

X-IŞINLARI KIRINIMIYLA TETRA-n-PROPİL-1,2-DİTİYOKSODİ- λ^5 -FOSFAN'IN KRİSTAL YAPISININ ARAŞTIRILMASI

Sedat AĞAN*, Zuhal PAYZE, Mehmet AKKURT, Ömer ERGİN*, Hüseyin SOYLU

Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, TR-38039 Kayseri
*Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Fen Bil.Eğ.Böl., 10100 Balıkesir

ÖZET

$C_{12}H_{28}P_2S_2$ Grignard tepkimesiyle elde edildi. Metanoldeki çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş buharlaştırılmasıyla kristalleştirildi, tek kristaller prizmatiktir. HgO'nun HCl çözeltisinde yüzdürme yöntemiyle kristalin yoğunluğu 1.135 g.cm^{-3} olarak ölçüldü. $CuK\alpha$ ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) radyasyonu ile çalışıldı. Buerger presesyon, salınım, Weissenberg filmlerinden birim hücre parametreleri ölçüldü ve kristalin monoklinik sistemde olduğu belirlendi. Sönüm koşullarından uzay grubu $P112_1/b$ olarak bulundu. Birim hücre parametrelerinden kristalin yoğunluğu 1.142 g.cm^{-3} ve birim hücredeki molekül sayısı 2 olarak hesaplandı.

Debye-Scherrer kamerasıyla toz fotoğrafı çekildi ve yansımalar indislendi. Toz fotoğraf verileri, en küçük kareler yöntemine göre yazılmış QUASI-NEWTON minimize edici bilgisayar programı kullanılarak, birim hücre parametrelerine ait hassaslaştırılmış değerler; $a=6.56\pm 0.08 \text{ \AA}$, $b=13.75\pm 0.05 \text{ \AA}$, $c=10.16\pm 0.02 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=106.60\pm 0.05^\circ$ olarak elde edildi.

THE STUDY OF CRYSTAL STRUCTURE OF TETRA-n-PROPYL-1,2-DITHIOOXODYL- λ^5 -PHOSPHAN BY X-RAY DIFFRACTION

SUMMARY

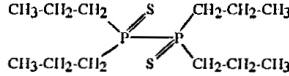
$C_{12}H_{28}P_2S_2$ has obtained by Grignard reaction method. It's crystalized by slow evaporation method in the methanol solution at room temperature the single crystals were prismatic. The crystal density was measured as 1.135 g.cm^{-3} by flotation in HgO and HCl mixture. $CuK\alpha$ radiation ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$) is used in the experiments. The crystal lattice parameters were calculated and crystal system was determined as monoclinic by using Buerger precession, oscillation and Weissenberg photographs. The space group was found $P112_1/b$ from systematic extinctions. According to this space group, density was calculated 1.142 g.cm^{-3} . So, there are two molecules per unit cell.

The powder photograph was taken by Debye-Scherrer camera and these reflections were indexed with the parameters which were determined from photographs above. By using the QUASI-NEWTON minimize computer program, the unit cell parameters were found as; $a=6.56\pm 0.08 \text{ \AA}$, $b=13.75\pm 0.05 \text{ \AA}$, $c=10.16\pm 0.02 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=106.60\pm 0.05^\circ$ by the least squares refined method.

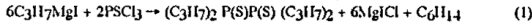
GİRİŞ

Bir maddenin fiziksel özellikleri kristal yapısı tayin edilmeden tam olarak anlaşılamaz. Elektronik sanayinde kullanılan kristallerin yapısının ortaya çıkarılması, polikristallerin özelliklerinin belirlenmesi, maddelerin steatlik ile faz değişiklikleri arasındaki ilişkilerin bulunması hep bu sayede olmuştur. Kristal geometrisinin belirlenmesi en hassas x-ışınlarıyla ortaya konulmaktadır.

Bu çalışmada, tetra-n-propil difosfin disülfür'ün kristal yapısı x-ışınları kırınım yöntemleriyle araştırılmıştır. Bu deneysel verilere dayanarak birim hücre parametreleri, kristal sistemi, uzay grubu, kristalin yoğunluğu ve birim hücredeki molekül sayısı, bulunmuştur. Bu maddenin şimdiye kadar x-ışınları deneysel kırınım teknikleriyle kristal yapısı çalışılmamıştır. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kurallarına göre adı, tetra-n-propil-1,2-ditiyoksodi- λ^5 -fosfan olan bileşiğin açık formülü:



şeklinde dir. Olağan dışı Grignard tepkimesiyle elde edildi. Tepkime 0 °C civarında susuz eter içinde yapıldı. Reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir :



Bileşiğin metanoldeki çözülmesinin yavaş buharlaştırılmasıyla, uygun büyüklükte kristal tanecekleri elde edildi.

Kristalin Fiziksel Özellikleri:Erime noktası 145 °C'tur. Aseton, etanol, benzen ve eterde çözünür; suda çözünmez. Havaya hassas bir madde değildir. Molekülle ilgili yapılan spektroskopik çalışmalardan I.R. ve Raman verilerine göre bazı önemli gerilim titreşimleri (dalga sayısı) şunlardır [1-8]:

P-P gerilim titreşimi	: 540 cm ⁻¹ (Raman)
Asimetrik P=S gerilim titreşimi	: 583 cm ⁻¹ (I.R.)
Simetrik P=S gerilim titreşimi	: 608 cm ⁻¹ (Raman)
P-C gerilim titreşimleri	: 701 cm ⁻¹ (Raman)
	704 cm ⁻¹ (I.R.)
	709 cm ⁻¹ (Raman)
	711 cm ⁻¹ (I.R.)

³¹P, katı N.M.R. verilerine dayanarak yarım bir molekülden oluşan asimetrik birim kuvvette düşündürmektedir [9]. Aynı kaynaklara göre bileşik, çözelti fazında trans-konformasyonunu korumaktadır.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR, VERİLER VE HESAPLAMALAR

BUERGER PRESESYON YÖNTEMİ

Enraf,Nonius Buerger presesyon kamerasında çalışıldı. 1500 W'lık Cu anodlu tüpü 45 kV-20 mA koşullarında çalıştırılıp, λ (CuKα)=1.54178 Å dalga boyunda x-ışınları elde edildi. Kristal numunesinden stereo mikroskopta düzgün bir tek kristal seçildi. Bu kristalin polarizasyon mikroskopta düzgünlüğü tekrar kontrol edilip, zank yardımıyla uzun bilyüme doğrultusunda ince bir cam çubuk ucuna yapııştırılarak kameranın gonyometre başlığına takılmıştır. Gonyometre yerine takılıp dürbünden kristal yüzleri kontrol edilerek dikey ve yatay doğrultuda düzgünlük ayarları yapıldı. Deneme filmleri çekilerek kristalin takıldığı doğrultunun x-ışınlarına dik olması hassas olarak sağlandı. Sonra kristal takıldığı eksen doğrultusunda 10°'lik aralıklarla döndürülerek x-ışınlarına dik olan ikinci eksen bulundu. Birinci eksen a*, ikincisi b* olarak adlandırıldı. c* eksenini ise kristal tekrar döndürülerek elde edildi.

0.Tabaka Filmlerinin Çekilmesi

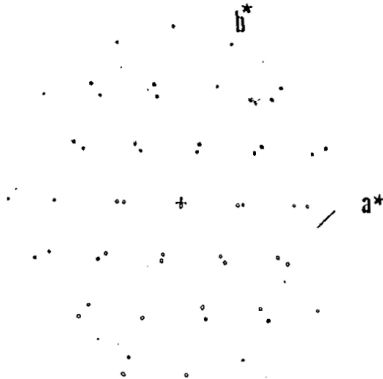
Eksenlerin adlandırılması yapıldıktan sonra tabaka filmlerinin çekiminde filmi ile kristal arasında duran ortası boş levhaya uygun yarıçapta tabaka seçicisi (screen) takılır (Şekil 1). Böylece sadece çekilecek tabakadaki yansımalar filme kaydedilmektedir. Film ile kristal arasındaki bu metal levhadan x-ışınları sadece ara bölmedeki süzgeçten geçmektedir. Kristal ile tabaka seçicisi arasındaki mesafe s ile gösterilir ve değeri:

$$s = r_s [\cot \cos^{-1} (\cos \mu \cdot nd^*)] \quad (2)$$

bağıntısıyla verilir. 0.tabaka için, n=0 olduğundan;

$$s = r_s \cot \mu \quad (3)$$

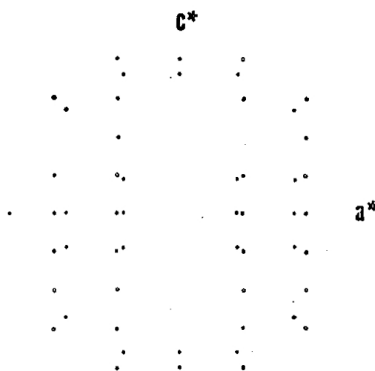
olur. $r_s=15$ mm (tabaka seçicisinin yarıçapı), presesyon açısı $\mu=20^\circ$ alınarak $s=41.2$ mm hesaplanmış ve 0. tabakalar çekilmiştir. s değeri 1/10 mm hassasiyette ayarlanabilmektedir. Kristal a eksenli boyunca takılı olduğundan, Şekil 1 ve Şekil 2'de görülen (hk0) ve (h0l) tabaka filmleri çekildi.



Şekil 1. (hk0) Buerger presesyon sınıfına tabaka filmi

0.Tabaka Filmlerinden Örgü Parametrelerinin Hesaplanması

Bu filmlerde Teraf-Nonius Delft mikrodensitometresiyle kırınım lekeleri arası uzaklıklar (1/100 mm hassasiyetle) ölçülmüş (hk0) filminden a* ters örgü eksenini doğrultusunda ölçülen uzaklıklardan bu parametreye ait standart sapmalı değer a*=14.830±0.010 nm olarak hesaplandı [8]. Yine aynı şekilde (hk0) tabaka filminden b* eksenini doğrultusunda yapılan ölçümlerden b*=7.053±0.003 nm bulundu. (h0l) filminden yapılan ölçmelerden c* eksenini doğrultusundaki ölçümlerden c*=9.109±0.011 nm elde edildi (Şekil 2).



Şekil 2. (hk0) Buerger presesyon sıfıncı tabaka filmi

Ayrıca karşıt örgü eksenleri arasındaki açılarda ölçülüp şu değerler elde edilmiştir: $\alpha^*=\beta^*=90^\circ$, $\gamma^*=(73.40\pm 0.05)^\circ$. Bu parametrelerden kristalin monoklinik yapıda olduğu anlaşılmaktadır. Monoklinik sistemde, Buerger presesyon yöntemi için örgü parametreleri cinsinden aşağıdaki bağıntılardan hesaplanır:

$$a = \frac{\lambda F}{a^* \sin(180-\gamma^*)}, \quad b = \frac{\lambda F}{b^* \sin(180-\gamma^*)}, \quad c = \frac{\lambda F}{c^*} \quad (4)$$

$$\alpha = \alpha^*, \quad \beta = \beta^*, \quad \gamma = 180^\circ - \gamma^* \quad (5)$$

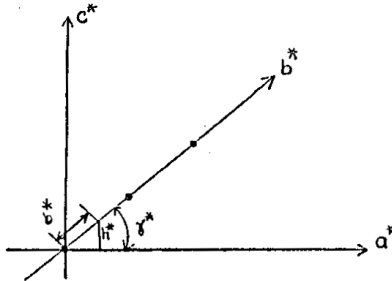
Hata hesapları,

$$\bar{\Delta a} = \frac{\lambda F}{a^*2 \sin \gamma} \bar{\Delta a}^* + \frac{\lambda F \cos \gamma}{a^* \sin^2 \gamma} \Delta \gamma, \bar{\Delta b} = \frac{\lambda F}{b^*2 \sin \gamma} \bar{\Delta b}^* + \frac{\lambda F \cos \gamma}{b^* \sin^2 \gamma} \Delta \gamma, \bar{\Delta c} = \frac{\lambda F}{c^*2} \Delta c^* \quad (6)$$

şeklinde dir. λ, F sabitleri tüm bağıntılar için aynı alınarak yukarıdaki $a^*, b^*, c^*, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*$ değerlerinden $a=6.509 \pm 0.013 \text{ \AA}$, $b=13.686 \pm 0.026 \text{ \AA}$, $c=10.156 \pm 0.012 \text{ \AA}$, $\gamma=106.60 \pm 0.05^\circ$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ değerleri elde edildi.

Ara Tabaka ve Üst Tabaka Filmlerinin Çekilmesi ve Uzay Grubunun Belirlenmesi

Bo hesaplamalardan üst tabakaların çekimine geçildi. İndislediğimiz (h0l) tabakası ile (h1l) tabakası arasında ara tabaka olup olmadığı araştırıldı (Şekil 3).



Şekil 3. Ters örgü eksenleri

b^* ekseninde iki nokta arası mesafe $2b^*$ olarak kabul edilip ara tabakası için;

$$\sin \gamma^* = \frac{h^*}{b^*} \rightarrow h^* = b^* \sin \gamma^* \quad (7)$$

$$h^* = 6.7583 \text{ mm}$$

h^* : Filmi üzerindeki karşıt örgü tabakaları arası dik uzaklık

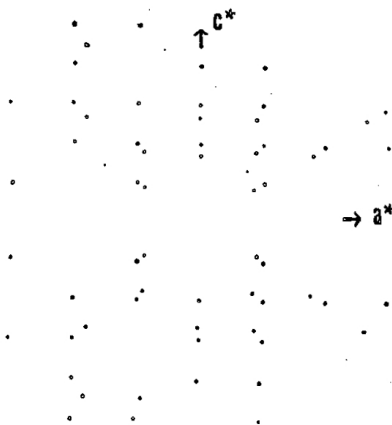
$$n = 1 \text{ ve } nd^*F = h^* \quad (8)$$

değerinden;

$$d^* = \frac{h^*}{F} = \frac{6.7583}{60} = 0.1126 \text{ mm}$$

olarak karşıt örgü düzlemleri arası dik uzaklık değeri bulunur. s değeri ise (2) bağıntısında değerleri yerine koyarsak,

$s = 25 [\cot \cos^{-1} (\cos 20-1 \times 0.1126)]$, $s = 36.7$ mm elde edilir. Kameranın kristale yaklaşma miktarı ise; $nd^*F = 6.8$ mm olarak 1/10 mm hassasiyetinde ayarlanabilir. s ve nd^*F değerleri ayarlanarak (h11) tabaka filmi çekildi (Şekil 4).

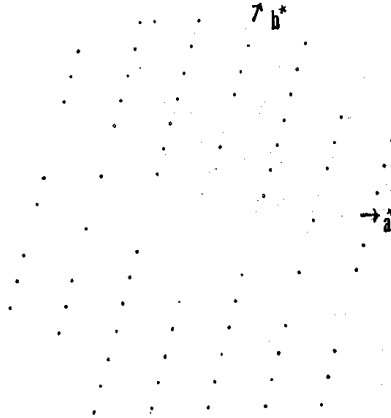


Şekil 4. (h11) Buerger Presesyon filmi

c^* ekseninde ara tabaka arandı ve böyle bir tabakanın olmadığı görüldü. Bu yüzden normal (hk1) tabakası çekimi için hesaplamalar yapıldı. (h0l) filminden $h^*=c^*=9.109$ mm olarak ölçülmüştür. $n=1$ için $nd^*F=h^*$ dir. $s=25 [\cot \cos^{-1} (\cos 20-0.1518)] = 32.0$ mm.

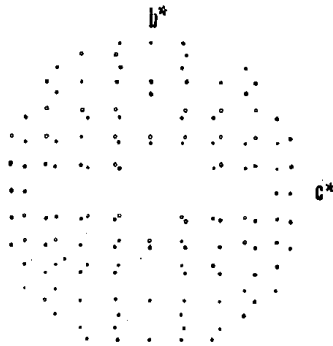
Burada r_s ve μ değerleri seçilirken, kamera hareketi dikkate alınarak en uygun değerlerin alınması gerekir. (hk1) üst tabaka fotoğrafı Şekil 5'de görülmektedir.

Gonyometre başlığı ucundaki takılı olan kristal a eksenini doğrultusunda idi. Dolayısıyla elde edilen filmler (hk0), (l0l) ve üst tabakalarıdır. Ancak (0kl) ve üst tabakası için kristalin b veya c eksenlerinden biri boyunca takılması gerekir. c eksenini a ve b'ye dik olduğu için kristal c eksenini doğrultusunda takılıp (0kl) ve (1kl) filmleri alındı (Şekil 6,7).

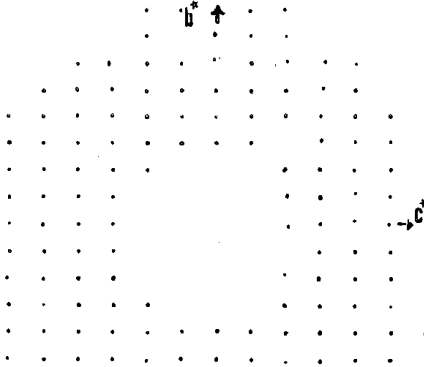


Şekil 5. (hk1) Buerger presezyon tabaka film

Ayrıca kristal bu durumda iken a^* eksenini doğrultusunda ara tabakalar arandı ve bulunmadığı anlaşıldı. Daha önce elde edilen (h0l) tabakası tekrar elde edildi. Elde ettiğimiz iki (h0l) filminin aynı olduğu görüldü. Çekilen bu (h0l), (h1l), (h2l), (hk0), (hk1), (0kl), (1kl) tabakalarının tüm yansımaları indislendiğinde, sistematik olarak, (00l): yansımalarının sadece $l=2n$ olanlarının, (hk0): yansımalarının sadece $k=2n$ olanlarının, mevcut olduğu görüldü. Bu yansıma koşullarına göre kristalin uzay grubu $P112_1/b'$ 'dir [10].



Şekil 6. (0kl) Buerger presezyon sıfıncı tabaka filmi



Şekil 7. (1kl) Buerger presesyon tabaka filmi

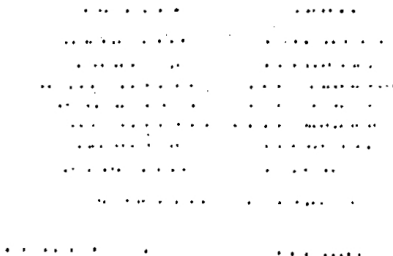
SALINIM YÖNTEMİ

Buerger presesyon yöntemiinden alınan sonuçlara göre; kristalin c eksenini a ve b eksenleriyle 90° açı yapmaktadır. Bu eksene monoklinik sistemde prensip eksenini denir. Buerger presesyon kamerasında c eksenini doğrultusunda takılı olan kristal Weissenberg kamerasına alındı. Düşey ve yatay ark ayarları yapıldı. Düzgün bir film elde edebilmek için Ni filtre kullanıldı. 2θ salınımı verilerek yaklaşık 4 saat sürede, 20 mA-45 kV koşullarında salınımı filmi çekildi (Şekil 8). Filmden mikrodensitometrede karşıt örgü tabakaları arası (film merkezinden itibaren) dik uzaklık olan y_n değerleri ölçüldü.

Kamera yarıçapı $r_f=28.65$ mm alınarak;

$$t = n\lambda \frac{\sqrt{r_f^2 + y_n^2}}{y_n} \quad (9)$$

bağıntısından her ölçüm için t değerleri bulundu. Kristal c eksenini doğrultusunda takılı olduğu için bu t değerleri kristalin c parametresine eşittir. Bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir:



Şekil 8. c eksenini doğrultusunda çekilen salınım filmi

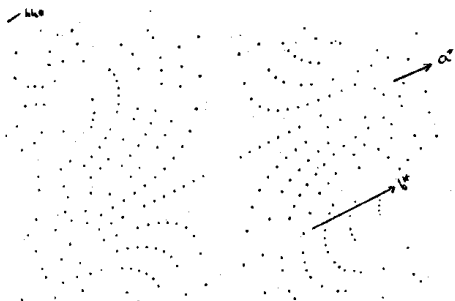
$y_n(\text{mm})$	$c (\text{Å})$
9.15	10.136
14.68	10.143
21.83	10.176
33.30	10.169

Bıradan, $c=10.164 \text{ Å}$ değeri elde edilmiştir. Standart hata, $\Delta c=0.026 \text{ Å}$ bulunarak, $c=10.164 \pm 0.026 \text{ Å}$ olarak ifade edilmiştir.

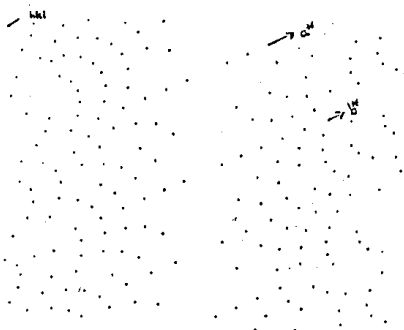
EŞ-EĞİM WEISSENBERG YÖNTEMİ

Bu yöntemde de yine Weissenberg kamerası kullanılmaktadır. c eksenini doğrultusunda salınım filmi çekilen kristalin eş-eğim Weissenberg yöntemi için ayar yapılarak yaklaşık 30 saat süreli (hk0) ve (hk1) tabakaları çekildi (Şekil 9,10). Kristal c eksenini doğrultusunda takılı olduğu için, bu filmlerde a^* ve b^* eksenleri görülmektedir. Ayrıca kristal 2° döndüğünde film 1 mm öteleme hareketi yapar. Bu yüzden, film üzerindeki a^* ve b^* eksenleri arasındaki mesafeyi olarak ölçüldü ve iki katı derece olarak alınarak γ^* açısı bulundu. (hk0) tabakası üzerinde a^* ve b^* eksenleri arasındaki mesafe 36.7 mm bulundu. Dolayısıyla bu değer iki katı $\gamma^*=73.40 \pm 0.05^\circ$ bulundu. Weissenberg kartı kullanılarak (hk0) ve (hk1) filmlerindeki teklere indistendi. (hk0) yansımalarından z_n 'ler ölçülerek;

$$\sin \theta_h = \sin \frac{z_h}{\sqrt{5}} \quad (10)$$



Şekil 9. (hk0) eş-eğim Weissenberg tabaka filmi



Şekil 10. (hkl) eş-eğim Weissenberg tabaka filmi

bağıntısından $\sin \theta_h$ 'lar hesaplandı [9].

$$a = \frac{h\lambda}{2 \sin \theta_h \sin (180-\gamma^*)} \quad (11)$$

bağıntısından da a parametreleri bulundu.

h	τ_h (mm)	$\sin \theta_h$	a (Å)
1	15.2	0.12279	6.551
2	31.8	0.24589	6.543
3	48.2	0.36720	6.572
4	66.2	0.49411	6.512

(0k0) yansımalarından alınan ölçümlerden de;

$$b = \frac{k\lambda}{2 \sin \theta_k \sin (180-\gamma^*)} \quad (12)$$

bağıntısı kullanılarak aşağıdaki değerler bulunmuştur:

k	τ_k (mm)	$\sin \theta_k$	b (Å)
1	7.5	0.05862	13.722
2	15.1	0.11736	13.709
3	22.7	0.17614	13.701
4	30.3	0.23446	13.724

Bu ölçülerden parametrelerin ağırlıklı ortalamaları ve standart hataları aşağıda verilmiştir:

$$a=6.540 \pm 0.036 \text{ Å}, b=13.716 \pm 0.027 \text{ Å'dir.}$$

(hk0) filminden $k=2n + 1$ indisli yansımaların sistematik olarak sönümlü olduğu görülmüştür.

TOZ KRİSTAL YÖNTEMİ

Kristal numunenin bir kısmı dövülerek toz haline getirildi. Toz fotoğrafı için, numune Debye-Scherrer kamerasına takıldı. Ni filtre kullanılarak yaklaşık 5 saat süreli bir toz fotoğrafı alındı (Şekil 11).



Şekil 11. Debye-Scherrer filmi

31 adet yansımanın merkezden itibaren s değerleri ölçüldü (Tablo 1).

Tablo 1. Debye-Scherrer filmi üzerinde yapılan ölçümler ve düzlemler arası uzaklıkları hesaplanması

Yansıma Numarası	s (nm)	θ (derece)	d (Å)
1	11.03	5.515	8.021
2	13.45	6.725	6.583
3	14.23	7.115	6.224
4	16.51	8.255	5.369
5	18.63	9.315	4.763
6	22.37	11.185	3.974
7	23.19	11.595	3.836
8	24.73	12.365	3.600
9	26.95	13.475	3.308
10	28.19	14.095	3.166
11	29.75	14.875	3.003
12	31.93	15.965	2.803
13	34.37	17.185	2.609
14	35.29	17.645	2.543
15	36.29	18.145	2.475
16	38.25	19.125	2.353
17	38.93	19.465	2.313
18	40.35	20.175	2.235
19	41.11	20.555	2.196
20	42.25	21.125	2.139
21	44.21	22.105	2.049
22	45.23	22.615	2.005
23	46.87	23.435	1.938
24	48.19	24.095	1.888
25	49.79	24.895	1.831
26	50.93	25.465	1.793
27	52.13	26.065	1.754
28	53.19	26.595	1.722
29	55.41	27.705	1.658
30	56.79	28.395	1.621
31	61.61	30.805	1.505

$$\theta = \frac{s}{4R} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (13)$$

bağıntısı kullanılarak her yansımaya ait θ değeri hesaplandı. Aletin geometrisinden $2R=180/\pi$ mm'dir.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (14)$$

Bragg bağıntısından, $\lambda=1.54178 \text{ \AA}$ (CuK α) alınarak her θ yansımasına karşılık d düzlemleri arası dik uzaklıklar, hesaplanmıştır.

Kristal sistemi monoklinik olduğu için,

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{k^2}{a^2 \sin^2 \gamma} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hk \cos \gamma}{ab \sin^2 \gamma}}} \quad (15)$$

bağıntısıyla verilir. a, b, c ve γ parametrelerinin daha önce bulunan değerleri kullanılarak bilgisayarda (hkl) değerleri (001)'den (999)'a kadar alınarak her indisi için d_{hkl} değerleri hesaplandı. Bu 999 değerler, Bragg koşulundan bulunan 31 adet d değerleri karşılaştırıldı. En yakın değerlerin aynı indisi yansımalar olduğu kabul edildi. Böylece, toz filminden ölçülen yansımalar indisinini oldu. Bu yoldan bulunan d değerleri ve karşılık gelen (hkl) indisi Tablo 2'de verilmiştir.

Parametrelerin hassaslaştırılması için en küçük kareler yöntemine göre yazılmış QUASI-NEWTON minimize bilgisayar programı kullanılmıştır. Daha önce bulunan a, b, c, γ değerleri ve (15) bağıntısı programa verildi. Tablo 2'deki filminden ölçülen (dölçüm) ve parametrelerden hesaplanan (d_{hesap}) değerleri düşey, (hkl) değerleri yatay eksenle alınarak iki eğri çizilmiştir. d (ölçüm) ve d (hesap) değerleri arasındaki farkların karelerinin toplamı minimum olacak şekilde program, a, b, c, γ değerlerinde çok küçük arttırma veya azaltma yaparak en uygun değeri bulmaktadır. Bu uygun a, b, c, γ değerleri hassaslaştırılmış parametreler olarak alınır. Buradan bulunan sonuçlar ve hataları, $a=6.56 \pm 0.08 \text{ \AA}$, $b=13.75 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $c=10.16 \pm 0.02 \text{ \AA}$, $\gamma=106.60 \pm 0.05^\circ$ olarak bulundu.

Tablo 2. Debye-Scherrer filmindeki yansımaların indisenmesi

Yansıma Numarası	d (Å) (ölçüm)	d (Å) (hesap)	h k l
1	8.021	8.030	0 1 1
2	6.583	6.558	0 2 0
3	6.224	6.238	1 0 0
4	5.369	5.315	1 0 1
5	4.763	4.735	0 1 2
6	3.974	3.938	1 0 2
7	3.836	3.711	1 2 1
8	3.600	3.597	1 1 2
9	3.308	3.313	0 3 2
10	3.166	3.136	1 2 2
11	3.003	3.008	0 2 3
12	2.803	2.820	1 1 3
13	2.609	2.580	1 2 3
14	2.543	2.540	0 5 1
15	2.475	2.493	0 1 4
16	2.353	2.352	1 0 4
17	2.313	2.331	0 5 2
18	2.235	2.199	2 3 1
19	2.196	2.196	0 3 4
20	2.139	2.137	0 6 1
21	2.049	2.021	1 5 2
22	2.005	2.007	0 1 5
23	1.938	1.940	0 2 5
24	1.888	1.868	1 6 1
25	1.831	1.807	3 2 1
26	1.793	1.780	1 6 2
27	1.754	1.758	0 7 2
28	1.722	1.712	1 3 5
29	1.658	1.657	0 6 4
30	1.621	1.619	0 8 1
31	1.505	1.504	0 4 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

Buerger presesyon yöntemiyle birer defa birim hücre parametreleri ölçülmüş ve uzay grubu belirlenmiştir. Aynı parametrelerden biri sabını diğer üçü Weissenberg yöntemiyle ölçülmüş ve bu iki grup ölçüm arasındaki farkın ölçümlerindeki hata mertebesinde olduğu görülmüştür. Toz film yönteminden elde edilen verilerle hassaslaştırılan parametre değerlerinin de yine yukarıda belirttiğimiz yöntemlerle elde edilen değerlerle hata sınırları içerisinde oldukça iyi uyduğu gözlenmiştir. Yüzdürme yöntemiyle ölçülen yoğunluğun (1.135 g.cm^{-3}) birim hücre parametrelerinden hesaplanan yoğunluk ile (1.142 g.cm^{-3}) iyi uyuması bulunan parametre değerlerinin doğruluk derecesi hakkındaki kanaatlerimizi desteklemektedir. Numune ile ilgili N.M.R. çalışmalarından molekülün simetri merkezine sahip olduğu düşünülmüştür. Bu çalışmada belirlenen uzay grubuna göre birim hücre içerisinde 4 asimetrik bölge ve 2 molekül olduğu bulunmuştur. P112₁/b uzay grubunun da simetri merkezi olduğu düşünüldürse, iki molekülün dört asimetrik bölgede yerleşebilmesi için molekülün simetri merkezine sahip olma zorunluluğu

ortaya çıkar. Böylece N.M.R. çalışmasının öngörüsü doğrulanmıştır. Bu molekülün ayrıca x-ışınlarıyla kristal yapı analizi çalışması yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Pedone,C., Sirigu,A., On the molecular structure of Tetramethyldiphosphine Disulfide, *J. Chem.Phys.*, **47**,339-340,(1967).
- [2] Lee,J.D., Goodacre,G.W., A Redetermination of the Crystal Structure of Tetramethyldiphosphine Disulfide, *Acta Cryst.*, **B27**,302,(1971).
- [3] Dutta,S.N., Woolfson,M.M., The Crystal and Molecular Structure of Tetraethyldiphosphine Disulphide, *Acta Cryst.*,**14**,178,(1961).
- [4] Wheatley,P.J., An X-Ray Structural Investigation of Two Isometric Forms of 1,2-Dimethyl-1,2-diphenyl-diphosphine Disulphide, *J.Chem.Soc.*,**523**,(1960).
- [5] Lee,J.D., Goodacre,G.W., The crystal structure of BIS(cycloctetramethylene) diphosphine disulphide, *Acta Cryst.*,**B25**,2127,(1969).
- [6] Lee,J.D., Goodacre,G.W., The crystal and molecular structure of BIS (cyclopentamethylene) diphosphine disulphine, *Acta Cryst.*,**B26**,507,(1970).
- [7] Blake,A.J., Howie,R.A., McQuillan,G.P., Tetraphenyl-diphosphine Disulphine (Tetraphenyl-1,2- dithioxodi- λ^5 -phosphone), $Ph_2P(S)P(S)Ph_2$, *Acta Cryst.*,**B37**,966-969,(1981).
- [8] Ağan,S., Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Eğt. Böl.,10100 Balıkesir.
- [9] Harris,R.K., Merwin,L.H., Högele,G., Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solid Diphosphine Disulphides, *J.Chem.Soc.*, Faraday Trans **1**,**83**,1055-1062,(1987).
- [10] "International Tables for Crystallography", Volume A, Space Group Symmetry,R., Reidel Publishing Comp., Dordrecht, Reprint with correction,(1984).