝酸銅溶液を加えて放置し, 析出した銅塩は再結晶により精製した。

クロコン酸銅の結晶は飽和水溶液の自然蒸発により, 比較的大きなものが容易に得られた。この結晶は第1図の如き形態をしていて, ラウエ写真により, 斜方晶系, ラウエ対称 $D_{2h} - mmm$ に属することがわかつた。



第1図 結晶外形

【実験】Niろ過 $CuK\alpha$ 線を使つて三主軸の周りの振動写真を撮影した。各軸の周りの撮影に使用した結晶試料の大きさは a, b, c 軸に対して夫々 $0.23 \times 0.29 \times 0.7mm^3$, $0.23 \times 0.32 \times 0.7mm^3$ 及び $0.18 \times 0.27 \times 0.54mm^3$ である。

振動写真より得られた格子定数は次の如くである。

$$a = 15.1_5 \text{ \AA}$$

$$b = 11.4_8 \text{ \AA}$$

$$c = 7.8_8 \text{ \AA}$$

結晶の比重は $CCl_4 - CHBr_3$ 重液を使い, 浮遊法により $25^\circ C$ において 2.32 の測定値を得た。上記の格子定数を使つて, 単位格子中に8分子の $Cu_2C_5O_5 \cdot 3H_2O$ が存在するとすれば, 比重の計算値は 2.51 となり, 8分子の $Cu_2C_5O_5 \cdot 2H_2O$ が存在するとすれば, 計算値は 2.34 となり, 後者の方が実験との一致がよい。文献には3分子の結晶水を含むと記載されており, この点については尙検討を要するが, 単位格子中に8分子存在することは間違いないと考えられる。

振動写真の指数配当の結果次の削減則が成り立つことがわかつた。

hkl	全部出現する。	
$hk0$	$h=2n$ のみ	} 出現する。
$h0l$	$l=2n$ のみ	
$0kl$	$k=2n$ のみ	

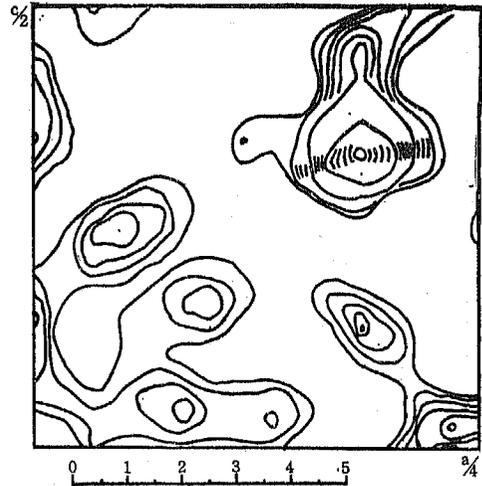
この消滅則から対応空間群は $D_{2h}^{15}-Pbca$ となる。

回折強度はマルチプルフィルム法に従い目測によつた。吸収の補正は省略した。空間群 $Pbca$ には 8 ケの一般同価位置があり、単格子中の 8 ケの銅原子は一組の同価位置に配列する。

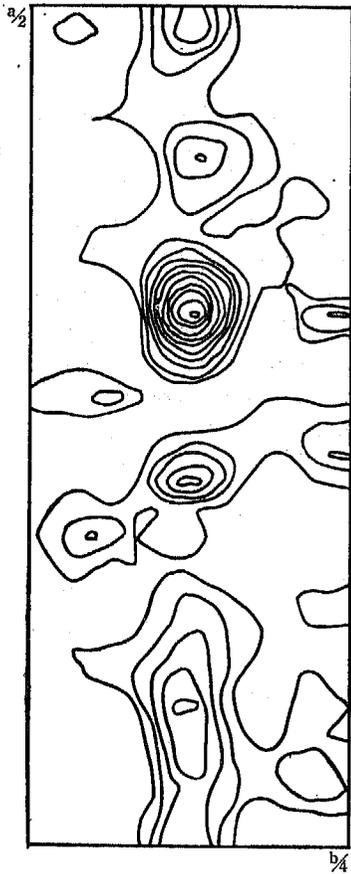
先ず銅原子の坐標を決定するために、各軸に沿うての Patterson 函数の投影を計算した。投影図に表われる極大の位置と空間群の性質とから、銅原子の坐標は次の如く推定された。

$$x=0.18 \quad y=0.15 \quad z=0.17$$

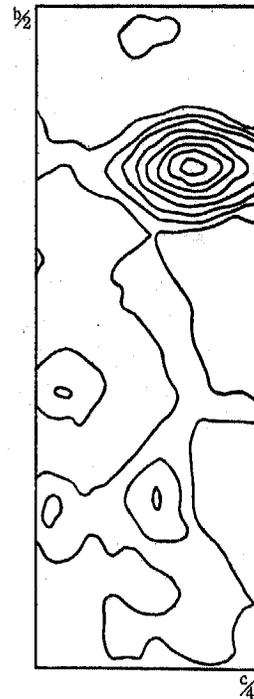
次に上の銅原子の坐標値を使つて銅原子のみによる構造因子を計算し、その符号を使つて実測の相対的な構造因子から三軸に沿うての Fourier 投影図を作つた。その投影図を第 2 図 (ab -面)、第 3 図 (ac -面)、第 4 図 (bc -面) に示す。



第 3 図 ac -面電子密度投影



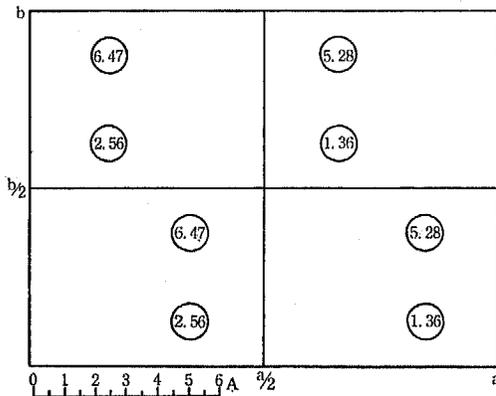
第 2 図 ab -面電子密度投影



第 4 図 bc -面電子密度投影

銅原子は Patterson 投影から決定された坐標の位置に大きな極大として現われている。こうして決められた銅原子の位置を単格子中に示すと第 5 図の如くなる。

各位置に書いた数字はA単位で表わしたz座標である。



第5図 銅原子の位置

最近接の銅—銅原子間隔は 4.9Å と計算され、醋酸銅結晶の場合の如き銅原子間の結合が存在することはこの場合考えられない。各銅原子の周りにはクロロン酸イオンの酸素原子及び水の酸素原子が接近しているものと推定される。この二次元 Fourier 投影図ではいずれの投影についてもクロロン酸イオンが2ヶ宛重なつて現われることになり、クロロン酸イオンの配向について何等の手掛かりもつかむことが出来なかつた。これを明らかにするには三次元の電子密度投影が必要と考えられる。

総 括

クロロン酸銅 $\text{CuC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を研究した。この結晶は斜方晶系に属し、その格子定数は次の通りである。 $a=15.1_5\text{Å}$ $b=11.4_8\text{Å}$ $c=7.8_3\text{Å}$
 単位格子中に8分子存在し、空間群は $D_{2h}^{15}-Pbca$ で

ある。

Patterson 投影と Fourier 合成とから銅原子の座標を次の如く決定した。 $x=0.18$ $y=0.15$ $z=0.17$

試料の合成について指導をいただいた山田静氏に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) K. YAMADA, N. MIZUNO & Y. HIRATA: Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 543 (1958)
- 2) M. WASHINO, K. YAMADA & Y. KURITA: *ibid.*, 552 (1958)
- 3) K. YAMADA: *ibid.*, 550 (1958)
- 4) Beilstein Handbuch der Organische Chemie, 3 Auflage, Band 1, 779 (1893)
- 5) J. N. van NIEKERK & F. R. L. SCHOENING: Acta Cryst., 6, 227 (1953)

Summary

The crystal structure of cupric croconate, $\text{CuC}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, was studied by single-crystal x-ray diffraction method. The orthorhombic cell has the dimensions; $a=15.1_5$, $b=11.4_8$ and $c=7.8_3\text{Å}$. There are 8 formula units per unit cell, and the space group for the compound is $D_{2h}^{15}-Pbca$. By means of Patterson projections and Fourier syntheses, the co-ordinates of the copper atom are found to be; $x=0.18$, $y=0.15$ and $z=0.17$. The co-ordinates of the other atoms were not determined.