

Ljiljana S. Jovanović

Kristalografsko ispitivanje N - hloracetanilida
 C_8H_8NOCl

(D I P L O M S K I R A D)

Novi Sad
1974.

Smatram svojim prijatnom dužnošću da se
najtoplje zahvalim profesoru Dr. B. Ribaru,
koji je pregledao rukopis ovog rada, a čiji su
mi saveti i sugestije bili vrlo korisni.

Posebno se zahvaljujem asistentu Vladiniru
Divjakoviću na njegovom nezehičnom trudu i veli-
koj praktičnoj pomoći prilikom izrade rada.



S A D R Ģ A J

	Strana
Uvod	1
Difrakcija x - zraka na kristalnoj rešetki	3
Eksperimentalne difrakcione metode	7
Orijentacija kristala	9
Izračunavanje perioda	12
Weissenbergovi snimci	15
Određivanje kristalografskog sistema	19
Određivanje broja molekula u elementarnoj deliji na osnovu gustine kristala	21
Zakoni pogodenja	23
Nepostojanost kristala	31
Zaključak	38
Literatura	39

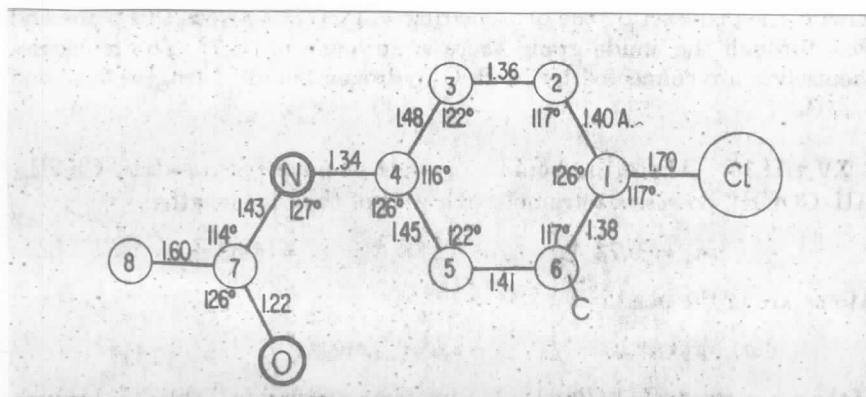
三

Određeni su kristalografski podaci za p-chloro acetanilide ($C_8H_7NO_2$) (CRYSTAL STRUCTURES, VOLUME 6 Ralph W. G. Wyckoff).
Prinada ortorombskoj singoniji sa parametrima elementarne celije:

$$a_0 = 9.73 \text{ \AA} \quad b_0 = 12.88 \text{ \AA} \quad c_0 = 6.56 \text{ \AA}$$

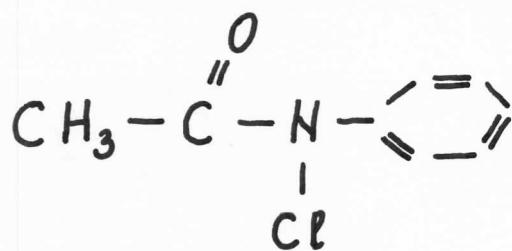
Brej molekula u elementarnoj čeliji je $z=4$ a kristal pripada prestopnoj grupi C_{2v}^9 ($P_{na}2_1$).

Odredjen je položaj svih atoma u elementarnejćeliji i dužina svih veza između atoma u molekulu p-chloro acetanilide (slika br.1).



(nL, br, 1)

Cilj ovog diplomskog rada je ispitivanje kristalografskih podataka N-chlora acetanilide čija je struktorna formula:



1103

- a) određivanje parametara elementarne čelije,
 - b) određivanje kristalografskog sistema,
 - c) određivanje broja molekula u elementarnoj čeliji,
 - d) određivanje prostorne grupe,
 - e) utvrđivanje da li su inostrukturalni p-chloro i K-chloro acetanilide.

N-chloro acetanilide dobijen je dejstvom natrijum hipochlorita na acetanilid. Reakcija je izvedjena dejstvom ultra zvuka u toku od 3min. na reakcionalu smeti. N-chloro acetanilide izdvojen je ekstrakcijom pomoću hloroform-a. Iz hloroformskog rastvora, posle uparavanja na manju zapreminu proizvod je taložen pomoću petroletra. Rekristalizacija je vršena iz rastvora hloroform-a na 0°C.

Dobijeni kristali su bezbojni, providni i pod normalnim uslovima nepostojani. Lake se ohraduju, u vodi i alkoholu se ne rastvaraju ali se raspadaju pod dejstvom rendgenskog zračenja. Baš zbog tog raspadanja N-chloro acetanilide i to već posle 20-30 šasova eksponiranja sa x - zracima, u ovom radu neće biti određen položaj C₁ u elementarnej celiji kristala.

DIFRAKCIJA X-ZRAKA NA KRISTALNOJ REŠETKI

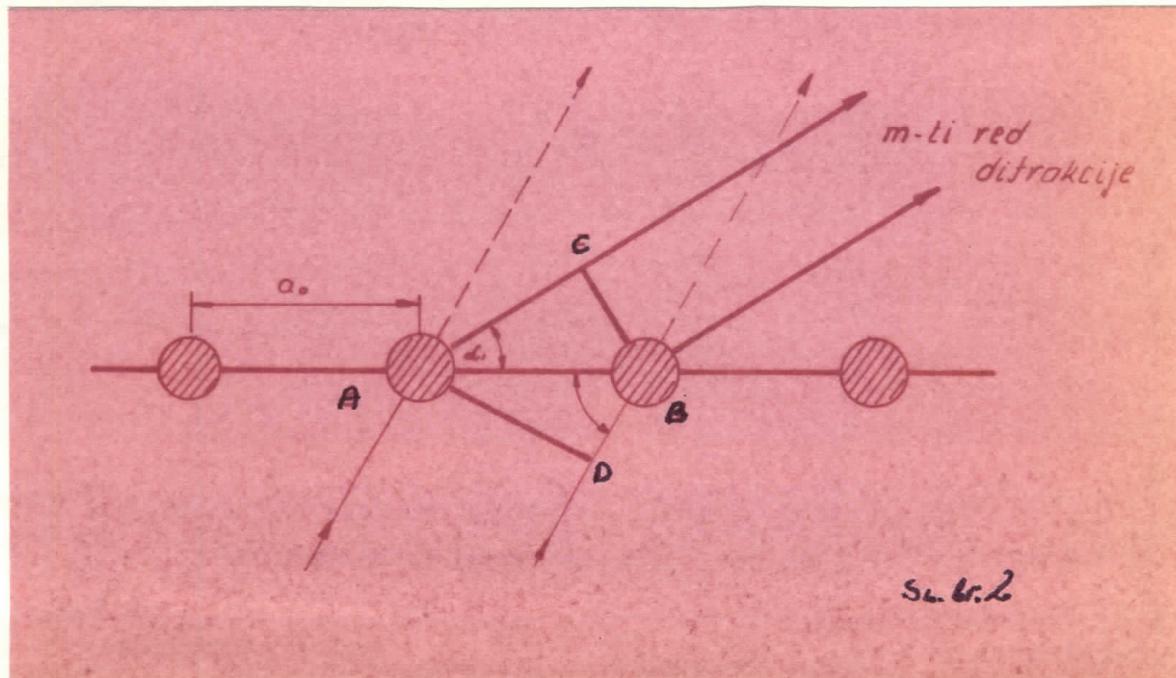
Pod strukturom kristala podrazumevamo konkretnu prostornu raspodelu materijalnih čestica (atoma, jona) u kristalu. Bitna osobina ^{strukture kristala} jeste zakonomerno ponavljanje jednakih materijalnih čestica - njegovih strukturalnih elemenata u sve tri dimenzije.

Ukoliko, zanemarimo sadržaj kristala, a mesta koja su sazimali strukturalni elementi (motivi) zamenimo tačkama, dobijemo pojam kristalne rešetke. Pošto su razmaci između identičnih tačaka u kristalnoj rešetki reda veličine talasne dužine x-zraka, kad snop padne na rešetku, ona će se ponavljati kao trodimenzionalna optička rešetka sa vidljivu svetlost. Ustvari, dolazi do difrakcije x-zraka na kristalu koju je 1912. g. otkrio Max von Laue.

Elementarna celija je najmanji deo prostora koji će ponavljati periodične kros kristal (pri translaciji u sve tri dimenzije). Za određivanje parametara elementarne celije koristimo difrakcijske snimke monokristala.

Uslov za difraciju x-zraka na kristalnoj rešetki dali su H. v. Laue, W. L. Bragg i W. H. Bragg.

Laueov uslov difracije možemo dobiti ako posmatramo rešetku u jednoj dimenziji, odnosno nis tačaka, na koji pod ugлом α pada snop x-zračenja. Uslov da dođe do pozitivne interferencije zraka koji difraktuju, je da njihova putna razlika bude jednak sa celijskom umnošku talasne dužine λ upadnih zraka.



Na osnovu slike broj 2. lako se izvedi uslov za pozitivnu interferenciju na nizu atoma sa periodom translacije (a_0),

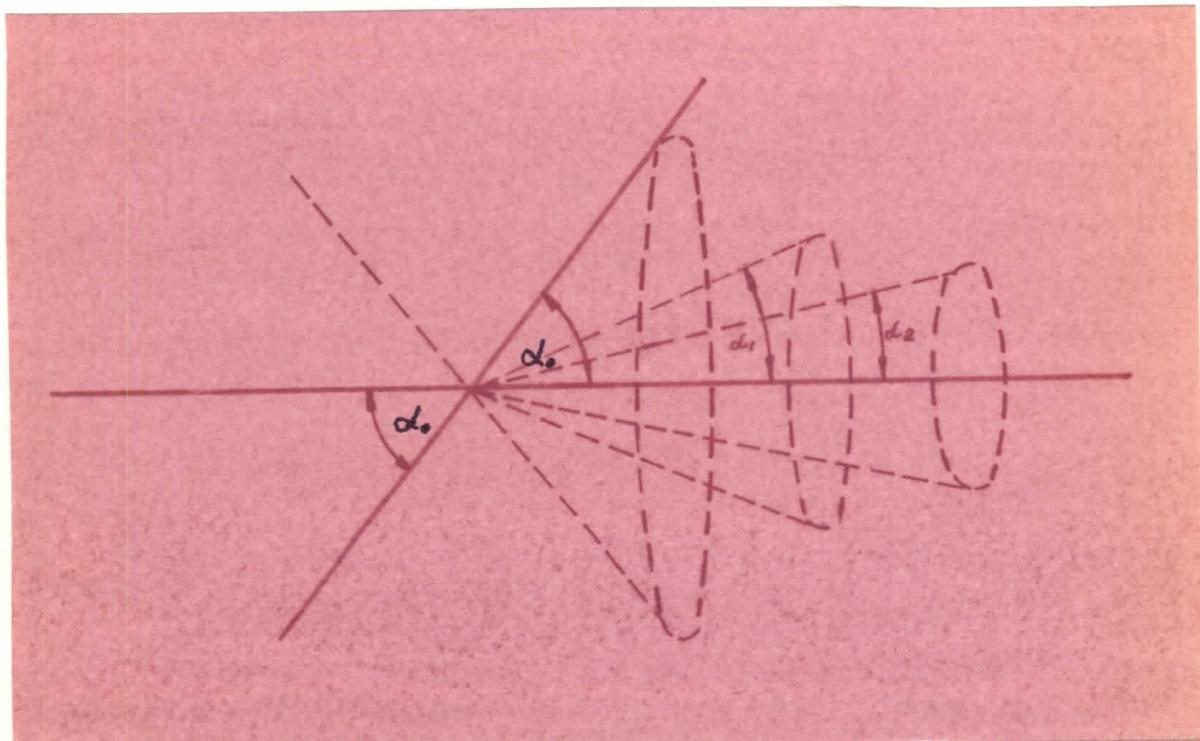
$$\overline{AC} - \overline{BD} = \Delta S \quad \Delta S = a_0 (\cos \alpha_i - \cos \alpha_o) = m\lambda$$

gde je m cee broj.

Geometrijska interpretacija ove jednačine je familija konusa čija se osa poklapa sa pravcem niza atoma koji se periodički ponavljaju (a_0). Konusi difrakcije se prostiru i na levu i na desnu stranu (pozitivan i negativan) ukoliko pravac x - zraka u odnosu na nis nije ničim favorizovan i to se može napisati kao:

$$\cos \alpha_i = \cos \alpha_o + \frac{m\lambda}{a_0} \quad i = (0, 1, 2, 3, \dots)$$

$$m = (0, 1, 2, 3, \dots)$$



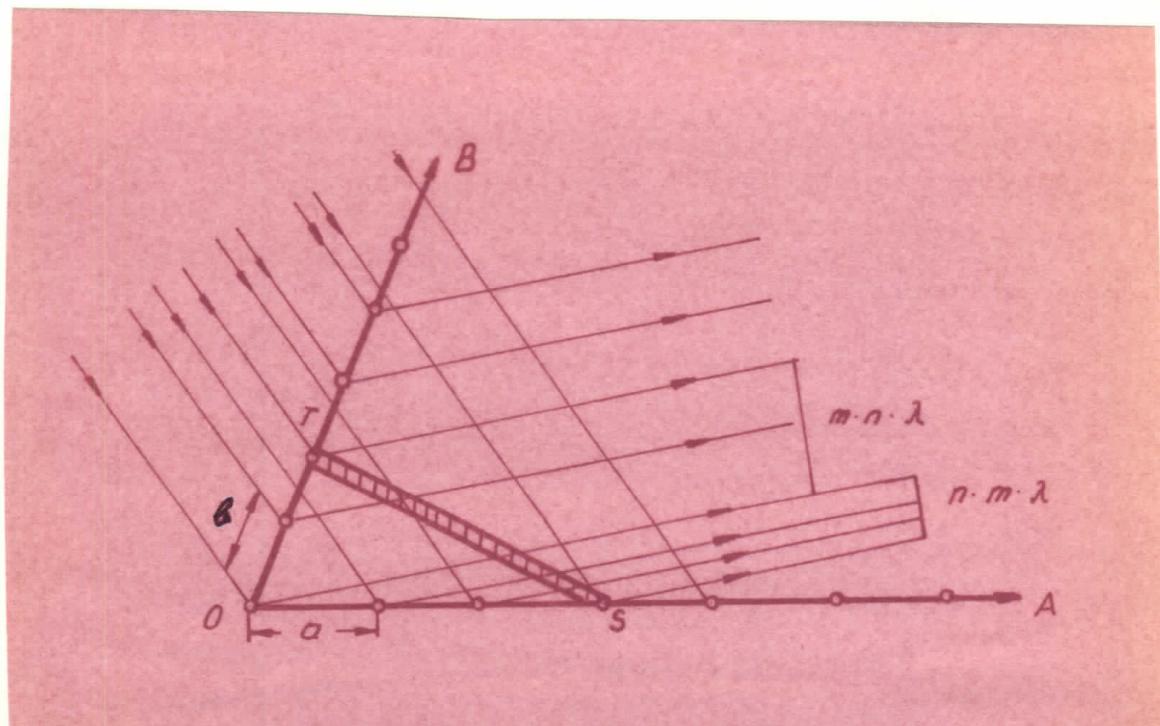
Sl. br. 3.

Za trodimenzionalne prostorane stv de Laueov uslov biti:

$a (\cos \alpha_i - \cos \alpha_{o1}) = n\lambda$	$\cos \alpha_i = \cos \alpha_{o1} + n\lambda/a$
$b (\cos \alpha_i - \cos \alpha_{o2}) = p\lambda$	$\cos \alpha_i = \cos \alpha_{o2} + p\lambda/b$
$c (\cos \alpha_i - \cos \alpha_{o3}) = q\lambda$	$\cos \alpha_i = \cos \alpha_{o3} + q\lambda/c$

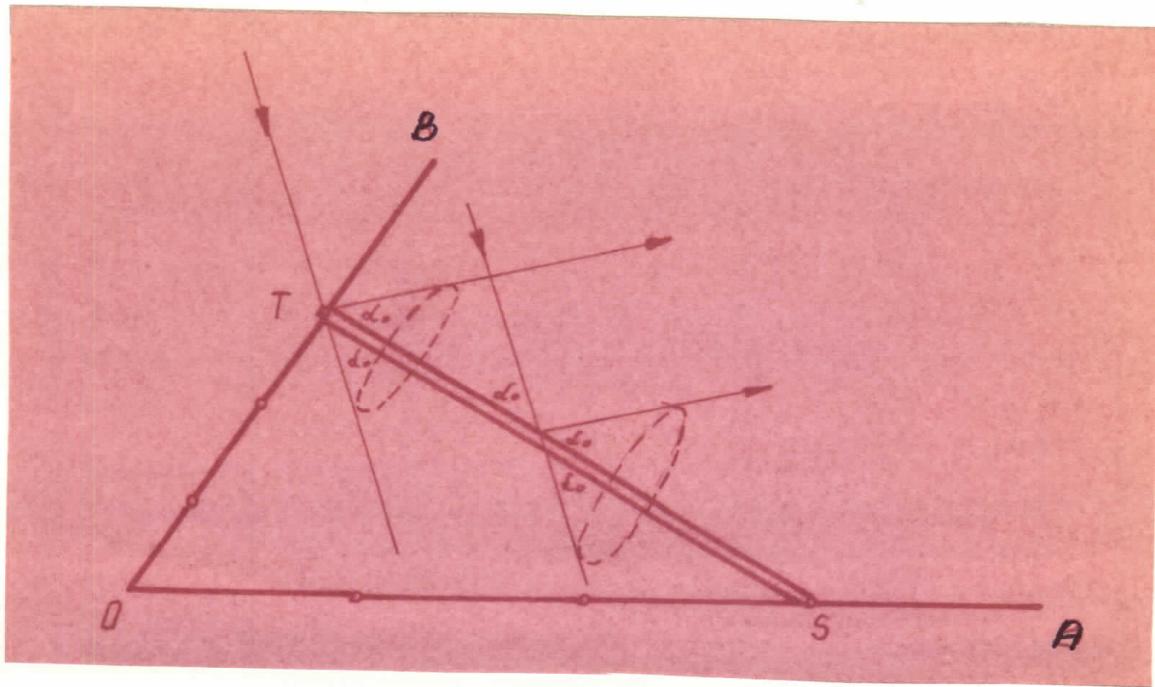
Uglovi d_1, d_2, d_3 određuju pravac difraktovanog zraka u funkciji parametara a, b, c i talasne dužine λ . Geometrijska interpretacija ovih triju jednačina su tri familije konusa čije se ose poklapaju sa pravcima perioda rešetke: a , b , c . Ukolike su konusi razmaknuti interferencija je negativna i nema difraciju pa se sano duž njihove zajedničke izvednice postiže pozitivna interferencija.

Otec i sin Bragg su dali uslov difracije X - zraka na kristalnoj rešetki na osnovu refleksije. Za to posmatramo dva niza na slici br. 4. i to na nizu OA imamo difraciju m -teg reda, a na nizu OB n -teg reda.

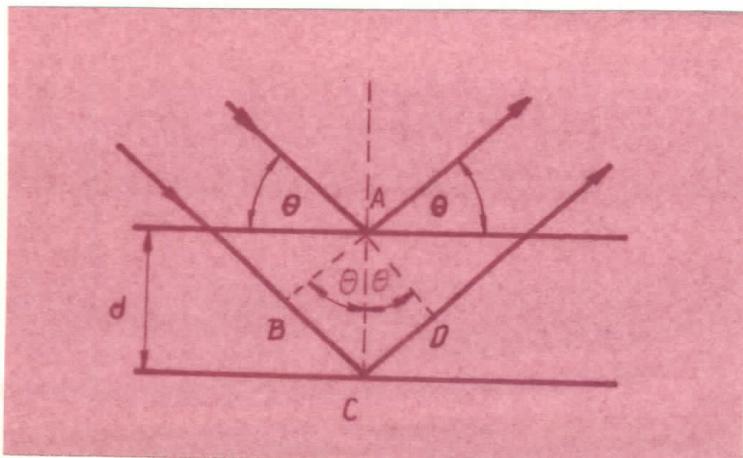


Sl. br. 4.

Ako na nisu OA , gde izmedju talasa koji su difraktovani na dva susedna atoma imamo m talasnih dužina rasliku, odbrojimo n čvorova, a na OB n čvorova dobijamo tačke S i T koje su u fazi. Ako tačke S i T posmatramo kao novi niz, za obe tačke imamo $m \cdot n$ talasnih dužina i to važi za svaku tačku linije koja povezuje atome S i T , pa će se na tom nizu dejavati difracija nulteg reda. Na osnovu toga se difracija na nizovima može sveštiti na zakone "refleksije" koji su mnogo prestizniji.



Sl. br. 5.



Sl. br. 6.

Ako sve te posmatrane i sa treću dimensiju možemo difraciju smatrati kao refleksiju sa ekvivalentne ravni. Na osnovu ovakvog posmatranja difracije možemo odrediti Braggov uslov pozitivne interferencije. Putna razlika sa slike br. 6. je:

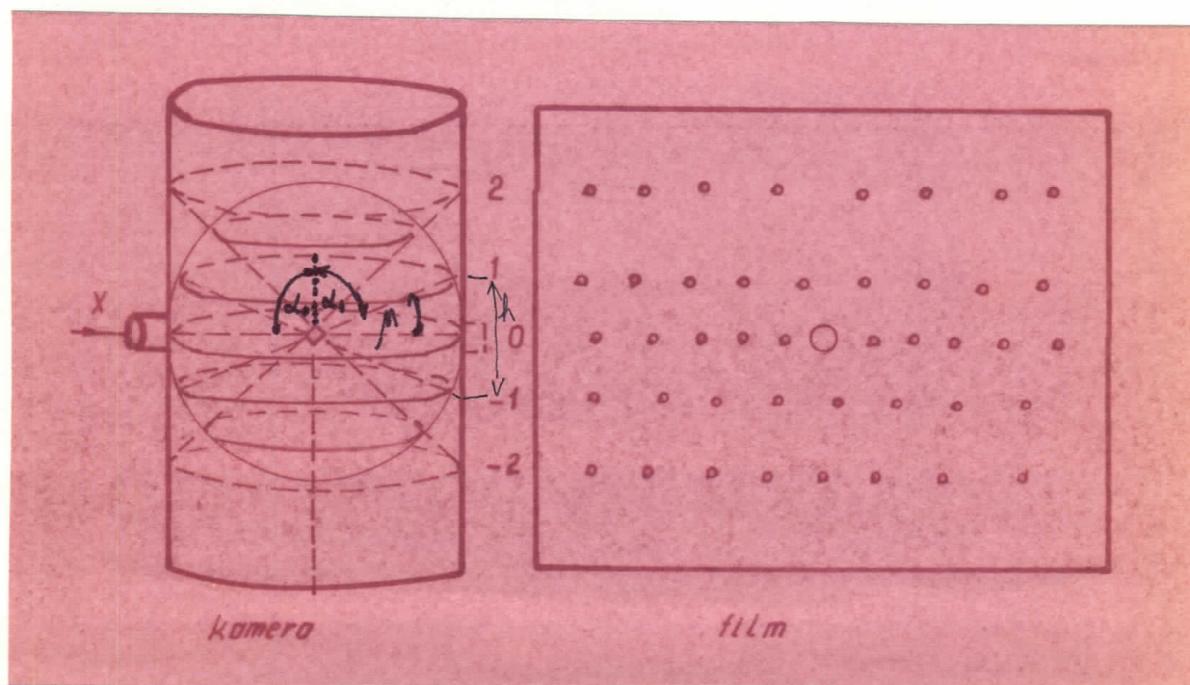
$$\Delta S = \overline{BC} + \overline{CD} = 2\overline{EC} = 2ds\sin\theta$$

Pozitivna interferencija je sa $n\lambda = 2ds\sin\theta$ gde je n cee broj.

EKSPERIMENTALNE DIFRAKCIJONE METODE

Difrakcioni snimci monokristala se mogu dobiti pomoću polihromatskog i monohromatskog zračenja. Metod nepokretnog filma i nepokretnog kristala ili Laueov metod je najstariji tip snimanja difrakcije x - zraka na kristalima. Tu se koristi polihromatsko zračenje pa se za date $d_{(hkl)}$ (period identičnosti svake familije ravnih) nadje talasna dužina koja zadovoljava Braggov uslov. Krive, uočljive na snimku, zavise od kuta ugla (Θ) između x - zraka i odgovarajućih ravnih (hkl). Difraktovano zračenje se ne dobija u svim tačkama krive već samo u onima za koje položaj ravnih zadovoljava Braggov uslov. Dobija se niz diskretnih tačaka raspoređenih po elipsi (Θ je manje od 45°), hiperboli (Θ veće od 45°), paraboli ($\Theta = 45^\circ$) ili prvoj liniji ($\Theta = 0^\circ$).

Monohromatsko zračenje omogućuje da se dobiju snimci koji daju daleko više podataka nego snimci dobijeni prethodnom metodom. Pri tome se kristal okreće ili osciluje a kamara sa filmom koji zadržava detektuje difrakтовани snop, može da mjeri ili da se i sama pokreće.



Sl. br. 7.

Ako na kristal, orijentisan tako da je pravac x - zraka normalan na jednu od osa kristala, koja je istovremeno i osa obrtaja (slika br. 7.) na filmu koji u cilindričnoj komori okoljava kristal, kad se razviri, uočava se niz tačaka poredjanih po paralelnim pravim linijama koje se zovu slojne linije. Linija koja sadrži mrlju direktnog zraka predstavlja multi nivo. Izpred i iznad nulte slojne linije redaju se prva, druga, treća, ... slojne linije.

Redosled slojnih linija se slaže sa indeksima difrakcionih konusa. Ako je duž obrtne ose usmerena jedna od kristalografskih osa a , b , ili c , tada broj slojne linije neposredno daje jedan od tri indeksa difrakcije n , p ili q . Na primer, ako jedna osa difrakcije se rotaciona osa poklapa sa c osom kristala, na nekoj n - tej slojnoj liniji raspoređene su sve tačke (n , p , q) u kojima je q -ti indeks n .

Rastojanje između slojnih linija zavisi od ugla otvora difrakcionih konusa, koji opet određuje veličinu perioda ponavljanja u nisu koji ide po osi konusa. Time, rastojanje između identičnih slojnih linija određuje periodu identičnosti kristala duž rotacione ose. Ako je upadni snop usmeren normalno na rotacionu osu, može se odrediti parametar elementarne celije. Sa slike br. 7. se vidi:

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{h}{2R} \quad \mu = \operatorname{arctg} \frac{h}{2R} \quad d_o = 90^\circ \quad a(\cos \alpha, -\cos \alpha) = n\lambda \\ a \cos \alpha = n\lambda$$

$$\mu = 90^\circ - \alpha, \quad \cos \alpha = \sin \mu \quad a = \frac{n\lambda}{\sin \mu} = \frac{n\lambda}{\sin[\operatorname{arctg} \frac{h}{2R}]} \quad h = 2y_n$$

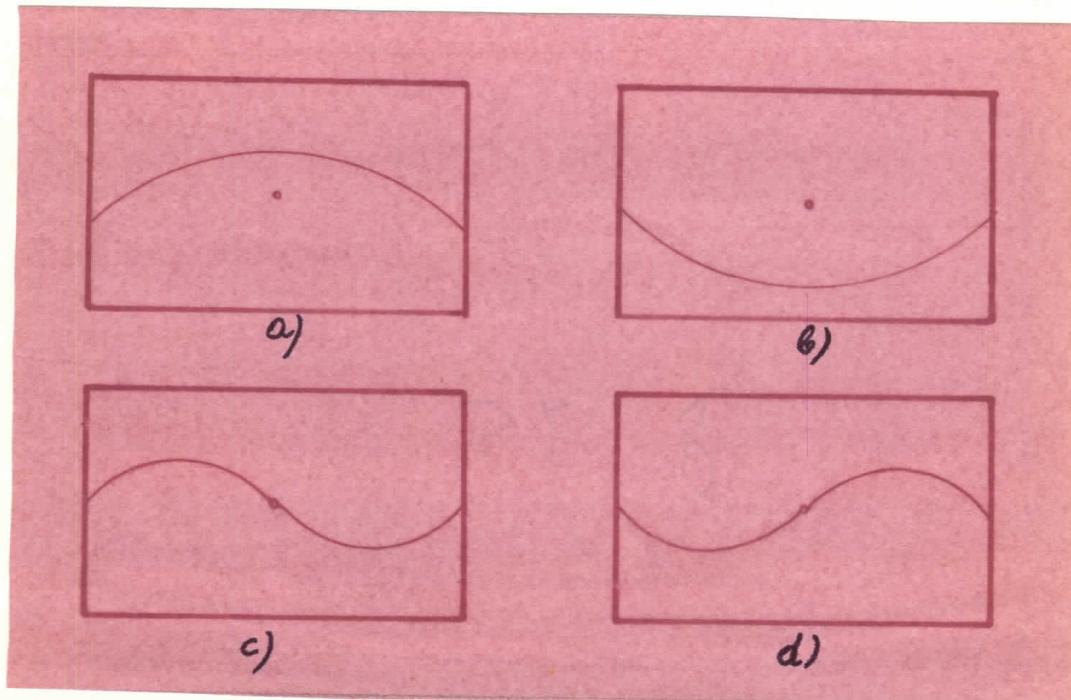
Tako da svaki osni broj n odgovara jednoj slojnoj liniji.

ORIJENTACIJA KRISTALA

Da bi dobili uspešne difrakcione slike monokristala sa monohromatskim zračenjem, potrebno je dobro orijentisati kristal duž neke kristalografske ose. To se postiže pomoću optičkog goniometra, ukolike je kristal takvega oblika da možemo približno uočiti osu, ili pomoću difrakcijskih sličaka ukolike je kristal nepravilnog spoljašnjeg oblika.

Svaku slejnu liniju je strogo na jednom pravcu samo ukolike χ -zraci padaju tačno pod pravim углом na osu kristala koja se poklapa sa osom kanere. Da bi te postigli sa kristalom C_8H_8NOCl sa prvi snimak izaberemo neki preisvodljivi položaj sa oscilacijom. Zatim se nukcesivnim snimanjima i korekcijama luka na goniometarskoj glavi, približno, kolike je moguće jednoj od ose kristala.

Korekcije položaja kristala vršimo u zavisnosti od vrste odstupanja linije od prave koje mogu biti posledice kombinacija četiri osnovna odstupanja prikazana na slici broj 8.



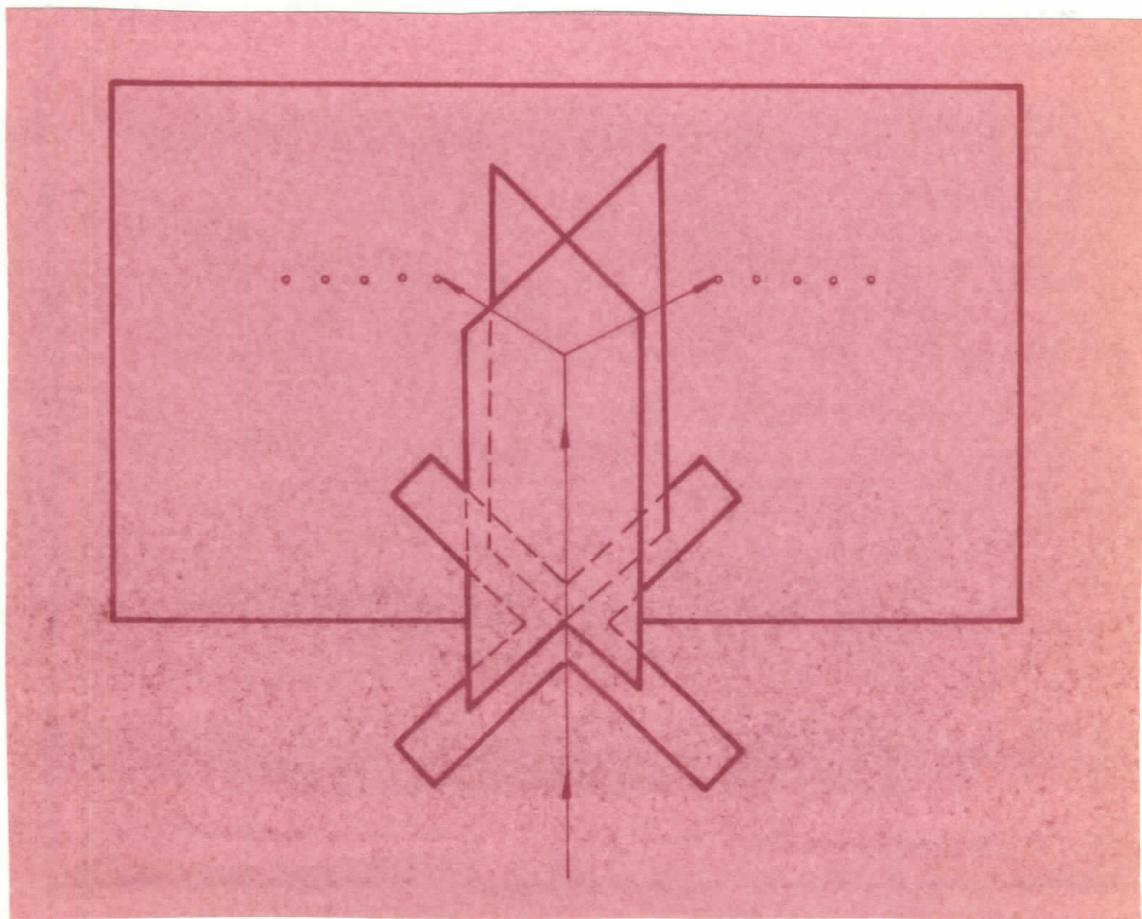
Sl. br. 8.

I to su moguće kombinacije a) sa c) ili d) i kombinacije b) sa c) ili d). Ako posmatranc snimak iz pravega χ -zraka na slici

br. 8. je prikazana respektivno, nagmesto kristalografske ose: a) ka izvoru, b) od izvora zračenja, c) u desno, i pod d) je nagmesto u levo. Pomeranjem ladjice u suprotnom pravcu od nagiba ose postiženo ispravljanje. Ovakvim korekcijama se postiže takva orijentacija kristala da je odstupanje na nultoj slojnoj liniji skoro neprimetno.

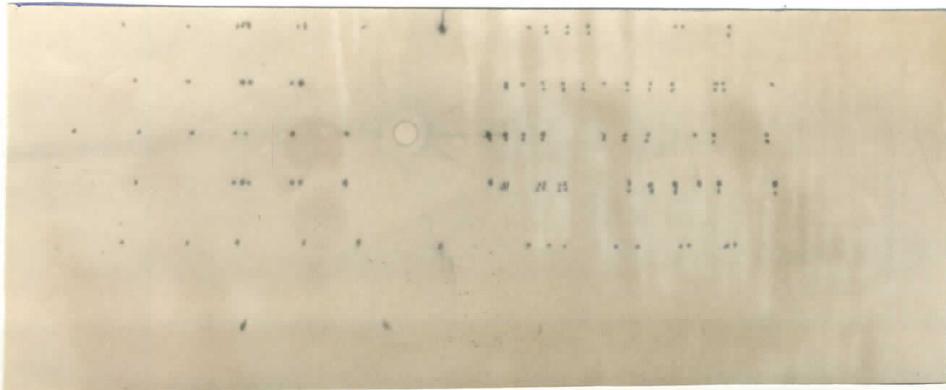
Ali za uspešne difrakcione snimke moramo vršiti još i finalno centriranje pomoći specijalnih metoda. Jedna metoda je dupli Laue gde se na istom snimku naprave dva snimka kristala sa ekspozicijama u odnosu 3:1. Ladjica se najčešće postavlja duž x - zraka a druga ekspozicija se snima tako što je kristal u odnosu na prvebitni položaj zakrenut za 180° . Zato se tačke koje su bile pri jednoj ekspoziciji na donjem delu snimka, pri drugoj nalaze na gornjem delu.

Za finalnu orijentaciju kristala CsHgNOCl koristili smo oscilatornu x - metodu. Tu se goniometarska glava sa kristalom postavlja tako da x - zraci padaju pod uglom od 45° u odnosu na svaku ladjicu (slika br. 9.).



Sl. br. 9.

I ovde se na istom filmu naprave dva snimka kristala sa eksponicijama u odnosu 3:1. Pri drugoj ekspoziciji je cela glava sa kristalom zaokrenuta za 180° .



Sl. br. 10.

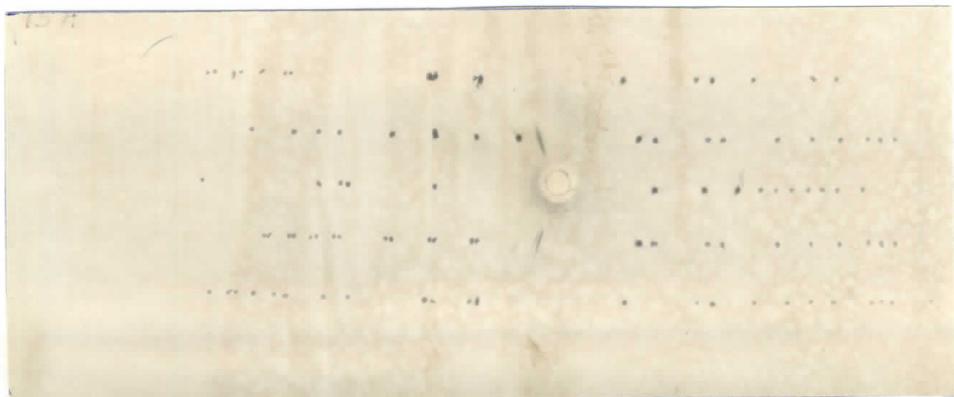
Na slici broj 10. prikazan je slučaj kad x - zraci ne padaju tačno pod pravim uglom na osu kristala. Uočljivo je nepoklapanje refleksa dobijenih pri dugoj i kratkoj ekspoziciji - nalaze se jedan iznad drugog. Da bi izvršili korekciju pomoću snimka dobijenog x - metodom, izmerimo na udaljenosti 4,5cm levo i desno od centra, rastojanje u milimetrima između odgovarajućih refleksa pri kratkoj i x-xu dugoj ekspoziciji i pomnožimo ga sa faktorom 0,7

$$0,7 \cdot \Delta x = \Delta \alpha^{\circ}$$

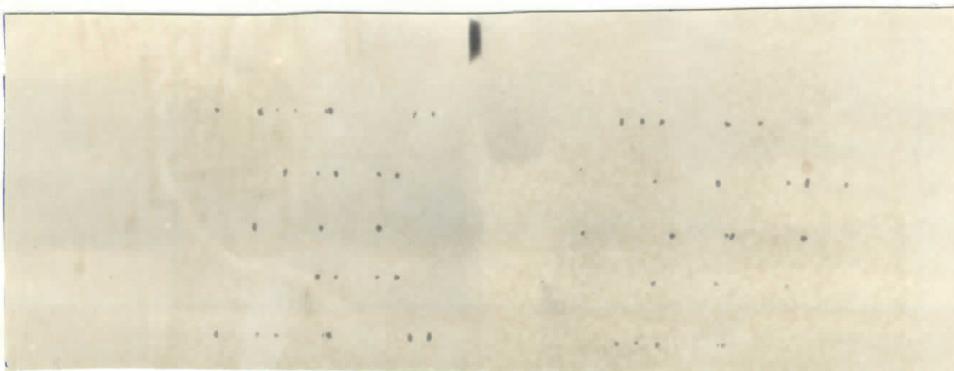
$\Delta \alpha$ je ugao u stepenima za koji treba poseriti odgovarajuće ladjice.

IZRAČUNAVANJE PERIODA

Za izračunavanje perioda kristala $C_8H_8NO_2$, koristili smo rotacione snimke date na slici br. 11, 12, 13. oko dobro orijentisanih osa.



Sl. br. 11.

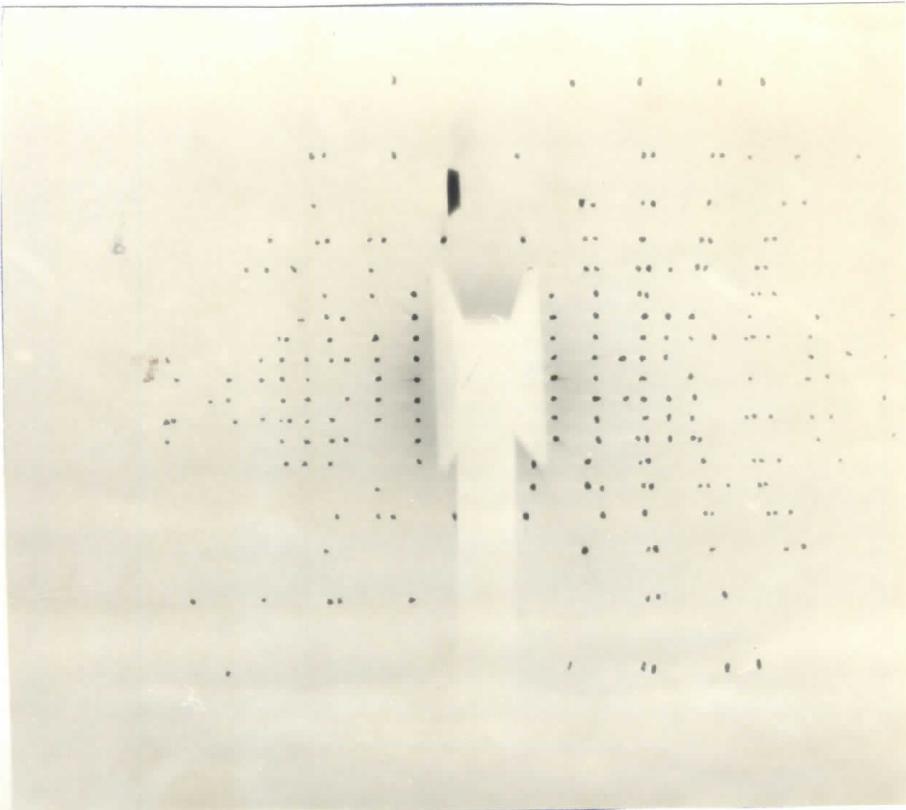


Sl. br. 12.

Da bi srednja vrednost periode bila preciznija, bolje je koristiti rotacione snimke koji su bogatiji tačkama od oscilatornih. Pre konične x - metode, potrebno je kristal prevući besbojnim lakov zbog raspadanja pod dejstvom x - zraka. Određivanje perioda kristalografske ose oko koje je rotirao kristal, vrši se tako što se prvo mere, na više mesta, rastojanja između pojedinih slojnih linija. Zatim se najdu srednje vrednosti tih rastojanja i posedu njih se računaju periodi za svaku slojnu liniju. Za računanje perioda se koristi obrazac:

$$P = \frac{n\lambda}{\sin[\arctg \frac{2y_n}{D_k}]}$$

gde je D_k prečnik kamere a $\pm 2y_n$ je rastojanje od $+n$ do $-n$ -te slojne linije; λ je talasna dužina zračenja i za bakarnu antikatodu ima vrednost $\lambda_{Cu} = 1,54178 \text{ Å}$.



Sl. br. 13.

Da bi precizno odredili periodu, moramo koristiti efektivan prečnik kamere a ne onaj koji fabrika propisuje. Efektivan prečnik kamere se može odrediti hađarenjem pomoću našinjenog praha germanijuma ili nekog drugog čistog praha koji daje linije pod velikim uglovima i čije su periode poznate, na rotacionom snimku kristala.

Međutim, u svom radu nisam koristila direktno onaj obrazac za periodu već sam izmerena odstojanja između odgovarajućih slojnih linija delila sa $2R$ i dobijenim vrednostima, is specijalnih tablica, su korenspedirane vrednosti perioda. Ako se sferi razmak između 1 i -1 slojne linije K_α zračenja bakra, vrednostima $2y_{(1,-1)} / 2R$ odgovaraju u tablicama direktno vrednosti perioda. Za 2, 3, ... slojnu liniju, vrednostima perioda odgovaraju brojevi iz tablica koje treba još množiti sa 2, 3, 4, ... Time smo dobili vrednosti perioda za kristal $C_8H_8NOC_1$ koje su date u tabeli:

Sa oscilatornog snimka eko b - ose (slika br. 12.) sledi:

n	$\bar{2y}_n$ (mm)	b (\AA)
1	13,20	6,875
2	28,82	6,854
3	52,60	6,840
		$\bar{b} = (6,85 \pm 0,02) \text{\AA}$

Sa oscilatornog snimka eko a - ose (slika br. 11.) dobijamo:

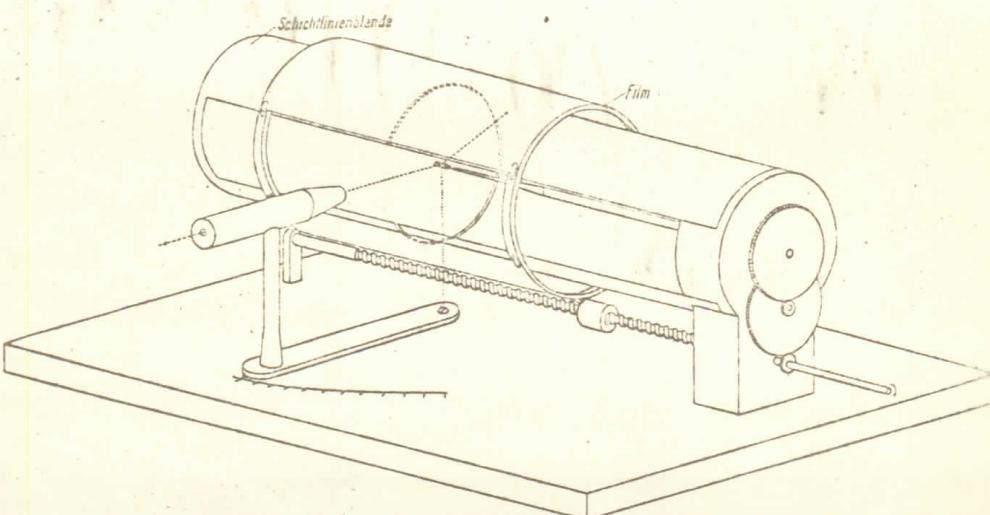
n	$\bar{2y}_n$ (mm)	a (\AA)
1	13,2	7,160
2	28,6	7,152
3	51,0	7,151
		$\bar{a} = (7,15 \pm 0,02) \text{\AA}$

Sa oscilatornog snimka eko c - ose (slika br. 13.) sledi:

n	$\bar{2y}_n$ (mm)	c (\AA)
2	10,4	17,689
3	15,8	17,603
4	21,4	17,628
5	28,0	17,560
		$\bar{c} = (17,6 \pm 0,04) \text{\AA}$

WEISSENBERGOVI SNIMCI

Ukoliko, pri snimanju kristala, pored kristala bude pokretna i kamera, dobije se Weissenbergovi snimci. Uredjaj koji se koristi za dobijanje Weissenbergovih snimaka je prikazan na slici br. 14.



Sl. br. 14.

Sastojeći se iz cilindrične kuće, duž čije ose se postavlja goniometarska glava sa kristalom. Kamera se može pomerati duž svoje ose i to sinhronisovano sa obrtanjem kristala. Na odgovarajuće nosače kamere se mogu postaviti metalni sastitni cilindri za isdvajanje odgovarajuće slojne linije. Ali refleksi te slojne linije, ukoliko se pomeri kamera, neće biti samo na jednoj liniji, kao kod običnog oscilatornog snimka već će se rasporediti po celej dužini filma. Time se na snimku dobiju zakrivljene linije.

Da bi snimili multz slojnu liniju oko neke ose, potrebno je simetrično, levo i desno, postaviti sastitne prstenove tako da se u njihovem razmaku vidi kristal a da je razmak teliki da ne dozvoljava prolazak refleksima koji ne pripadaju multoj slojnoj liniji. Zatim treba napraviti probni snimak (posebno za više slojne linije) da bi se videlo da li tадке sa izabrane slojne linije padaju na sredinu izdvojene trake na filmu. To je oscilacioni snimak same što se postave prstenovi. Kad je isdvajanje uspešno, putna se Weissenbergom time što se i kamera kreće dok kristal retira.

Ako snimamo multzalejnu liniju oko b - ose dobijemo na Weissenbergovem snisku samo reflekses od onih ravnji koje su paralelne b - osi, odnosno od ravni sa indeksima (h0l). Na snisku se dobiju i refleksi koji leže duž dveju pravih linija, a potiču od ravnji koje su paralelne jedu i nekoj drugoj osi kristala, sas b - osi. Ako su paralelne jedu i a - osi, imaju indekse (00l) a ako su paralelni c - osi (h00).

Ovo se objašnjava time, da svi ti refleksi nastaju od zone reflektujućih ravnji koje se uskcesivno menjaju u pogodnim položajima na pozitivnu interferenciju. Ako je vreme između takvih položaja (t), pomak reflektovanog snopa (x) u pravcu kretanja kamere je:

$$x = v \cdot t$$

gde je v brzina liniernog kretanja kamere, normalno na x - slike. Reflektovani x - sruk ima i poseranje normalno na pravac kretanja kamere zbog oscilacije kristala ugaonom brzinom w i to, ukoliko je R poluprečnik kamere, imasit:

$$y = w \cdot R \cdot t$$

Iz ovih parametarskih jednačina se dobije:

$$y = w \cdot R / v = \text{const} \cdot x$$

a to je za $v = \text{const}$, prava na kojoj se nalaze svi refleksi tipa (h00), (0k0) ili (00l). Na jednom snisku se javljaju samo dva od tri tipa refleksija. Na Weissenbergovem snisku se te prave linije javljaju ponovo posle 180° . Posto je rastojanje tačaka prave linije od sredine filma proporcionalno recipročnoj vrednosti perioda, na Weissenbergovem snisku će se i uslovati da su dve recipročne periode i to one oko kojih kristal ne osciluje. Vrednosti tih perioda se i određuju sa Weissenbergovih snimaka ukoliko se zna kristalografski sistem komu pripada kristal.

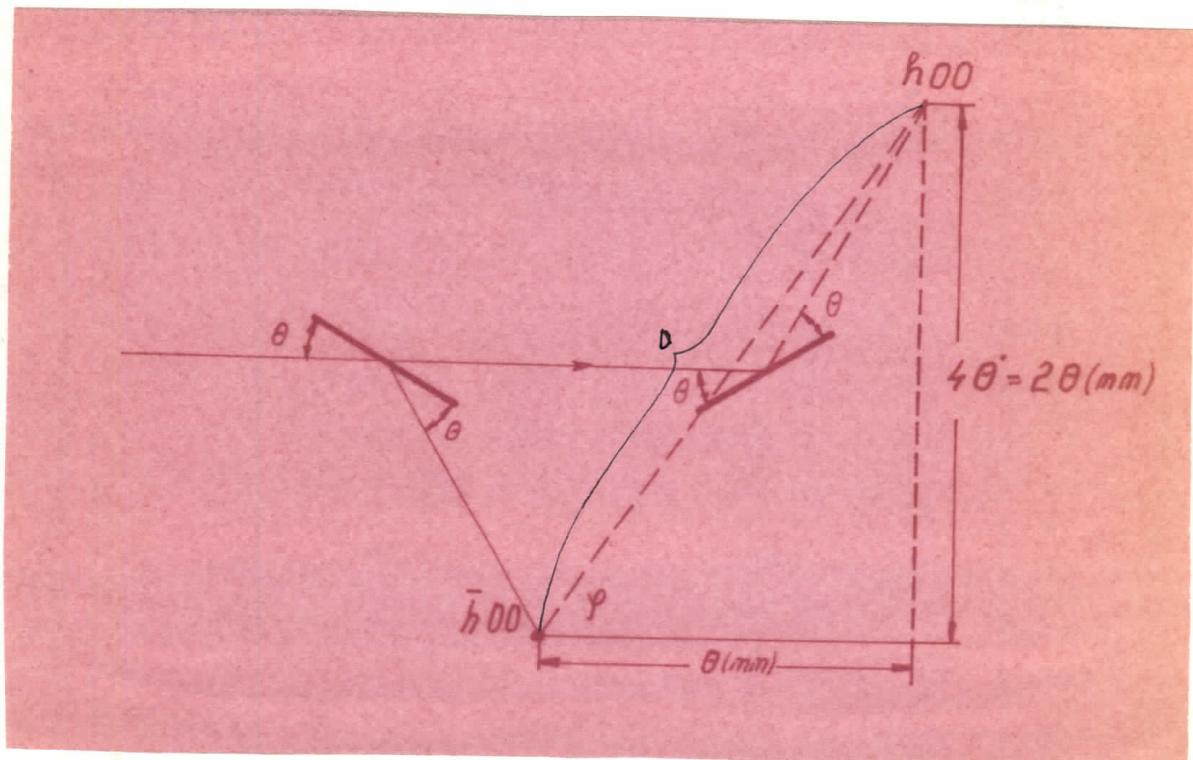
Kvadratna forma daje vesu:

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$$

gde su: h, k, l poznati Millerovi indeksi isabranog refleksa;
 a, b, c vrednosti perioda kristala;
 α, β, γ uglovi između kristalografskih osa.

Pento refleksi koji leže na pravim linijama na snisku muite slojne imaju dva indeksa jednaku nuli, imaju i znatno uprostenu kvadratnu formu, što će omogućiti određivanje perioda uz poznavanje uglova α, β, γ

Za to se biraju mrlje na donjoj i gornjoj polovini filma koje su ekvivalentne tj. imaju iste indekse. One su međusobno "smanjene" sa ugao φ čija se vrednost može odrediti sa slike br. 15.



Sl. br. 15.

Standardna Weissenbrgova kamera ima prečnik

$2R_{ef} = 57,2958\text{mm}$ a konstruisana je tako da se horizontalno pomera za 1mm dok se kristal obrne za dva stepena. Obim kamere je takav da jednom milimetru odgovara ugao od dva stepena. Pento je za pojavljivanje ekvivalentnog refleksa potrebno da se kristal obrne za 20° kamera će se pomeriti sa 0mm. Ugao između ekvivalentnih refleksa je $40^\circ = 20\text{mm}$ pa je ugao φ dat kao:

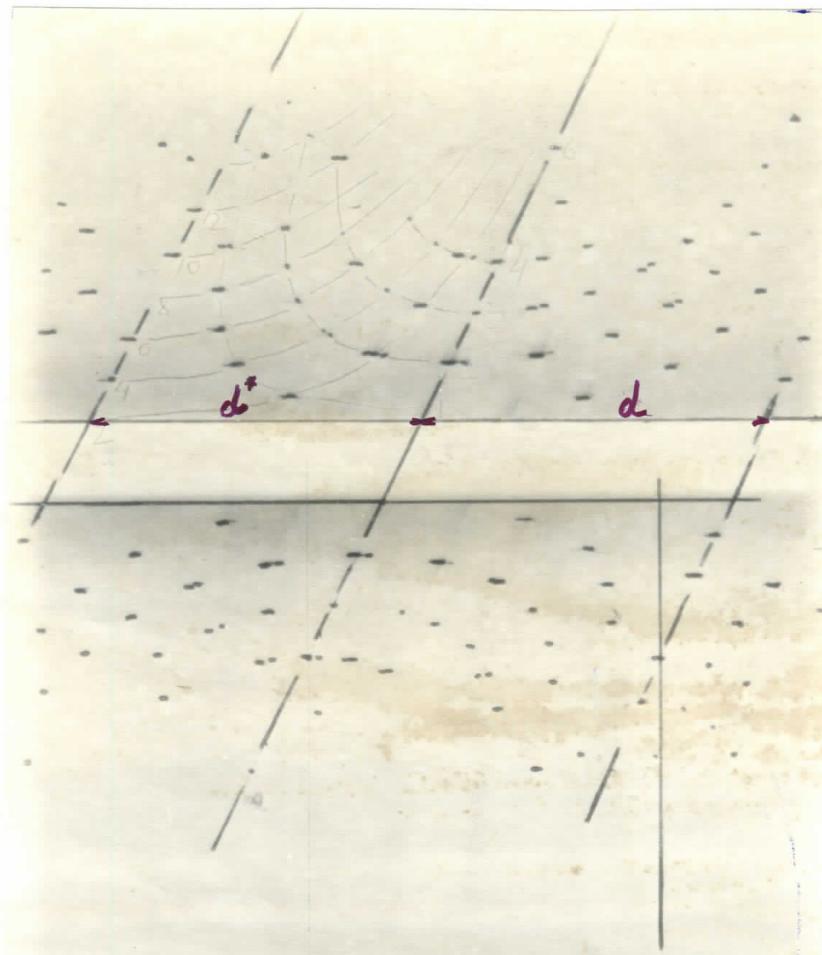
$$\varphi = \arctan \frac{20}{2} = \arctan 2 \quad \varphi = 63^\circ 26'$$

Jed se sa slike br. 15. vidi da je :

$$20 = D \sin \varphi \rightarrow D = \frac{20}{2} \sin \varphi \quad D = \frac{20}{2} \cdot 0,89441$$

Izraz za Braggov ugao refleksije izabrane refleksije treba još da sadrži i korekcijski faktor koji će obuhvatiti odstupanje tačnog poluprečnika dobijenog sađarenjem kamere od predviđjene fabričke vrednosti pa je konačno:

$$\theta = \frac{D}{2} \cdot 0,89441 \cdot \frac{57,2958}{R_{izm}}$$



S. br. 16.

ODREĐIVANJE KRISTALOGRAFSKOG SISTEMA

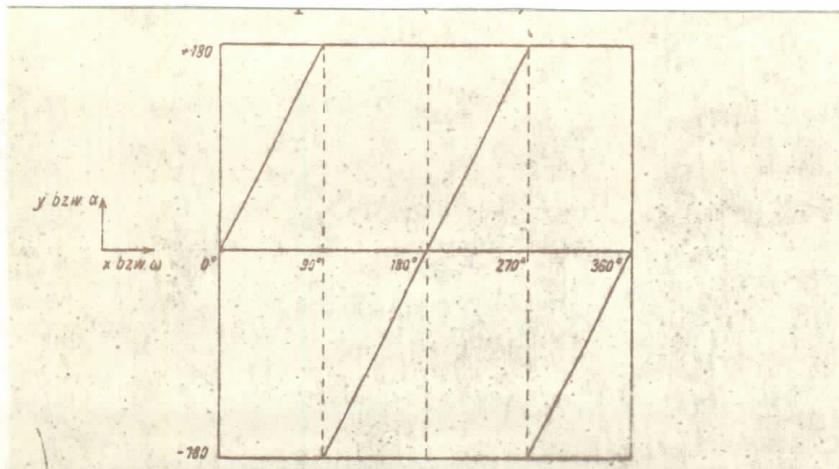
U zavisnosti od odnosa parametara elementarne celije i uglova koje one međusobno zaklapaju sve kristale možemo svrstati u sledećih sedam sistema:

KRISTALOGRAFSKI S.	a, b, c	α, β, γ
TESERALNI	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONALNI	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ORTOROMBIČNI	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
MONOKLINIČNI	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
TRIKLINIČNI	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
HEKSAGONALNI	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
TRIGONALNI	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ < 120^\circ$

Za određivanje kristalografskog sistema koriste se Weissenbergovi snimci i to su dovoljna dva snimka dveju nultih slojnih linija. Uporedjivanjem snimka sa standardnom Weissenbergovom mrežom mogu se odrediti uglovi između one i da li su i koje one međusobno jednake, u zavisnosti od toga da li su rastojanja između odgovarajućih tačaka na dvema osama ista ili ne. Ta rastojanja između tačaka su proporcionalna recipročnim vrednostima perioda ali pri određivanju međusobnih odnosa to nije značajno.

Kristal N - chlore acetanilide ima sve recipročne ose, pa i kristalografske ose različite; dva ugla su od 90° a treći je različit od 90° . Iz tablice za kristalografske sisteme zaključujemo da ovaj kristal pripada monoklinskom sistemu a ugao različit od 90° se naziva monokliniski ugao. Za monokliniski ugao se po konvenciji uzima da je vedi od 90° i pri tome su a i c ose pozitivne. Ugao na Weissenbergovom snimku se određuje

merenjem raznaka kome odgovara posak od 180° i raznaka kome odgovara posak od β° (monokliniski ugao) pri čemu je prvo rastojanje, rastojanje na filmu od jedne iste ose koja se pojavljuje na različitim mestima a drugo rastojanje je ono koje je duže između dve ose koje grade monokliniski ugao:



$$\beta : 180^\circ = d : \beta$$

$$\beta = 180 \cdot \frac{d}{\beta}$$

Sl. br. 17.

Sa snimka broj 16. dobili smo sledeće vrednosti:

$D(\text{mm})$	$d(\text{mm})$	β°	$d^*(\text{mm})$	β^*	$\beta = 180^\circ - \beta^*$
89,2	45,5	91,800	43,7	88,180	91,820
90,9	46,3	91,674	44,6	88,308	91,692

$$\bar{\beta} = 91,75^\circ = 91^\circ 45'$$

Da bi koristili Whissenbergove snimke za određivanje periode kristala potrebno je pošnavanje kristalografskog sistema. Za monokliniski sistem je data kvadratna forma i nrasom:

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{h^2}{\sin^2 \beta \cdot a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta^*}{a \cdot c \cdot \sin^2 \beta}}$$

Sa snimka oke c - ose se mogu odrediti druge dve periode. Na celom snimku nulte slojne je indeks $l = 0$ a na sanoj a^* - ose je i indeks $h = 0$ pa je:

$$\text{a za } a\text{-osu je: } \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{k^2}{b^2} \rightarrow b = \frac{k \lambda}{2 \sin \theta}$$

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{l^2}{a^2 \sin^2 \beta} \rightarrow a = \frac{h \lambda}{2 \sin \theta \sin \beta}$$

**OBRADJIVANJE BROJA MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI
NA OSNOVU GUSTINE KRISTALA**

Provera hemijske formule jedinjenja preko merene i računate gustine je jedan od uspešnih načina za proveru polasnih i određenih podataka.

Za određivanje gustine kristala smo koristili metodu lebdenja. Zbog relativno velike gustine kristala je prilično ograničen izbor tečnosti. Uspeli smo da dobijemo rastvor Neder-va takve koncentracije da u njemu neć kristal lebdi. Za određivanje gustine tog rastvora smo koristili piknometarsku metodu i dobili sledeće rezultate:

$$\begin{aligned} \text{kapaciteta piknometra} &= 1,07 \text{ ml} \\ \text{težina praznog piknometra} &= 4394 \text{ mg} \\ \text{težina punog piknometra} &= 5830 \text{ mg} \\ \text{razlika težina} &---- n = 1436 \text{ mg} \end{aligned}$$

Na osnovu ovih vrednosti za gustinu rastvora a time i kristala $C_8H_8NOC_1$ smo dobili:

$$\rho_{mer} = \frac{n}{V} = \frac{1,436}{1,070} = 1,34 \text{ gr/cm}^3$$

Za određivanje broja molekula u elementarnej ćeliji potrebna je molekulská težina, odnosne brute formula jedinjenja koje je i-skristalisalo. Koristeći vrednosti za atomске težine pojedinih elemenata možemo izračunati molekulsku težinu N - chlora acetanilide:

$$SA_O = S \cdot 12,01 = 96,08$$

$$SA_H = S \cdot 1,00785 = 8,062$$

$$LA_{Cl} = 35,457$$

$$LA_N = 14,008$$

$$LA_O = 16$$

$$N = 169,607$$

Ako je gustina kristala ρ a zapremina elementarne celije u kojoj se nalazi n molekula V , tada može jedan granac napisati kao:

$$M = \frac{\rho \cdot V \cdot 10^{-24}}{Z \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}} [gr]$$

$$\text{Im ove jednačine je: } Z = \frac{\rho \cdot V}{M \cdot 1,66}$$

Znači možemo lako naći broj molekula u elementarnoj celiji ukoliko odredimo gustinu kristala i zapreminu elementarne celije.

Za kristal $C_8H_8NO_2$ smo dobili sledeće vrednosti:

$$\begin{aligned} a &= 7,15 \text{ \AA} & \alpha &= 90^\circ \\ b &= 6,85 \text{ \AA} & \beta &= 91^\circ 45' \\ c &= 17,60 \text{ \AA} & \gamma &= 90^\circ \end{aligned} \quad Z = \frac{\rho \cdot a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta}{M \cdot 1,66} = 4,107 \approx 4$$

Znači da se u svakoj elementarnoj celiji nalazi po četiri molekula. Mi smo taj broj dobili kao najbliži celi broj pa ako pomoću njega ponovo isračunamo gustinu, dobijemo takozvanu "rendgensku gustinu" koja bi odgovarala stvarnoj ukoliko bi kristal bio potpuno savršen. Za naš kristal je to:

$$\rho_R = \frac{M \cdot Z \cdot 1,66}{V} = 1,3068 \approx 1,31 \left[\frac{gr}{sm^3} \right] \quad V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$$

Značaj broja molekula po elementarnej celiji je u određivanju prostorne grupe, potvrđi tačnosti pridruživanja indeksa tačkama, tj. da li je dobivena prava vrednost za periodu ili neki multiplitet prave vrednosti.

ZAKONI POGAĆENJA

Difrakciju na kristalnoj rešetki možemo posmatrati kao da se difrakcija vrši na svakoj podrešetki, koje čine razni atoni smješteni u istim čvorovima, kristala a da rezultujući talas nastaje interferencijem tih na podrešetkama difraktovanih. Intensitet zraka koji izaziva sačinjenje na filmu je svezan sa amplitudama rezultujućih talasa:

$$I = K |P|^2$$

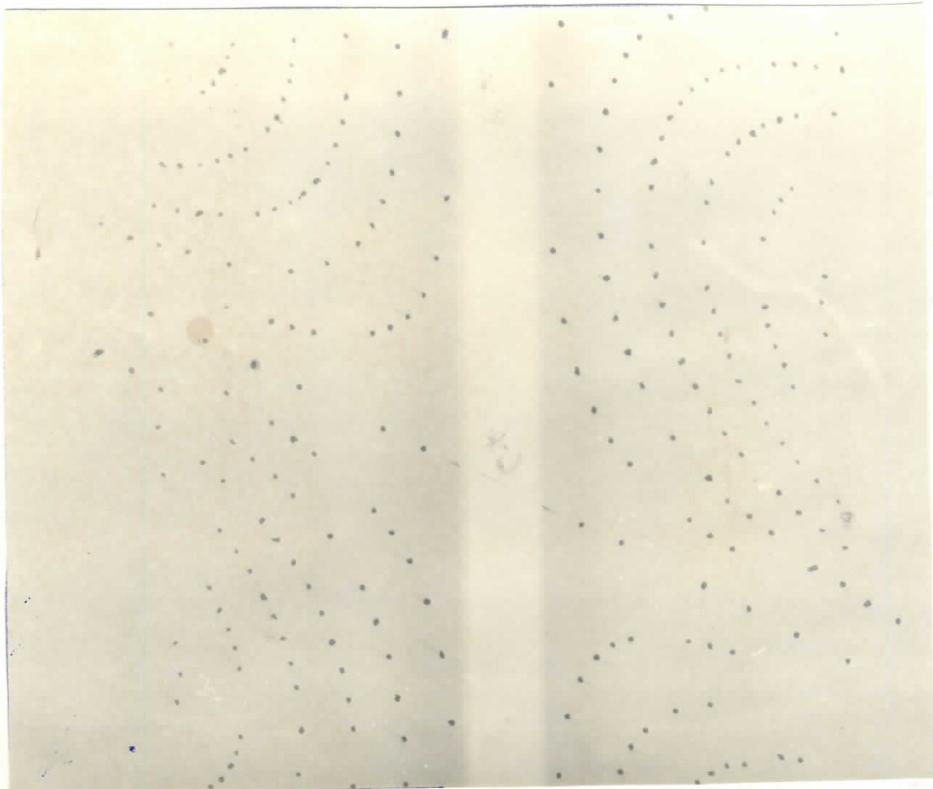
P je struktorna amplituda i karakteristična je za svaku kombinaciju indeksa (hkl) i data je izrazom:

$$|F(hkl)| = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^n f_{0j} \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^n f_{0j} \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2}$$

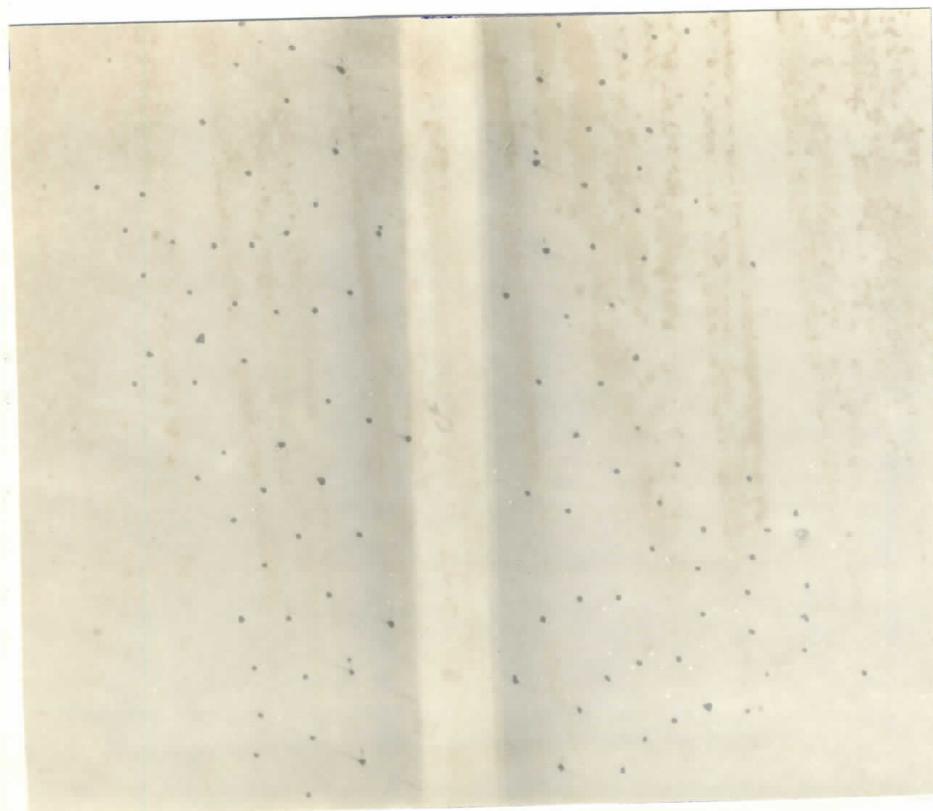
gde je f_{0j} atomski faktor rasejanja koji zavisi od vrste atoma i pravca difraktovanog zraka i uvek je različit od nule.

x_j , y_j i z_j su kordinate atoma koji pripadaju istoj ravni sa indeksima (hkl). Iz formule se vidi da intensitet refleksa zavisi od rasporeda atoma. Za određeni raspored će pojedini refleksi biti intenzivniji, za drugi slabiji ili će se neki potpuno ugasiti. Zakonitosti u pogodenju refleksa su odraz simetrije kristala.

Još 1890 godine su E. A. Pjodorev i A. Semflis odredili 230 prostornih grupa u koje se mogu svrstati svi kristali prema elementima simetrije. Za tačno određivanje prostorne grupe kojoj pripada dati kristal koristimo zakone pogodenja do kojih dolazimo indiciranjem, određivanjem indeksa pojedinih refleksa, Weissenbergovih snimaka. Zakoni pogodenja koji odgovaraju svim prostornim grupama, određeni su i dati u International tables for x - ray crystallography (Vol 1). Za određivanje prostorne grupe potrebno je snimiti četiri Weissenbergova snimka i te multz i prvu slojnu liniju oke barem dve kristalografske ose. Od ovog pravila se odstupa kod viših simetrija gde je gorenje refleksa četče pa se pristupa snimanju oke druge ili treće slojne linije.



Sl. br. 18.



Sl. br. 19.



Sl. br. 20.

Za izdvajanje prve slojne linije treba iškretnuti kamenu i na određenu vrednost pomeriti prsteneve. Inklinacioni ugao μ za koji se iškreće kamera određuje se iz obrazca:

$$\sin \mu = \frac{\lambda}{2p}$$

gde je p - perioda eko koje se snima.

ukoliko se postavlja druga slojna onda se ona tretira za prvu tj. umesto p stavlja se $p/2$ ili ako se izdvaja n -ta slojna, umesto p stavlja se (p/n) .

Pomeranje prsteneva, oba na istu stranu, u odnosu na položaj za snimanje nulte slojne, isračunava se iz relacije:

$$\Delta x = 23,7 \cdot \operatorname{tg} \mu$$

Za izdvajanje prve slojne linije oko b - ose smo dobili sledeće vrednosti za inklinacioni ugao i za Δx :

$$b = 6,85 \text{ \AA} \quad \sin \mu = \frac{\lambda}{2b} = \frac{1,542}{13,7} = 0,11288433 \quad \operatorname{tg} \mu = 0,1135427$$

$$\mu = 6^\circ 30' \quad \Delta x = 23,7 \cdot \operatorname{tg} \mu = 2,6899 \text{ [mm]}$$

Dok su sa a - ose dobivene sledeće vrednosti:

$$a = 7,15 \text{ \AA} \quad \sin \mu = \frac{\lambda}{2a} = 0,1082865$$

$$\mu = 6^\circ 13' \quad \Delta x = 23,7 \operatorname{tg} \mu = 0,10893 \cdot 23,7 = 2,6 \text{ [mm]}$$

Kristal N-chlora acetanilide pripada nonoklinskoj singoniji sa koju su u internacionalnim tablicama dati zakoni pogorenja za refleksse sledećih tipova: hkl, h0l, 0k0 ukolike je prioritetna b-osa kao osa normalna na ravan (a, c).

Sa snimka malte slojne linije, slika br. 19., oko b-ose smo dobili sledeće zakonitesti za refleksse h00, 00l i h0l:

<u>h00</u>	100	200	300	400	500.....	./.
<u>00l</u>	002	004	006	008	0010	(l = 2n)

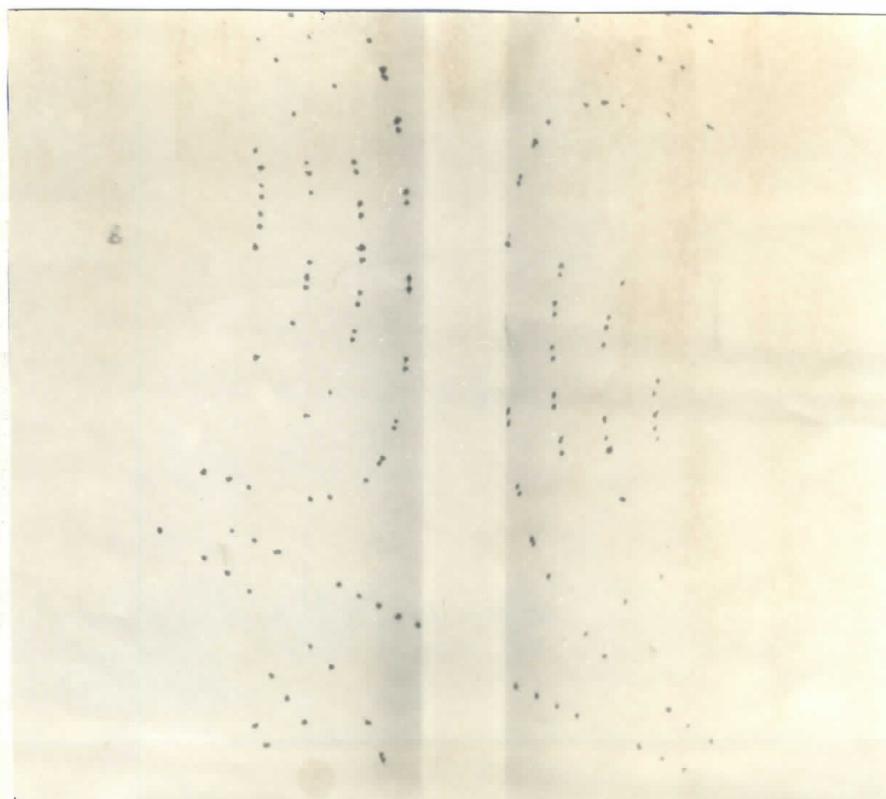
Uočava se pojava refleksa samo za parne vrednosti indeksa l.

<u>h0l</u>	102	104	106	108	
	202	204	206	208	(l = 2n)
	302	304	306	308	

Javlja se arljje na filmu samo ukolike i ima parnu vrednost.



Sl. br. 21.



Sl. br. 22.

Sa snimka prve slojne linije, slika br. 22., eko b - one dobijene:

011

012	013	014	015.....	./.
-----	-----	-----	----------	-----

h10

110	210	410	510.....	./.
-----	-----	-----	----------	-----

h11

111	112	113	114	116	
211	212	214	215	216.....	./.
311	312	313	314	315	

Na osnovu ovog snimka ne uočavamo nikakve zakonitosti za indeks h,k,l.

Sa snimka nulte slojne linije, slika br. 20., eko c - one imane:

h00

100	200	300	400/.
-----	-----	-----	-----------	-----

0k0

020	040	060	080	(k = 2n)
-----	-----	-----	-----------	----------

hk0

110	120	130	
210	230	250/.
320	330	340	

Sa snimka nulte slojne, slika br. 18. nizmitx eko a - one sledi:

0k0

020	040	060	080.....	(k = 2n)
-----	-----	-----	----------	----------

001

002	004	006	008	(l = 2n)
-----	-----	-----	-----------	----------

0kl

011	012	013	014	015	
021	022	023	024	025/.
031	032	033	034	035	

За snimku prve slojne, slika br. 21, eko a - one sledi:

110

110 120 130

302

$$104 \quad 106 \quad 108 \quad 1010 \quad \dots \dots \dots \quad (1 + 2n)$$

1103

111 121 131 141

112 122 132 142

113 **123** **133** **143** **153** **163** **173**

124 **124** **134** **144** ~~154~~

11

Znači sa Weissenbergovih snimaka, datih na slici
br. 18, 19, 20, 21, 22. zaključujemo da za hkl nema zakonitosti
pegalašja, tj. javlja u se arljje šije hkl može biti bilo koje
a ta šinjenica nam goveri da je reletka tipa P (primitivna).

Za refleksne tipove OkO usćavano sistematsko gašenje svih refleksija na svako neparne k-ste znači da imamo duž b - osu helikoidalnu osu drugog reda (2.).

Ustanovljeno je i sistematsko gađenje svih refleksija tipa h0l za svako neparno l što znači da postoji klijenačka ravan simetrije normalna na b - osu a klijanje je paralelno c - osi.

Na osnovu ovih zakonitosti jednoznačno je određena centreesimetrična prostorna grupa P_{2_1}/c .

Da su ove zakonitosti sainte takve možene da preverimo na osnovu izresa sa strukturnu amplitudu koji se može napisati i u vidu:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_{0j}(hkl) \cdot e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)} = f \cdot S$$

10

$$S = \sum_{j=1}^n e^{2\pi i(hx_j + ky_j + Lz_j)}$$

Za refleksne OkO smo dobili da je $k = 2n$ pa za $k = 2n + 1$ očekujemo da će se javiti pogatenja i za to se dobije:

Kordinata atoma datog kristala su

$$(x, y, z), \quad (-x, -y, -z), \quad (-x, 1/2 + y, 1/2 - z), \quad (x, 1/2 - y, 1/2 + z)$$

$$S = e^{2\pi i(hx + ky + lz)} + e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} + \\ + e^{2\pi i(-hx + \frac{1}{2}k + ky + \frac{1}{2}l - lz)} + e^{2\pi i(hx + \frac{1}{2}k - ky + \frac{1}{2}l + lz)}$$

Za $k = 2n + 1$, $h = 0$, $l = 0$ se dobije:

$$S = e^{2\pi i ky} + e^{-2\pi i ky} + e^{2\pi i(ky - \frac{1}{2}k)} + e^{2\pi i(\frac{1}{2}k - ky)} = 0$$

Za refleksije tipa $h0l$ ustanovili smo pogađenje za $l = 2n + 1$ a dobije se:

$$S = e^{2\pi i(hx + lz)} + e^{-2\pi i(hx + lz)} + \\ + e^{2\pi i(-hx + \frac{1}{2}l - lz)} + e^{2\pi i(hx + \frac{1}{2}l - lz)} = 0$$

Poste je atomski faktor rasejanja uvek različit od nule pogađenje refleksa je ukoliko je $S = 0$ što smo mi i dobili. Znači da su učene zakonitosti tačne, odnosno refleksi se javljaju samo za parne vrednosti l i k .

Kristal H - chloro acetanilide je ispitivan i difraktnometričkom metodom. Na difraktometru SYNTEX P₂ dobili smo sledeće vrednosti za parametre elementarne celije:

$$a = (7,0913 \pm 0,002) \text{\AA}$$

$$b = (6,837 \pm 0,002) \text{\AA}$$

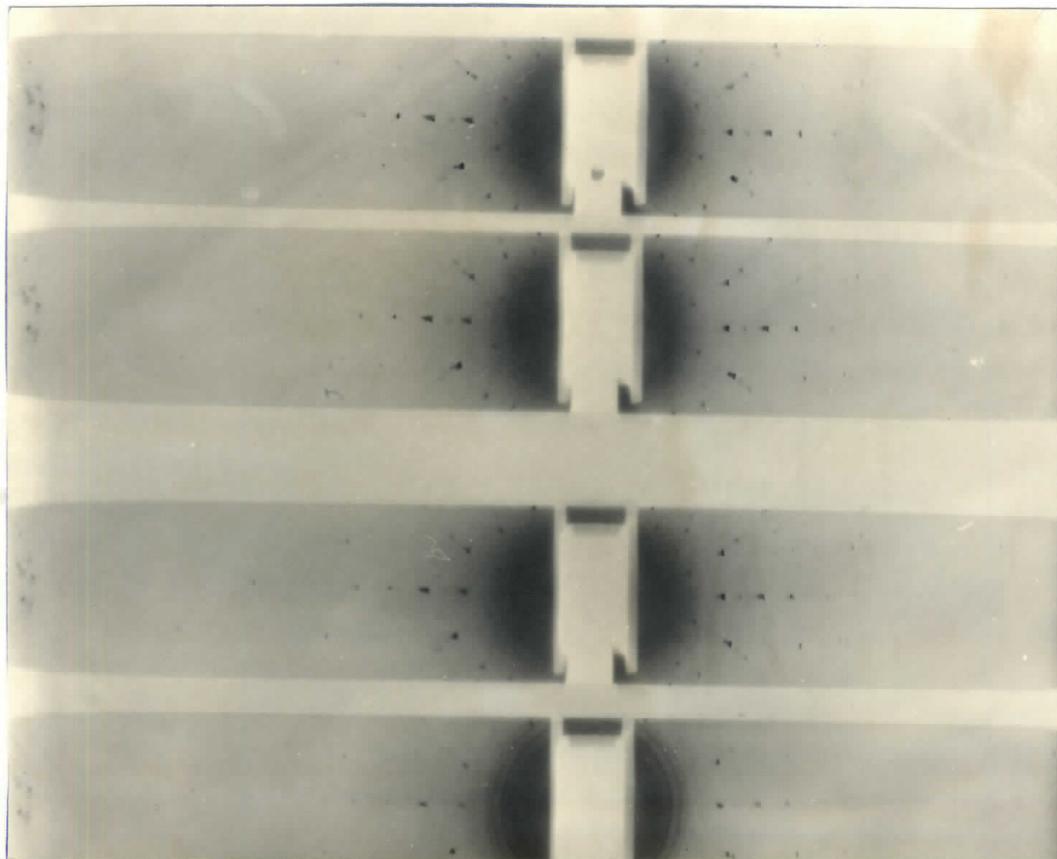
$$c = (17,311 \pm 0,003) \text{\AA}$$

$$\beta = (91,59 \pm 0,02)^\circ \text{ je vrednost monokliniskog ugla.}$$

Time su potvrđeni rezultati koje smo dobili na osnovu rotacionih i Weissenbergovih snimaka.

NEPOSTOJANOST KRISTALA

U toku rada smo uočili da je kristal C_8H_8NOCl nepostojan na dejstvo elektromagnetskih talasa. Kasnije se posle dužeg vremena i pod dejstvom vidljive svetlosti ali pod dejstvom rendgenskog zračenja je to raspadanje snatno uhrzano. Posle 20 - 30 časova ozračavanja, kristali se raspadaju u praskastu supstanbu bele boje. Da bi prikazali proces promene strukture datog kristala, snimili smo seriju laueograma jednog uzorka, slika br. 23. pri čemu je između svakog snimka nonekristal ozrađivan po u jedan čas a između snimka a) i d) jedanaest časova.

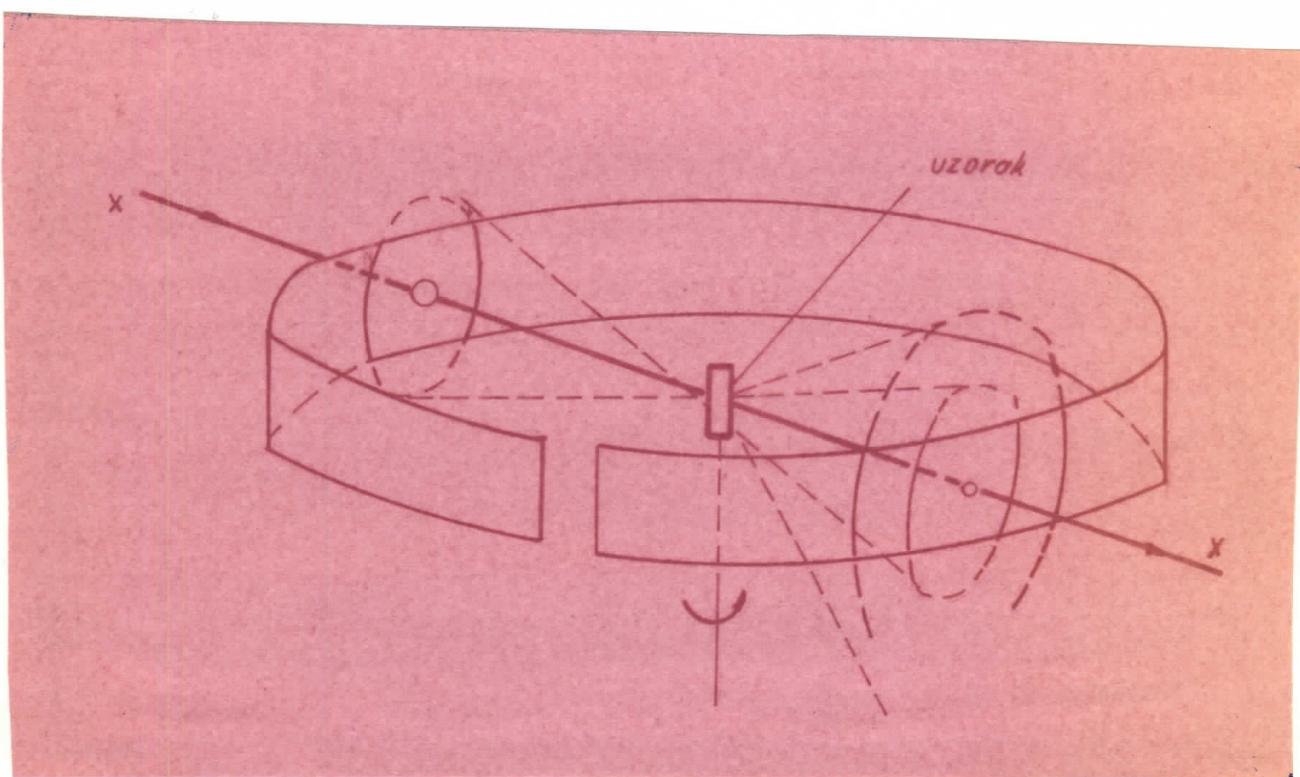


Sl. br. 23.

Promenu strukture kristala smo pozmatrali i pomoću difrakcije na kristalnom prahu. Uzorak praha smo pripremili tako što smo prve dobijeni kristal survili u shatnom terioniku (avazu).

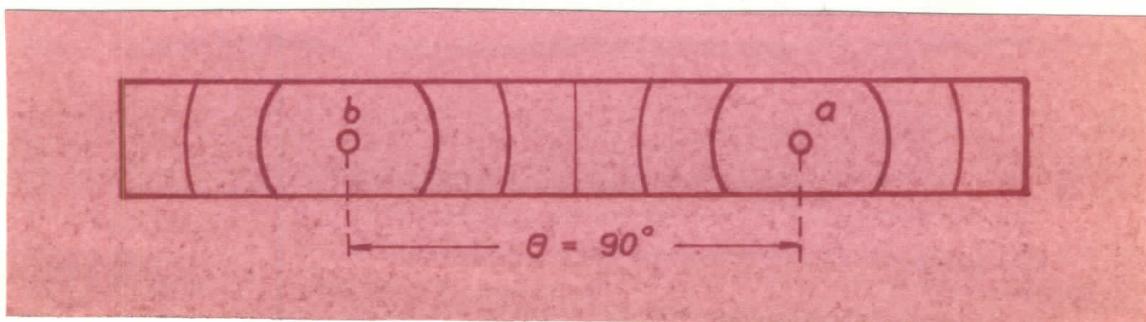
Prah se stavlja u staklenu kapilaru gde se zrna ravnomerno rasporedjuju i statistički orijentisu. Ukoliko na takav preparat padne snop kolinisanog monohromatskog x - zračenja, veliki broj zrna će zadovoljiti Braggov uslov difrakcije i dobije se pozitivna interferencija po calem konusu.

Danas se najviše koristi Debye - Scherer -ova metoda za snimanje praha. Kod nje se kapilarna cevčica sa uzorkom praha nalazi u centru metalnog cilindra unutar koga se nalazi film. Da bi obezbedili da će sve orijentacije kristaliga biti ravnomerno zastupljene uzorak se okreće oko ose koja je istovremeno i ose cilindra.



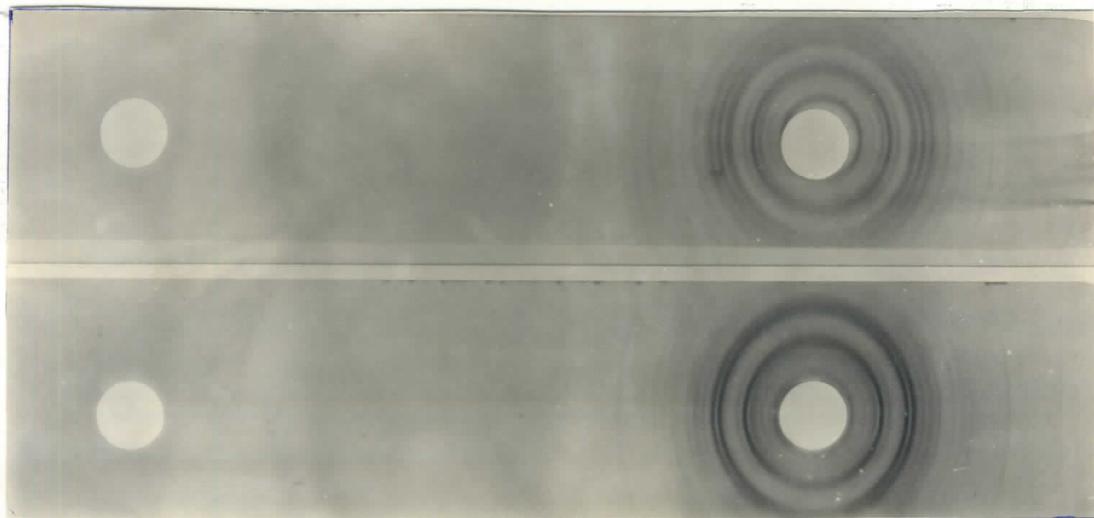
Sl. br. 24.

Slike koju dobijemo predstavljaju predor konusa difrakcije kroz cilindar. Kada film razvijemo u ravan dobijemo sliku br. 25.



Sl. br. 25.

Takav snimak se naziva Debeye-Schererev dijagram. Na slici broj 26. su debajgrami neosraćene i osraćene, posle 48 časova eksponiranja, supstance a na slici br. 27. su njihovi fotometrijski snimci.



Sl. br. 26.

Na slici broj 28. je serija snimaka praha kristala N-chlora acetanilide dobijena na Weissenbergovoj kamери. Svaka eksponisija je od 90 minuta a između svakog snimka je uzerak osraćavan po 8 časova.

Medjuravansko rastojanje d - možemo odrediti na osnovu Braggeve jednačine za difrakciju x - zraka:

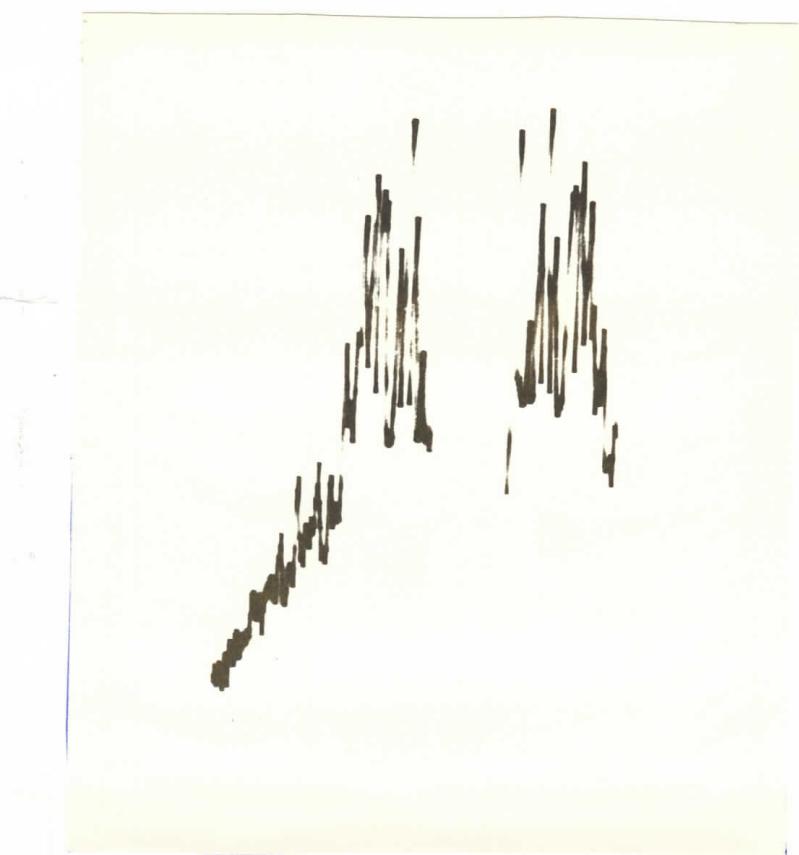
$$2d \sin \theta = \lambda$$

Svakom ugлу θ sa koji smo dobili "refleks" odgovara jedno odredjeno medjuravansko rastojanje d date izrazom:

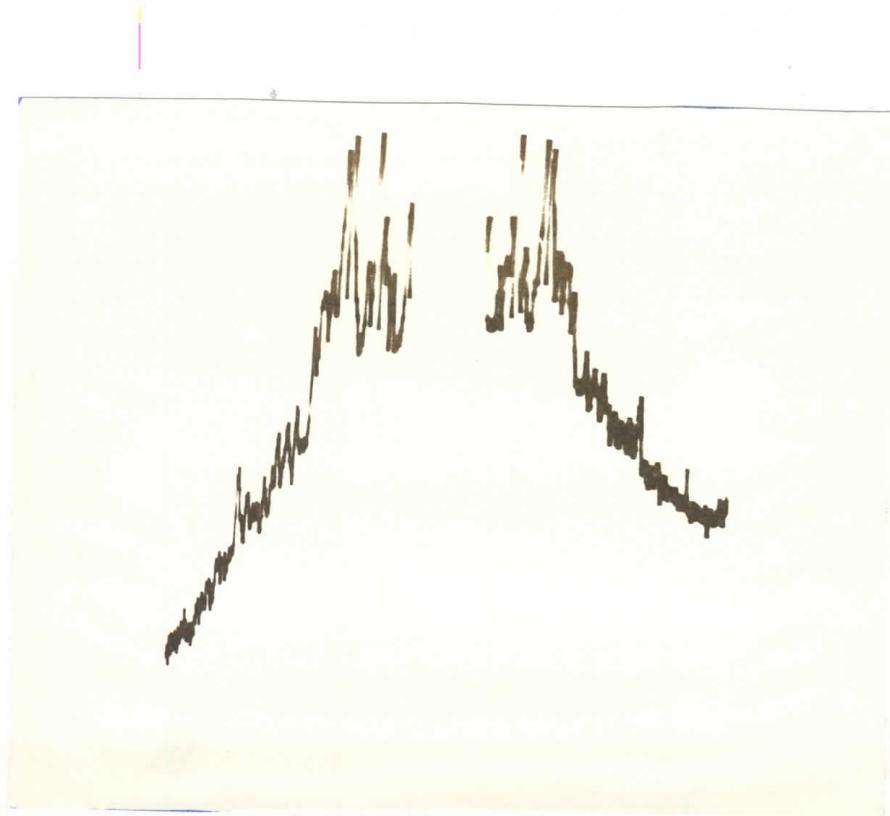
$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Na osnovu ove jednačine možemo odrediti odgovarajuće vrednosti za d ukoliko poznajemo talasnu dužinu λ monokromatskog zračenja i imamo određen ugao θ .

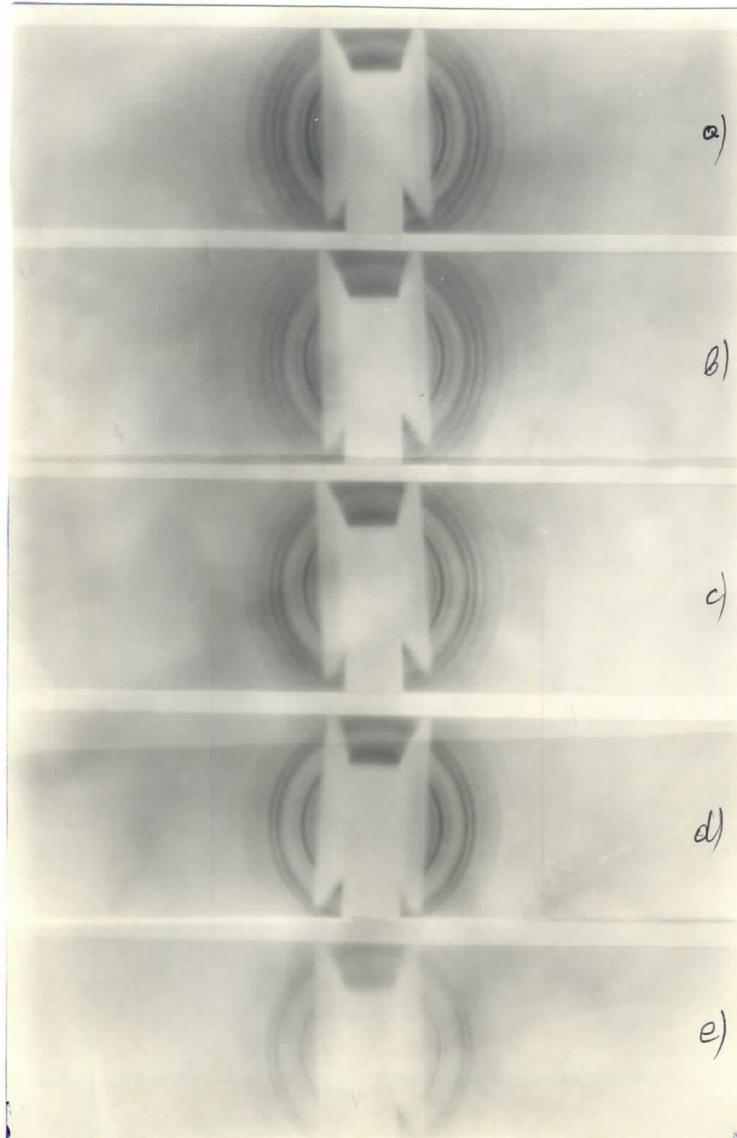
Str..... 34.



Sl. br. 27a.

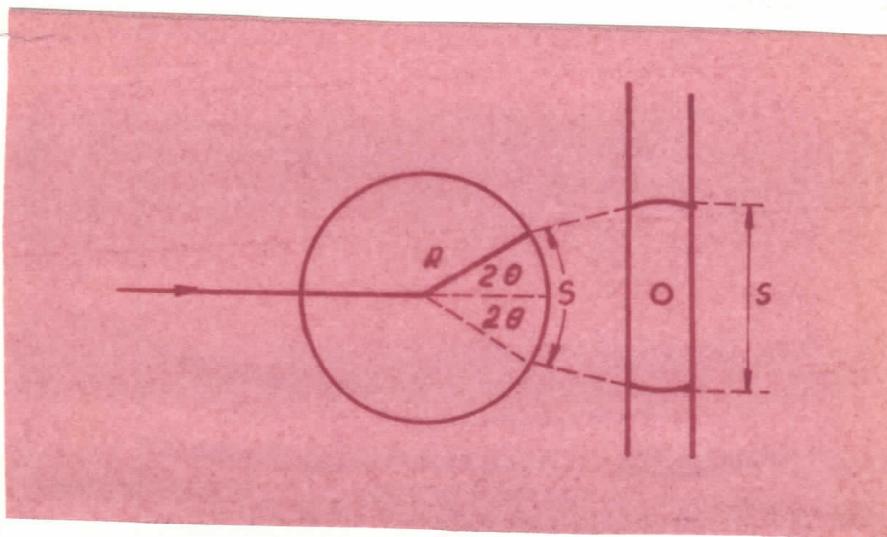


Sl. br. 27b.



Sl. Nr. 28.

Vrednosti za ugao θ smo dobili na osnovu slike broj 28. i to za snimak a) i e). Rastojanje S između linija na snimku određujemo u (mm) pomoći preciznog mernjusa pri čemu film leži paralelno sa osom lenjira.



Sl. br. 29.

$$2R\pi : S = 360 : 40 \quad \alpha = \frac{S}{4} \frac{360}{2R\pi}$$

Nerenjen rastojanja S i određivanjem ugla α , tj. sin α odredili smo i vrednosti za nedjuravansko rastojanje d date u tablici:

Neograßen kristal:

$d(\text{nm})$	θ°	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$
1,63	4,075	0,07091	10,8718
1,79	4,475	0,077879	9,8999
2,02	5,050	0,08802	8,7588
2,46	6,150	0,10713	7,1967
2,70	6,750	0,11753	6,5596
2,93	7,325	0,12735	6,0540
3,07	7,675	0,13340	5,7791
3,23	8,075	0,14032	5,4943
3,37	8,425	0,14637	5,2674
3,70	9,250	0,16074	4,7964
3,99	9,975	0,17307	4,4547
4,52	11,300	0,19594	3,9347
4,70	11,750	0,20364	3,7860
4,95	12,325	0,21416	3,5999
5,23	13,072	0,22608	3,4102
5,48	13,700	0,23683	3,2553
5,67	14,175	0,24474	3,1502

Ostraßen kristal:

$d(\text{nm})$	θ°	$\sin \theta$	$d(\text{\AA})$
15,2	3,800	0,06627	11,6336
16,2	4,050	0,07062	10,9165
18,1	4,525	0,07874	9,7905
20,3	5,075	0,08831	8,7301
25,0	6,250	0,10886	7,0820
26,6	6,650	0,11580	6,6578
29,3	7,325	0,12735	6,0540
31,2	7,800	0,13571	5,6809
33,4	8,350	0,14521	5,3091
37,1	9,275	0,16102	4,7879
39,6	9,900	0,17192	4,4844
41,8	10,450	0,18138	4,2508
43,2	10,800	0,18738	4,1146
45,2	11,300	0,19594	3,9347
47,1	11,775	0,20392	3,7807
49,4	12,350	0,21388	3,6047
50,8	12,700	0,21985	3,5069

Z A K L J U Č A K

U toku ispitivanja kristala N-chloro acetanilide utvrdili smo da pripada monoklinskoj singoniji sa parametrima elementarne čelije:

$$a = 7,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 6,85 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$c = 17,60 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Monokliniski ugao ima vrednost: $\beta = 91,75^\circ$

Broj molekula u elementarnoj čeliji je četiri.

Vrednost eksperimentalne gustine je:

$$\rho_{\text{mer}} = 1,34 \text{ gr/cm}^3$$

Vrednost rendgenske gustine je:

$$\rho_R = 1,31 \text{ gr/cm}^3$$

Kristal pripada prostornoj grupi P_{2_1}/c .

Znači da p - chloro i N - chloro acetanilide nisu isostrukturni jer p-chlоро acetanilide pripada prostornoj grupi C_{2v}^9 .

Kristal N-chloro acetanilide je nepostojan i posle 20 - 30 časova obrađavanja rendgenskim zracima raspada se u praskastu supstanцу bele boje.

L I T E R A T U R A

- 1) Bokij - Parač - Kotić, Rentgenostrukturniј analiz
Moskva (1965.)
- 2) Dr. S. Čarić, Uvod u fiziku čvrstog stanja
Novi Sad (1969.)
- 3) B. J. Pinješ, Ljekovi po strukturnom analizu
Markov (1957.)
- 4) Dr. Rudolf Kohlhaas, Dr. Helmut Otte
Röntgen strukturanalyse von kristallen
Berlin (1955.)
- 5) M. G. B. Bokij, Kristallohimija
Moskva (1971.)
- 6) Č. Kitel, Uvod u fiziku čvrstog stanja
Beograd (1970.)
- 7) L. I. Mirkin, Spravočnik po rentgenostrukturnom
analisu polikristalov
Moskva (1961.)
- 8) Ralph W. G. Wyckoff, Crystal structures
(Volume 6)
- 9) International Tables for x-ray crystallography
(Volume 1)
- 10) Chemical abstracts, Formula index
(1967 - 1973.)

