

PRIRODNOMATEMATIČKI FAKULTET
NOVI SAD



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

TEMA: STRUKTURNA ISTRAŽIVANJA KOBALTNITRATA
DIHIDRATA $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

U Novom Sadu, decembra 1975.

APSOLVENT FIZIKE

CVETA BOBIĆ

Ovaj rad je ostvaren pod rukovodstvom profesora Prirodnogomatematičkog fakulteta Dr. Bele Ribara i uz veliku praktičnu pomoć docenta Mašinskog fakulteta Milinski Nikole. Na njihovoj nesebičnoj pomoći i korisnim uputstvima ja im se ovim putem zahvaljujem.

Cveta Bobić



S A D R Ž A J

	Strana
1. Teorijski deo	1
a) Uvod	1
b) Patterson-ova funkcija	2
2. Eksperimentalni deo	8
a) Uvod	8
b) Odredjivanje prostorne grupe	8
c) Odredjivanje položaja atoma	10
d) Opis kristalne strukture	18
3. Zaključak	20
4. Literatura	

TEORIJSKI DEO

Uvod

Problem rešavanja strukture sastoji se u tome, da se iz eksperimentalnih vrednosti (merenih intenziteta difrakcije) odredi nepoznata struktura. Znači treba poći s jedne strane od intenziteta difraktovanog zračenja koje je dato formulom:

$$I = \alpha P(\theta) L(\theta) A |F_{hkl}|^2 \quad (1)$$

gde je α - konstanta, $P(\theta)$ - polarizacioni faktor; $L(\theta)$ - Lorensov faktor; A - apsorpcioni faktor. Odnosno možemo pisati da je $I \sim |F_{hkl}|^2$ gde je F_{hkl} tz. strukturni faktor koji je za proces rešavanja strukture najvažniji, jer povezuje intenzitete rentgenskih difrakcija sa koordinatama atoma u elementarnoj čeliji. Algebarski izraz za ovaj faktor F_{hkl} , uz predpostavku da elementarna čelijska ima (n) atoma, ima oblik:

$$F_{hkl} = \sum_{s=1}^n f_s e^{2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)} \quad (2)$$

gde je f_s - atomski faktor rasejanja, a $2\pi i(hx_s + ky_s + lz_s)$ vrednost početne faze rasejanog zračenja na pojedinim atomima iz elementarne čelije.

S druge strane, predstava o kristalu kao o prostoru sa neprekidnom raspodelom elektronske gustine, dala je funkciju koordinata i merenih intenziteta, pomoću koje se može ispitati svaka tačka elementarne čelije. Njen algebarski izraz ima oblik trodimenzione Fourier-ove sume:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (3)$$

gde je V zapremina elementarne čelije kristala, a x, y, z koordinate neke tačke u elementarnoj čeliji, izražene delovima osnovnih perioda translacije rešetke. Rešavanje strukture preko funkcije elektronske gustine se komplikuje, jer su koeficienti njenog ra-



zvoja F_{hkl}

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{iK(hkl)} \quad (4)$$

kompleksne veličine, dok iz izmerenih intenziteta dobijamo samo moduš strukturne amplitude, a ne i argument $K(hkl)$ koji zavisi od faze difraktovanog zračenja. Ovo je tz. "fazni problem" čije se rešenje najčešće zasniva na metodu računanja međuatomskih funkcija koje je razradio Patterson.

Patterson-ova funkcija

Metod Patterson-ovih funkcija se zasniva na čisto veštackoj izgradnji, tz. modelnoj strukturi kristalnog prostora. Ovakva struktura se dobija iz formalne analogije između strukturnog faktora datog izrazom (2), i kvadrata strukturne amplitude $|F_{hkl}|^2$ koji možemo pisati kao:

$$|F_{hkl}|^2 = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^* \quad (5)$$

gde je:

$$F_{hkl}^* = \sum_{t=1}^n f_t e^{-2\pi i(hx_t + ky_t + lz_t)} \quad \text{odnosno} \quad (6)$$

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{s=1}^n \sum_{t=1}^n f_s f_t e^{2\pi i[h(x_s - x_t) + k(y_s - y_t) + l(z_s - z_t)]} \quad (7)$$

Razlike $x_s - x_t = u_{st}$, $y_s - y_t = v_{st}$, $z_s - z_t = w_{st}$, kao takve predstavljaju komponente vektora povučenog od t-tog atoma ka s-tom. Ukoliko izvršimo sumiranje po svim vrednostima (s) i (t) (od 1 do n), suma će da sadrži komponente svih međuatomskih vektora atoma, koji dolaze na jednu elementarnu celiju. Na taj način faktor $|F_{hkl}|^2$ se javlja, ne kao funkcija koordinata, već kao funkcija komponenata međuatomskih vektora:

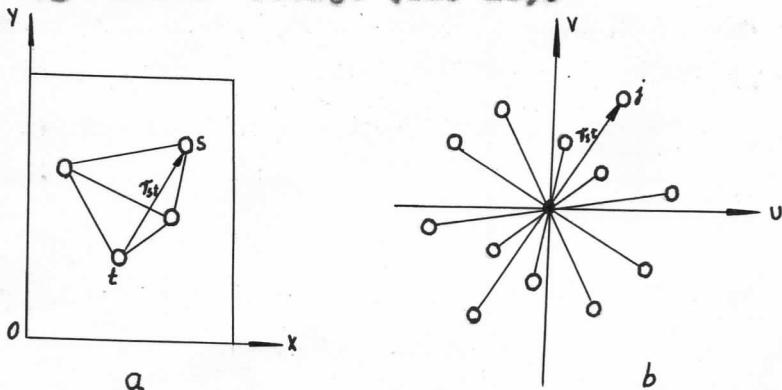
$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{s=1}^n \sum_{t=1}^n f_s f_t e^{2\pi i(hu_{st} + kv_{st} + lw_{st})} \quad (8)$$

što se može pisati analogne formuli (2) kao:

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{j=1}^M q_j e^{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)} \quad (9)$$

ako mesto dvaju indeksa (s) i (t), uvedemo jedan (j), koji leži u intervalu od 1 do $M=n^2$, a umesto $f_s f_t$ stavimo q_j . U ovakvoj modelnoj strukturi "atomi" se rasporedaju u tačke sa koordinatama $u_j v_j w_j$, i poseduju "atomski" faktor rasejanja q_j .

Ako detaljnije razmotrimo modelnu strukturu i uporedimo sa kristalnom videćemo da su: razlike $u_j = x_s - x_t$, $v_j = y_s - y_t$ i $w_j = z_s - z_t$ u kristalu komponente vektora povučenog iz t-tog u s-ti atom čelije (slika 1a), a u prostoru modelne strukture te iste razlike su koordinate j-tog "atoma" čelije (sl. 1b).



sl. 1

To znači da se taj "atom" modela nalazi na kraju medjuatomskog vektora r_{st} povučenog iz koordinatnog početka elementarne čelije modela. Povlačenjem svih ostalih medjuatomskih vektora iz koordinatnog početka, na kraju kojih se smeštaju "atomi", napravili smo ceo model, koji se često naziva i "vektorski prostor" ili "Vektorski sistem".

Karakteristika ovog prostora medjuatomskih vektora je što u elementarnoj čeliji imamo N^2 "atoma" od kojih je N smešteno u koordinatnom početku (oni se nalaze na kraju "vektora" nulte dužine s=t), a ostalih $N(N-1)$ su vezani po dva centrom inverzije u koordinatnom početku. To je razumljivo, jer ako u strukturi kristala postoji vektor r_{st} koji spaja t-ti sa s-tim atomom, postoji i obrnuti vektor r_{ts} koji spaja s-ti sa t-tim atomom. Zbog toga, prostor medjuatomskih vektora uvek ima centar inverzije, pa se za $|F_{hkl}|^2$ za razliku od analogne formule za F_{hkl} , uvek može pi-

sati:

$$|F_{hkl}|^2 = \sum_{j=1}^M q_j \cos 2\pi(hu_j + kv_j + lw_j) \quad (10)$$

Ovakav vektorski prostor, analogno kristalnom, možemo zamisliti kao prostor sa neprekidnom raspodelom gustine "rassejavajuće materije" P_{uvw} , koja se još naziva i MEDJUATOMSKA FUNKCIJA ili FUNKCIJA PATTERSON-a. Ova funkcija ima maksimume u centrima "atoma" vektorskog prostora, slično elektronskoj gustini.

Da bi dobili Patterson-ovu funkciju moramo poći od izraza za struktturni faktor:

$$F_{hkl} = \iiint_{V_0} \rho(xyz) e^{2\pi i(hx + ky + lz)} dV \quad (11)$$

Ovakvom formulom treba da su povezani i "struktturni faktor" ($|F_{hkl}|^2$) i "gustina" P_{uvw} , prostora medjuatomske vektora, tj. imamo da je:

$$|F_{hkl}|^2 = \iiint_{V_0} P_{uvw} e^{2\pi i(hu + kv + lw)} dV_{uvw} \quad (12)$$

Uporedjivanjem ovih formula (11) i (12), možemo naći neposrednu vezu između elektronske gustine i medjuatomske funkcije, na taj način što u formuli (5) koristimo integralnu formulu (11), pa se dobije:

$$|F_{hkl}|^2 = \iint_{V_0} \rho(xyz) \rho(x'y'z') e^{2\pi i[h(x-x') + k(y-y') + l(z-z')]} dV' dV \quad (13)$$

gde su $\rho(xyz)$ i $\rho(x'y'z')$ elektronske gustine u nekim tačkama xyz i $x'y'z'$, koje su vezane vektorom čije su komponente $u=x-x'$, $v=y-y'$, $w=z-z'$. Prva integracija (po V) vezana je sa pomeranjem tačke xyz po celoj celiji, kada je tačka $x'y'z'$ nepokretna, a druga integracija (po V') vezana je sa pomeranjem tačke $x'y'z'$, kada je tačka xyz nepokretna. Ovu dvojnu integraciju možemo izvršiti razmišljajući drugčije: prvo premeštamo obe tačke xyz i $x'y'z'$

tako da komponente vektora uvw koji ih spaja ostaju konstantne (to znači da se vektor prenešta paralelno sam sebi po celoj čeliji), a zatim (druga integracija) menjamo parametre vektora uvw . U matematici, takvoj promeni reda integracije odgovara prelaz sa promenljivih $x'y'z'$ na promenljive uvw

$$x' = x+u \quad y' = y+v \quad z' = z+w \quad dx' = du, \quad dy' = dv, \quad dz' = dw$$

što znači da je i $dV' = dV_{uvw}$. Na taj način dobijamo:

$$|F_{hkl}|^2 = \left\{ \left\{ \int_{V_0} \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dV \right\} e^{2\pi i(hu+kv+lw)} dV_{uvw} \right\} \quad (14)$$

Uporedjujući jednačine (12) i (14) dolazi se do zaključka da je

$$P_{uvw} = \int_{V_0} \rho(xyz) \rho(x+u, y+v, z+w) dV \quad (15)$$

Ovaj izraz se obično uzima kao definicija medjuatomske funkcije. $\rho(xyz)$ i $\rho(x+u, y+v, z+w)$ predstavljaju vrednosti elektronske gustine u tačkama kristalnog prostora, raspoređenih na krajevima vektora s komponentama uvw . Integracija se vrši po celoj čeliji pri datim parametrima uvw .

Na taj način medjuatomska funkcija P_{uvw} , predstavlja ukupnu vrednost proizvoda elektronskih gustoća tačaka raspoređenih na krajevima datog vektora uvw , pri njegovom paralelnom pomeranju po celoj elementarnoj čeliji. Sa promenom dužine i orijentacije vektora, menja se i vrednost funkcije. U prostoru medjuatomskih vektora parametri uvw imaju ulogu koordinata tačaka, a medjuatomska funkcija, koja ima određenu vrednost u svakoj tački, ima ulogu gustoće tog prostora. Možemo zaključiti da medjuatomska funkcija ima maksimume u tačkama koje odgovaraju krajevima medjuatomskih vektora, tj. onda kad takav vektor spaja dva atoma u elementarnoj čeliji. Ona je periodična funkcija i period joj je jednak periodu elektronske gustoće. Prostor medjuatomskih funkcija je i centrosimetričan, pa možemo pisati:

$$P_{uvw} = P_{\bar{u}\bar{v}\bar{w}}$$

Pošto je funkcija periodična i neprekidna možemo je razložiti u trodimenzioni Fourier-ov red:

$$P_{uvw} = \frac{1}{V_0} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu + kv + lw)} \quad (16)$$

gde su koeficienti reda u koji se razlaže ova funkcija dati izrazom:

$$K_{hkl} = \frac{1}{V_0} \int P_{uvw} e^{2\pi i(hu + kv + lw)} dV_{uvw} = \frac{|F_{hkl}|^2}{V_0} \quad (17)$$

Svi koeficienti ovog reda su pozitivni, što znači da svi harmonici reda prolaze kroz koordinatni početak (kroz čvorove rešetke) svojim maksimumima. Zato se u koordinatnom početku uvek nađe najjači maksimum. On predstavlja N maksimuma koji odgovara, kao što je već bilo rečeno, multom rastojanju atoma. Koeficienti reda $|F_{hkl}|^2$ zavise samo od eksperimentalnih vrednosti intenziteta, što znači da raspodelu P_{uvw} možemo dobiti bez nekih dopunskih pretpostavki o samoj strukturi. U principu raspodela daje podatke o celokupnosti svih međuatomskih vektora strukture, i zadatak se svodi samo na analizu tih podataka, tj. na nalaženje koordinata samih atoma.

Funkcija Patterson-a pored dobrih osobina ima i loših koje otežavaju analizu:

1. Maksimumi ove funkcije imaju znatno manju kosinu "nagiba", nego maksimumi elektronske gustine. Istovremeno naglo raste razlika u visini maksimuma, jer su u raspodeli P_{uvw} , oni proporcionalni sa proizvodom rednih brojeva atoma $Z_s Z_t$, ali zato odnos maksimuma prelazi Z_{\max}^2 / Z_{\min}^2 .

2. Broj maksimuma u Patterson-ovoj funkciji je znatno veći od broja maksimuma elektronske gustine. Srednje rastojanje među maksimumima međuatomske funkcije, ako čeliće vektorskog prostora i kristalnog imaju istu zapreminu, znatno je manje nego u raspodeli elektronske gustine.

3. Zbog velikog broja maksimuma u Patterson-ovoj funkciji često se može dogoditi da se maksimumi preklope, jer je sasvim moguće da se nadju dva vektora ista po veličini i pravcu, dok je to u trodimenzionaloj raspodeli elektronske gustine nemoguće, jer bi to poklapanje odgovaralo prekrivanju atoma.

Pored navedenih javljaju se još neke teškoće koje otežavaju rešavanje strukture, odnosno određivanje položaja atoma. Jedna od njih je i ta što slabiji maksimumi iščezavaju u blizini većih, ili zbog neravnomernosti "fona", ako je velika razlika u rednom broju atoma. Najveći maksimum u koordinatnom početku je takođe jedna od teškoća, jer se ne može koristiti, a prekriva bliže slabije maksimume.

U Patterson-ovoj mapi dominiraju maksimumi koji odgovaraju medjuatomskim rastojanjima teških atoma. Analiza raspodele medjuatomske funkcije se zasniva na razlici rasejavajućih sposobnosti atoma koji ulaze u sastav jedinjenja. Najlakše se rešava struktura u slučaju kada imamo u elementarnoj celiji samo jedan teški atom: tada se u raspodeli medjuatomske funkcije moraju izdvojiti, jače od svih, maksimumi vektora koji spajaju taj teški atom sa svim ostalim, tj. izdvaja se neposredno atomski motiv same strukture. Pomoću dobijenih koordinata teških atoma iz Patterson-ove mape, izračunavaju se strukturni faktori $F_c(hkl)$ na osnovu kojih se preko elektronske gustine može izračunati Fourier-ova suma elektronske gustine u prvoj aproksimaciji. Ovaj metod nalaženja elektronske gustine preko Patterson-ove funkcije naziva se metod Fourier-ove sinteze.

EKSPERIMENTALNI DEO

Uvod

Da bi se moglo pristupiti određivanju koordinata, tj. drugoj etapi rentgenostrukturne analize, neophodni su kristalografski podaci, tj. rezultati prve etape rentgenostrukturne analize. Za $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobijeni su sledeći kristalografski podaci

hemija formula	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
kristalografske singonije	monoklinska
parametri elementarne ćelije	$a = 6,0188 \text{ \AA}$ $b = 8,628 \text{ \AA}$ $c = 5,729 \text{ \AA}$ $\beta = 92,65^\circ$
broj molekula u elementarnoj ćeliji	$Z = 2$
prostorna grupa	P_{2_1}

tabl. br. 1

Određivanje prostorne grupe

Analizom vrednosti indeksa hkl dobijenih sa Weissenberg-ovih snimaka, uočeno je da nema gašenja u porodici refleksija (hkl), što znači da je rešetka primitivna. Zapaženo je samo gašenje refleksa tipa $(0k0)$, kada je $k=2n+1$. To znači da treba International Tables for x-ray crystallography (vol. I symmetry groups) tražiti prostornu grupu monoklinskog sistema kod koje nisu pogašeni sledeći refleksi: hkl i $0k0$ za $k=2n$. Prostorna grupa koja zadovoljava ovaj zakon gašenja ima simbol P_{2_1} . Simbol ove prostorne grupe kazuje da je elementarna ćelija primitivna i da od elemenata simetrije ima samo zavrtanjsku osu drugog reda (2_1). Pored simbola dati su i ekvivalentni položaji atoma u ovoj prostornoj grupi:

$xz, \bar{x}, y+1/2, \bar{z}$

kao i tipovi mogućih refleksija

hkl -

$h0l$ -

$0k0 \ k=2n$

Zakon gašenja refleksa označava da duž kristalografske ose (b), postoji zavrtanska osa drugog reda. Ova osa uslovjava seriju gašenja, samo za ravni koje stoje normalno na osu. Obrtanjem nastaju izmedju ravni, koje leže normalno na osu, medjuravni čiji položaj (srazmerno redu ose), tačno polovi rastojanje medju identičnim ravnima. Postojanje ovih medjuravnih uslovljava i srazmernu faznu razliku izmedju ravni i medjuravnih, te se zbog toga javlja gašenje refleksa tipa $0k0$ za neparno k .

Matematički dokaz se zasniva na posmatranju samo geometrijskog faktora (S), strukturnog faktora. Kombinacije hkl za koje strukturni faktor ima vrednost nula, odnosno $S=0$, govori da imamo gašenje refleksa. Geometrijski faktor S je dat formulom

$$S = \sum_{j=1}^n e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (18)$$

Za naš slučaj, kad se zamene koordinate ekvivalentnih položaja dobija se:

$$S = e^{2\pi i(hx + ky + lz)} + e^{2\pi i[-hx + k(y + 1/2) - lz]} \quad (19)$$

Formule koje su potrebne za ovaj račun su:

$$e^{\pi ix} + e^{-\pi ix} = 2\cos 2\pi x \quad (20)$$

$$e^{\pi ix} - e^{-\pi ix} = 2i\sin 2\pi x \quad (21)$$

$$e^{ix} = \cos x + i\sin x \quad (22)$$

Kad se ovo razvije i sredi dobija se:

za $k=2n$

$$S_1 = e^{2\pi i(hx+lz)} e^{2\pi iky} + e^{-2\pi i(hx+lz)} e^{2\pi iky} \quad (23)$$

ili

$$S_1 = 2\cos 2\pi(hx+lz)\cos 2\pi ky + 2i\cos 2\pi(hy+lz)\sin 2\pi ky \quad (24)$$

$$S_1 \neq 0 \quad \text{za bilo koje vrednosti } (h) \text{ i } (l)$$

za $k=2n+1$

$$S_2 = e^{2\pi i(hx+lz)} e^{2\pi iky} - e^{-2\pi i(hx+lz)} e^{2\pi iky} \quad (25)$$

ili

$$S_2 = -2\sin 2\pi(hx+lz)\sin 2\pi ky + 2i\sin 2\pi(hx+lz)\cos 2\pi ky \quad (26)$$

Odavde sledi da je $S_2 = 0$ za $h=l=0$

To znači da imamo gašenje refleksa tipa $0k0$ ako je k neparan broj.

Određivanje položaja atoma

Osim ovih kristalografskih podataka, da bi mogli računati položaje atoma neophodne su sakupljene vrednosti integralnih intenziteta difraktovanih zraka sa ispitivanog uzorka. Za date vrednosti intenziteta izračunate su opažene strukturne amplitude (F_o) i sa vrednostima (hkl) otkucane na kartice. Posle provere i izbacivanja kartica čiji je $F_o < 3\sigma(F_o)$, gde je $\sigma(F_o)$ greška pri računanju opažena strukturne amplitude, izračunata je na kompjuteru po određenom programu, Patterson-ova funkcija.

Kako ova struktura spada u strukture sa jednim teškim atomom, to je analiza raspodele Patterson-ove funkcije bila laka.

Prvi zadatak analize je identifikacija maksimuma. Pošto se svaka prostorna grupa karakteriše svojim specifičnim odnosima među koordinatama (i visinama) maksimuma medjuatomske funkcije, za uspešnu analizu raspodele medjuatomske funkcije potrebno je znati te odnose. Utvrđivanje odnosa između koordinata kristalografski ekvivalentnih atoma i koordinata odgovarajućih maksimuma Patterson-ove funkcije ne predstavlja teškoću. Dovoljno je da se napravi tablica u kojoj se u gornjem horizontalnom i levom vertikalnom

redu smeštaju koordinate atoma, a unutar tablica na preseku kolona i redova - razlike koordinata atoma, tj. komponente medjuatomskih vektora (uvw). Ova tablica za našu prostornu grupu je presta i izgleda:

	xyz	$\bar{x}, y+1/2, \bar{z}$
xyz	000	$2x, -1/2, 2z$
$\bar{x}, y+1/2, \bar{z}$	$-2x, 1/2, -2z$	000

tab. br. 2

Na Patterson-ovoj mapi najveći maksimum (maksimum koji odgovara medjuatomskim vektorima Co-Co) ima sledeće vrednosti komponenata:

$$u=0,5$$

$$w=0,5$$

$$v=-0,5$$

Iz tabele 2 sledi da je:

$$\begin{array}{lll} u=2x & & z=0,25 \\ w=2z & \text{Odatle sledi da je:} & z=0,25 \\ v=-0,5 & & y=0 \end{array}$$

Koordinata (y) je neodredjena i uzima se proizvoljno, obično se uzima u takvim slučajevima da je nula. Utačnjavanjem koordinata metodom najmanjih kvadrata dobijene su sledeće koordinate kobalta:

$$x=0,255$$

$$y=0$$

$$z=0,275$$

sa faktorom tačnosti $R=0,475$. Na osnovu sada poznatih koordinata kobalta izračunati su strukturni faktori $F_{c(hkl)}$ (faza strukturne amplitude), na osnovu kojih je izračunata Fourier-ova sinteza (sl 1) za funkciju elektronske gustine. Maksimumi iz Fourier-ove sinteze su sistematizirani po veličini, i sa odgovarajućim koordinatama unešeni u tabelu br. 3. Analizom ovih maksimuma dobijene su odmah koordinate svih atoma koji ulaze u sastav elementarne celije kristala.

Pronalaženje i identifikacija maksimuma (iz tabele 3) uradjena je tako što je napravljen prostorni model elementarne čelije. Za prostorni model elementarne čelije uzet je takav koordinatni sistem, čije su ose paralelne odgovarajućim ivicama elementarne čelije (a , b , c), a koordinatni početak smešten u centar elementarne čelije. U takav koordinatni sistem se unose koordinate datih maksimuma, tako što će kao koordinata (y) atoma, služiti tanka metalna šipka. Data šipka se pobode normalno na površinu paralelograma u tački koja odgovara (x, z) koordinatama datog maksimuma, a na visini koja odgovara (y) koordinati datog maksimuma postavlja se kuglica. Kada se prostorno prikažu položaji većine maksimuma iz tabele 3, pristupa se odabiranju atoma koji odgovaraju našoj strukturi. To se odabira tako što se traži:

- šest atoma (O atomi) koji opkoljavaju kobalt tj. koji čine oktaedralno okruženje kobalta;
- nitratne grupe tj. tri atoma koji su međusobno na približno jednakom rastojanju (O atomi), a opkoljavaju četvrti atom (N atom);
- atomi kiseonika iz kristalne vode koji su simetrično rasporedjeni u odnosu na kobalt, tj. leže u istom pravcu sa kobalom izmedju sebe.

Osim što pripadaju datim grupama (NO_3 i H_2O) neki od tih atoma (O atomi) treba da čine i oktaedralno okruženje kobalta. Kad je pronađena struktura kobaltnitrat-a dihidrata vrednosti koordinate atoma iz pronađene strukture se unose u jednu tabelu (tab. br. 4).

U okviru ovog rada nije radjeno dalje utvrđivanje koordinata, već je za date koordinate računato međuatomsko rastojanje (d) i uglovi među atomima (α).

atom	x	y	z	No.max
Co	0,255	0	0,275	1
O ₁₁	- 0,14	0,26	- 0,22	13
O ₁₂	0,0286	0,0815	- 0,028	12
O ₁₃	- 0,1266	0,2673	0,174	23
N ₁	- 0,0824	0,2055	- 0,0186	35
OW ₁	- 0,5	0,5	- 0,02	6
OW ₂	- 0,02	0,5	- 0,5	10
O ₂₁	- 0,3587	0,7347	- 0,2935	18
O ₂₃	0,373	0,2384	- 0,322	21
O ₂₂	- 0,4734	0,4199	- 0,5	20
N ₂	0,4172	0,2957	- 0,5	31

tab. br. 4

Medjatomsko rastojanje (d) računato je preko sledeće formule za monoklinski sistem:

$$d = \sqrt{(\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2 + (\Delta Z)^2 + 2|\Delta X||\Delta Z| \cdot \cos \beta} \quad (27)$$

gde je:

$$\Delta X = X_i - X_j \quad \Delta Y = Y_i - Y_j \quad \Delta Z = Z_i - Z_j$$

X, Y, Z su apsolutne koordinate datih atoma:

$$X = ax \quad Y = by \quad Z = cz$$

x, y, z su koordinate date u tablicama br. 4, izražene u delovima perioda translacije elementarne čelije (frakcione koordinate).

β - monoklinski ugao

Vrednosti izračunate za (d) date su u sledećim tabelama:

atom i	atom j	X	Y	Z	d [Å]
	Co	- 1,505	4,314	- 1,575	
o ₁₁	Co	- 0,842	2,243	- 1,26	2,19
o ₁₂	Co	- 0,172	5,017	0,16	2,25
o ₂₁	Co	- 2,159	6,539	- 1,681	2,13
o ₂₂	Co	- 2,849	3,623	- 2,864	1,94
ow ₁	Co	- 3,009	4,314	- 0,114	2,05
ow ₂	Co	- 0,12	4,314	- 2,864	1,85
	N ₁	0,496	6,087	0,106	
o ₁₁	N ₁	0,842	6,557	1,26	1,28
o ₁₂	N ₁	- 0,172	5,01	0,16	1,26
o ₁₃	N ₁	0,762	6,617	- 0,997	1,24
	N ₂	- 3,507	2,551	- 2,864	
o ₂₁	N ₂	- 3,859	2,025	- 4,046	1,32
o ₂₂	N ₂	- 2,849	3,623	- 2,864	1,26
o ₂₃	N ₂	- 3,774	2,057	- 1,845	1,15

atom i	atom j	x	y	z	d [Å]
	O_{11}	- 0,842	2,243	- 1,26	
O_{12}	O_{11}	- 0,172	5,017	0,16	3,18
O_{22}	O_{11}	- 2,849	3,623	- 2,864	2,86
OW_1	O_{11}	- 3,009	4,314	- 0,114	3,17
OW_2	O_{11}	- 0,12	4,314	- 2,864	2,69
	O_{21}	- 2,159	6,339	- 1,681	
O_{12}	O_{21}	- 0,172	5,017	0,16	2,96
O_{22}	O_{21}	- 2,849	3,623	- 2,864	3,03
OW_1	O_{21}	- 3,009	4,314	- 0,114	2,67
OW_2	O_{21}	- 0,12	4,314	- 2,864	3,07
O_{11}	O_{21}	- 0,842	2,243	- 1,26	4,32
	O_{22}	- 2,849	3,623	- 2,864	
OW_1	O_{22}	- 3,009	4,314	- 0,114	2,83
OW_2	O_{22}	- 0,12	4,314	- 2,864	2,81
	O_{12}	- 0,172	5,017	0,16	
OW_1	O_{12}	- 3,009	4,314	- 0,114	2,92
OW_2	O_{12}	- 0,12	4,314	- 2,864	3,1
O_{22}	O_{12}	- 2,849	3,623	- 2,864	4,18
OW_1	OW_2				3,89

tab. br. 6

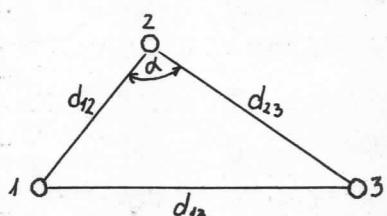


atom i	atom j	x	y	z	d [Å]
	o ₁₁	- 0,842	6,557	- 1,26	
o ₁₂	o ₁₁	- 0,172	5,01	0,16	2,12
o ₁₃	o ₁₁	0,762	6,617	- 0,997	2,25
	o ₁₂	- 0,172	5,01	0,16	
o ₁₃	o ₁₂	0,762	6,617	- 0,997	2,16
o	o ₂₁	- 3,859	2,025	- 4,046	
o ₂₂	o ₂₁	- 2,849	3,623	- 2,864	2,21
o ₂₃	o ₂₁	- 3,774	2,057	- 1,845	2,20
	o ₂₂	- 2,849	3,623	- 2,864	
o ₂₃	o ₂₂	- 3,774	2,057	- 1,845	2,06

tab. br. 7

Uglovi medju atomima su računati po kosinusnoj teoremi;

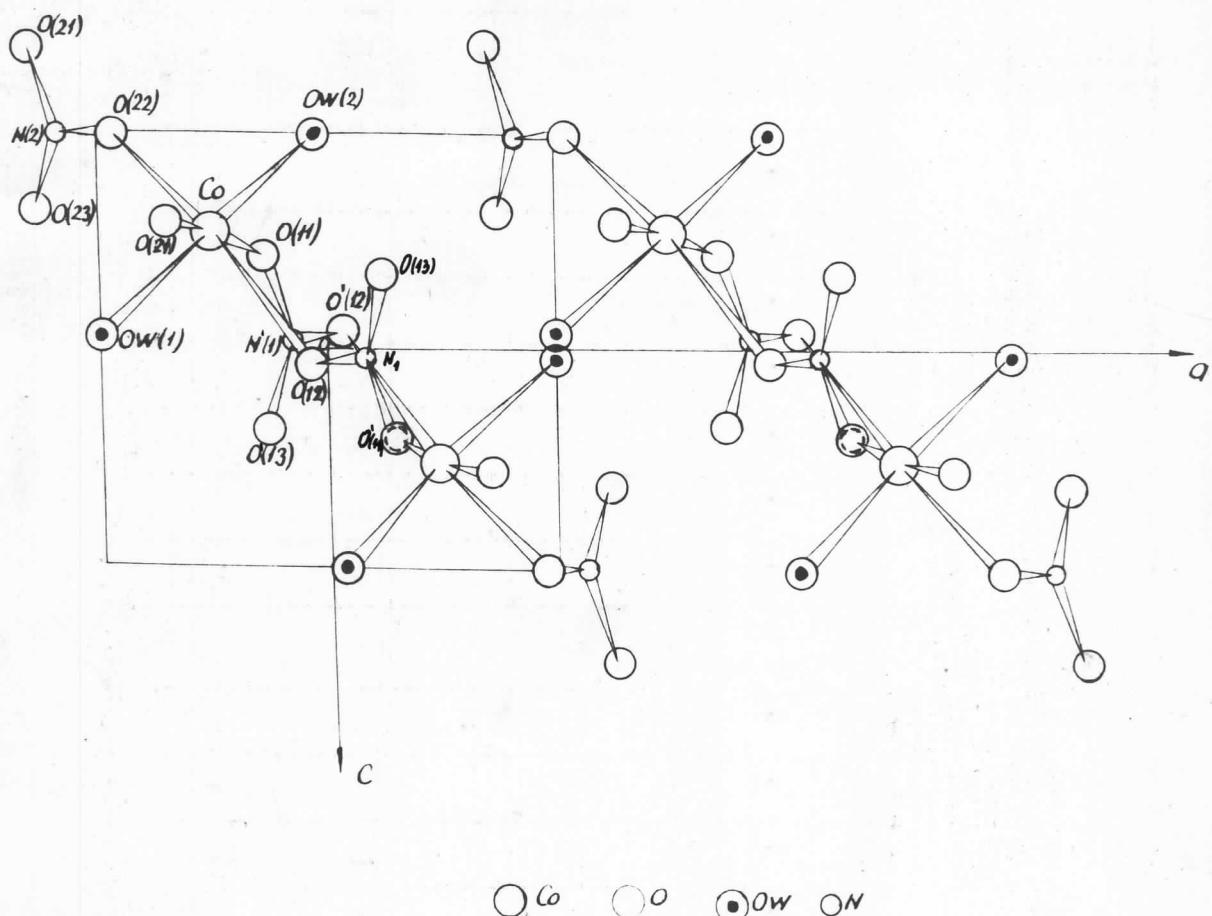
$$\cos = \frac{d_{12}^2 + d_{23}^2 - d_{13}^2}{2d_{12}d_{23}}$$



Vrednosti izračunatih uglova date su u tab. br. 8, a vrednosti medjuatomskih rastojanja d₁₂, d₁₃, d₂₃ su uzete iz tabela br. 5, 6, 7.

atom 1	atom 2	atom 3	$\alpha [^\circ]$
O_{11}	Co	O_{12}	$91^\circ 26'$
O_{11}	Co	O_{22}	$87^\circ 32'$
O_{11}	Co	OW_1	$96^\circ 50'$
O_{11}	Co	OW_2	$83^\circ 7'$
O_{21}	Co	O_{12}	$84^\circ 53'$
O_{21}	Co	O_{22}	$95^\circ 58'$
O_{21}	Co	OW_1	$79^\circ 36'$
O_{21}	Co	OW_2	$100^\circ 53'$
O_{11}	Co	O_{21}	$175^\circ 29'$
O_{22}	Co	OW_1	$90^\circ 11'$
O_{22}	Co	OW_2	$95^\circ 49'$
O_{12}	Co	OW_1	$85^\circ 34'$
O_{12}	Co	OW_2	$97^\circ 55'$
O_{12}	Co	O_{22}	$172^\circ 38'$
OW_1	Co	OW_2	180°
O_{11}	N_1	O_{12}	$113^\circ 24'$
O_{11}	N_1	O_{13}	$126^\circ 59'$
O_{12}	N_1	O_{13}	$119^\circ 33'$
O_{21}	N_2	O_{22}	$117^\circ 17'$
O_{21}	N_2	O_{23}	$125^\circ 5'$
O_{22}	N_2	O_{23}	$117^\circ 44'$

tab. hr. 8

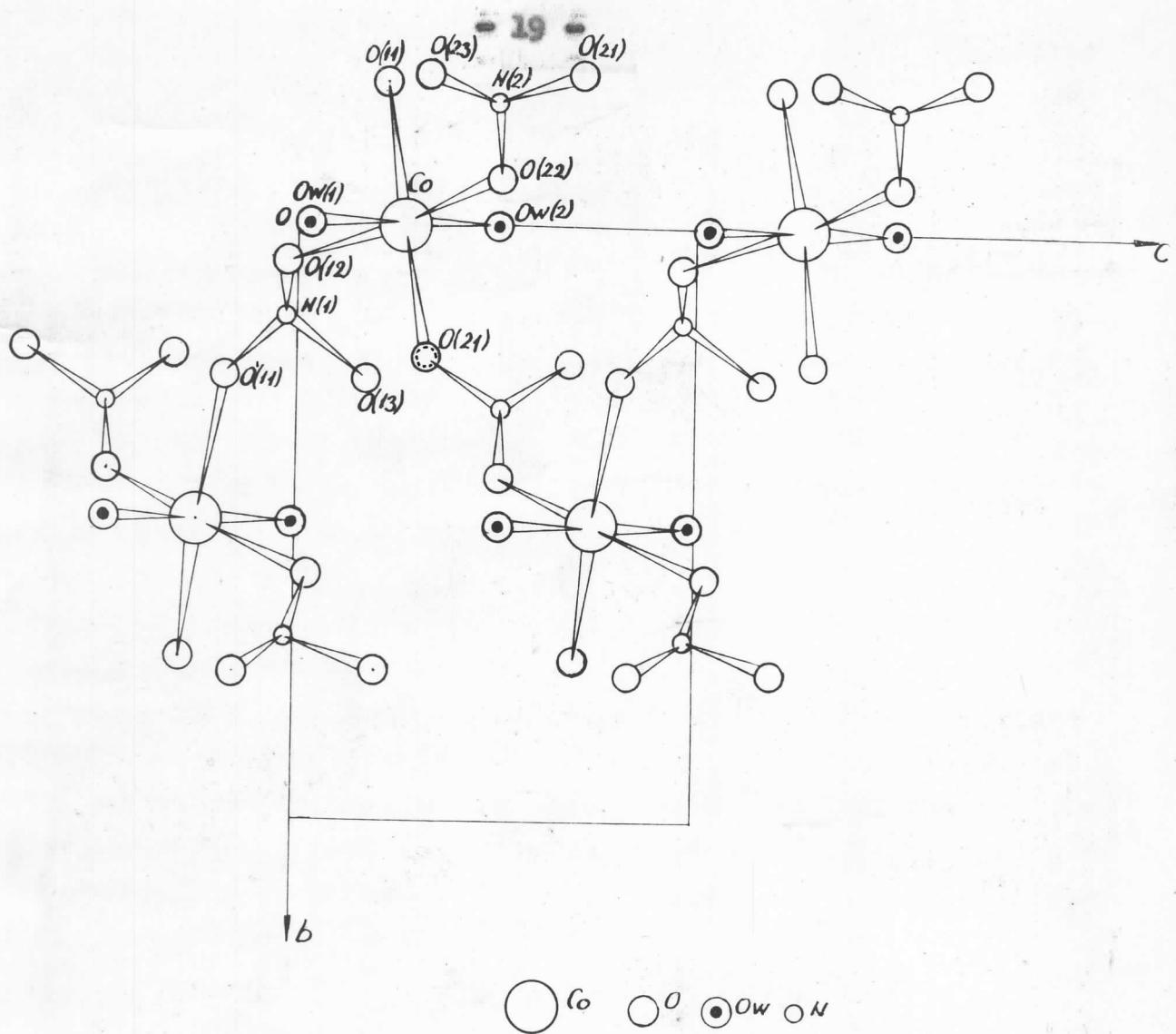


Sl. br. 2

Opis kristalne strukture

U kristalnoj strukturi atom kobalta je opkoljen sa šest atoma kiseonika. Četiri atoma kiseonika su iz nitratnih grupa, a dva iz molekula kristalne vode. Udaljenost ovih atoma od atoma kobalta varira od $1,847\text{--}2,25 \text{ \AA}$ (tab. broj 5). Atomi kiseonika oko atoma kobalta leže na rogljevima jednog slabo deformisanog oktaedra, pa je prema tome koordinacioni poliedar oko kobaltovog atoma oktaedar, a koordinacioni broj kobaltovog atoma je šest. (sl. br. 2 i 3)

Struktura sadrži dve nezavisne nitratne grupe, koje su jednim svojim O atonom vezane za kobalt, a istovremeno drugim O atonom vezane za drugi atom kobalta. Treći atom kiseonika iz nitratne grupe ne učestvuje u koordinaciji oko kobalta. Susedni oktaedri su povezani preko zajedničkih nitratnih grupa u slojeve parale-



sl. br. 3

ine se kristalografskom ravni ($-1\ 0\ 1$), pa je prema tome struktura kristala slojevita (sl. br. 2 i 3). Susedni slojevi su međusobno povezani vodonikovim vezama. Nitratne grupe su planarne konfiguracije, što se vidi iz toga što je zbir tri $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ ugla u svakoj nitratnoj grupi jednak 360° .

Međustomska razstojanja (d) u nitratnoj grupi data su u tabeli br. 5, a uglovi u tabeli br. 6.

Zaključak

Kristali $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pripadaju monoklinskom sistemu. Periode elementarne čeliće su $a=6,0188 \text{ \AA}$, $b=8,628 \text{ \AA}$, $c=5,729 \text{ \AA}$ i monoklinski ugao je $\beta=92,65^\circ$. Elementarna čelića sadrži dve stehiometrijske jedinice. Prostorna grupa je $P_{2_1}^1$.

Položaj atoma kobalta je određen iz trodimenzione Patterson-ove funkcije, sa faktorom tačnosti $R=0,475$, a struktura je dalje rešavana metodom teškog atoma. Odredjeni su položaji svih atoma (tab. br. 4), sem atoma vodonika. Pored koordinata izračunata su i međuatomска rastojanja (tab. br. 5) i uglovi među atomima (tab. br. 8).

Kobaltovi atomi su opkoljeni sa šest kiseonikovih atoma (četiri iz četiri nitratne grupe i dva iz dva molekula vode) koji se nalaze na roglijevima jednog oktaedra. Oktaedri su preko zajedničkih nitratnih grupa povezani u slojeve paralelne sa kristalografskim ravnima ($-1\ 0\ 1$). Slojevi su međusobno povezani sa vodonikovim vezama.



L I T E R A T U R A

1. BOKIJ, PORAJ, KOŠIĆ: Praktičeskij kurs rentgenostrukturnogo analiza, Tom I - Moskva (1965)
2. CARIĆ S. : Uvod u fiziku čvrstog stanja, Novi Sad (1970)
3. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRISTALLOGRAPHY (Volume I symmetry groups)
4. KITEL Č. : Uvod u fiziku čvrstog stanja, Beograd (1970)
5. KOHLHAAS R. und OTTO H. : Röntgenstrukturanalise von kristallen, Akademie - Verlag, Berlin (1955)
6. MALINOVSKIJ T. I. : Opredelenie atomnoj strukturi kristalov, "Štiinca" Kišinev (1973)
7. PORAJ M. A., KOŠIĆ : Praktičeskij kurs rentgenostrukturnogo analiza, Tom II - Moskva (1960)
8. RIBAR B., F. GABELA, R. HERAK i B. PRELESNIK : Ispitivanje kristalne strukture $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ metodom rentgenske i neutronske difrakcije, Novi Sad (1973)
9. ŠUBNIKOV, FLINT, BOKIJ : Osnovi kristalografske, Beograd (1952)

RMAX= 4.33754+003

$$Y = 0.0000$$

$$C = 2.666717 - 0.01$$

$X = X =$
 $-50 -46 -42 -38 -34 -30 -26 -22 -18 -14 -10 -6 -2 2 6 10 14 18 22 26 30 34 38 42 46 50$
0 0

~~Z=-0.50060 4 21 -2 -21 -26 -24 5 20 22 44 43 160 426 430 24 -39 -5 6 27 89 126 139 120 56 -1 4~~

Z=-0.46000 -12 -4 -20 -40 -50 -54 -33 -12 -8 8 5 44 182 195 24 -74 -69 -66 -31 21 54 72 49 3 -18 -12

Z=-0.42000 5 20 16 -29 -51 -45 -21 17 23 11 17 27 38 19 -29 -50 -71 -88 -51 -14 12 54 66 45 21 5

Z=-0.38000 44 62 53 -4 -22 -8 9 53 64 34 35 51 44 19 -26 -65 -82 -61 3 47 61 86 96 72 54 44

Z=-0.34000 54 53 44 15 -3 -5 -10 23 42 23 13 12 20 26 -15 -65 -71 -45 9 64 89 97 92 78 65 54

Z=-0±30000 8 -2 0 -1 -10 -18 -14 -1 4 6 9 5 8 11 -13 -38 -44 -46 -13 51 94 90 90 68 34 8

~~Z=-0.26000 -97 -52 -37 -32 -30 15 15 -11 -33 -19 0 15 23 2 -29 -54 -85 -95 -36 32 54 50 44 10 -36 -57~~

Z=-0.22000 -76 -85 -62 -46 -44 -17 -6 -41 -50 -31 -40 -32 -2 -8 -30 -66-122-127 -66 -13 11 29 32 6 -37 -76

-31 -92 -81 -68 -61 -83 -71 -60 -35 -39 -65 -93 -58 -51 -67 -99-145-141 -84 -40 -13 16 34 36 9 -51

-2-10-14-1847-185-190-197-176-139-123-159-103-103-103-185-198-1113-137-127-153-11-20-20-40-49-24-16

10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

17-6-1969 500-150 7-20-20

75-9-1400 11-63 71-65 66-25 21-24 26-61-31-45-51 72-73-112-85-87-174-201-150-12-15-16-28

$$z = 0.18000 - 20.59 \cdot 64 - 59 \cdot 61 - 46 \cdot 36 - 36 \cdot 36 - 21 \cdot 14 - 25 \cdot 48 - 87 \cdot 134 - 75 \cdot 135 - 39 \cdot 481 - 336 \cdot 188 - 43 \cdot 52 \cdot 36 - 3 \cdot 36$$

Z = 0.22000 76 52 35 37 39 47 53 70 87 92 82 59 53 17 6 54 -23 -9 439 684 324 68 133 120 70 76

Z = 0.26698 119 86 51 43 52 70 78 97 109 97 73 54 62 38 39 88 32 169 787 993 415 29 121 148 111 119

~~Z = 0.30000 -9 -49 -65 -73 -70 -48 -46 -42 -42 -47 -45 -55 -50 -67 -90 -41 -96 -186 -49 -28 -243 -199 7 24 -4 -9~~

Z = 0.34000 -45 -99 -89 -85 -85 -63 -68 -72 -66 -49 -23 -32 -36 -39 -77 -59 -63 -208 -362 -420 -310 -61 45 -6 -14 -45

Z = 0.38000 18 -44 -34 -29 -24 -4 -9 -5 18 50 72 54 39 24 -19 -17 25 38 56 107 173 178 83 37 67 18

Z = 0.42000 9 -15 -5 -15 -21 -16 -14 -5 20 49 90 88 143 100 -9 -27 -4 11 115 233 222 116 42 53 60 9

$$7 = -0.46000 \quad -1 \quad 16 \quad 13 \quad -9 \quad -22 \quad -23 \quad -2 \quad 71 \quad 20 \quad 46 \quad 47 \quad 164 \quad 378 \quad 345 \quad 0 \quad -10 \quad -13 \quad 210 \quad -7 \quad 243 \quad 47 \quad 13 \quad 2 \quad 4 \quad 16 \quad 34 \quad 2 \quad 47 \quad 32 \quad 5 \quad 24$$

RMAX = 4.83354+003

$$Y = 0.24000$$

$$C = 2.666717 - 0.01$$

RMAX = 4.833-54+003

$$Y = 0.26000$$

C = 2.66717-001

s/1

LIST OF PEAK POSITIONS AND THEIR HEIGHTS

ED=ELECTRON DENSITY (IN E/A**3 IF INPUT DATA
ARE IN ELECTRONS)=(Z/VOL)*(RMAX/999.)*RHO
IF LISTED, X(A) ETC REFER TO NEW CELL B WITH B2 PARALLEL A2
B1 PARALLEL TO A2XA3, B3 PARALLEL TO B1XB2

NO.	X	Y	Z	RHO	ED (E/A**3)
6 ①	-0.2500	0.5000	-0.2418	999	(32.525) >A3333
2	0.2500	0.0000	0.2418	999	(32.525) >A3333
3	-0.5000	0.5000	-0.0200	548	{ (17.839) >A1EA2
4	0.5000	0.5000	-0.0200	548	{ (17.839) >A1EA2
5	-0.5000	0.0000	0.0200	548	{ (17.839) >A1EA2
Ow1 ⑥	0.5000	0.0000	0.0200	548	{ (17.839) >A1EA2
7	-0.0200	0.5000	-0.5000	430	{ (14.013) >A1EA2
8	-0.0200	0.5000	0.5000	430	{ (14.013) >A1EA2
9	0.0200	0.0000	-0.5000	430	{ (14.013) >A1EA2
Ow2 ⑩	0.0200	0.0000	0.5000	430	{ (14.013) >A1EA2
11	-0.0286	0.4185	0.0280	290	{ (9.438) >A3333
O12 ⑫	0.0286	0.0815	-0.0280	290	{ (9.438) >A3333
O11 ⑬	-0.1400	0.2600	-0.2200	288	{ (9.387) >A2F.1
14	0.1400	0.2400	0.2200	288	{ (9.387) >A2F.1
15	0.4600	0.0800	-0.4600	274	{ (8.927) >A2F.1
16	-0.4600	0.4200	0.4600	274	{ (8.927) >A2F.1
17	-0.3587	0.2653	-0.2935	274	{ (8.905) >A3333
O21 ⑯	0.3587	0.2347	0.2935	274	{ (8.905) >A3333
19	0.4734	0.0801	0.5000	255	{ (8.286) >A3333
O22 ⑰	20 -0.4734	0.4199	-0.5000	255	{ (8.286) >A3333
O15 ⑱	21 0.3730	0.2384	-0.3222	244	{ (7.960) >A3333
22	-0.3730	0.2616	0.3222	244	{ (7.960) >A3333
O13 ⑲	23 -0.1266	0.2673	0.1740	240	{ (7.808) >A3333
24	0.1266	0.2327	0.1740	240	{ (7.808) >A3333
25	-0.2600	0.5000	-0.4200	233	{ (7.599) >A2F.1

26 0.2600 0.0000 0.4200 233 (7.599) >A2F.1

27 0.5000 0.4200 -0.5000 225 (7.317) >A1EA2

28 0.5000 0.4200 0.5000 225 (7.317) >A1EA2

29 -0.5000 0.0800 -0.5000 225 (7.317) >A1EA2

30 -0.5000 0.0800 0.5000 225 (7.317) >A1EA2

N₂ 31 0.4172 0.2957 -0.5000 220 (7.158) >A3333

32 0.4172 0.2957 0.5000 220 (7.158) >A3333

33 -0.4172 0.2043 0.5000 220 (7.158) >A3333

34 -0.4172 0.2043 -0.5000 220 (7.158) >A3333

N₁ 35 -0.0824 0.2055 -0.0186 218 (7.105) >A3333

36 0.0824 0.2945 0.0186 218 (7.105) >A3333

37 -0.4128 0.5000 -0.2434 148 (4.832) >A3333

38 0.4128 0.0000 0.2434 148 (4.832) >A3333

39 -0.3400 0.5000 -0.5000 139 (4.514) >A1EA2

40 -0.3400 0.5000 0.5000 139 (4.514) >A1EA2

41 0.3400 0.0000 -0.5000 139 (4.514) >A1EA2

42 0.3400 0.0000 0.5000 139 (4.514) >A1EA2

43 -0.5000 0.5000 -0.2600 119 (3.878) >A1EA2

44 0.5000 0.5000 -0.2600 119 (3.878) >A1EA2

45 -0.5000 0.0000 0.2600 119 (3.878) >A1EA2

46 0.5000 0.0000 0.2600 119 (3.878) >A1EA2