

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

VASIĆ V. DRAGOMIR

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA
DIAQUO-BIS(FURFURAL S-METILIOSEMIKARBAZONAT)
NIKLA(II)DIFERHLORATA
 $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

Diplomski rad

Novi Sad, 1985.

Zahvaljujem se profesoru dr Vladimiru Divjakoviću,
na pruženoj svesrdoj pomoći pri izradi ovog
diplomskog rada.

S A D R Ž A J

I TEORIJSKI DEO

1.0. Uvod	2
1.1. Fazni problem u strukturnoj analizi	3
1.2. Patterson-ova sinteza.....	8
1.3. Utačnjavanje rešene strukture i faktor tačnosti	10
1.4. Merenje gustine kristala i određivanje broja stehiometrijskih jedinica u elementarnoj čeliji	13

II EKSPERIMENTALNI DEO

2.0. Uvod	16
2.1. Kristalografski podaci	16
2.2. Rešavanje kristalne strukture	19
2.3. Opis kristalne strukture	20

III ZAKLJUČAK	24
---------------------	----

IV LITERATURA	26
---------------------	----

I T E O R I J S K I D E O

1.0. UVOD

Osnovni cilj istraživanja kristalne strukture metodom difrakcije rendgentskih zraka na monokristalu je da se dobiće slika gradje kristala. Strukturu analizu kristala uslovno možemo podeliti na tri etape koje su medjusobno usko povezane.

Prva etapa daje nam informacije o kristalografskim podacima kao što su: dimenzija i oblik elementarne čelije, simetrija kristalne rešetke, merena i računata gustina kristala i broj steheometrijskih jedinica u elementarnoj čeliji. Ako su nam poznati gore navedeni podaci i izmereni inteziteti difrakcije možemo odrediti razmeštaj atoma u elementarnoj čeliji kristala, što je zadatak druge etape u istraživanju kristalne strukture. Preciznije rečeno, ovde odredjujemo koordinate svih atoma u elementarnoj čeliji, kao i medjuatomska rastojanja i uglove sa što većom tačnošću. Treća etapa predstavlja utvrđivanje predpostavljenog razmeštaja atoma poredjenjem izračunate i posmatrane difrakcione slike. Ovde treba uzeti u obzir greške učinjene pri merenju.



1.1. FAZNI PROBLEM U STRUKTURNOJ ANALIZI

Određivanje kristalne strukture može se razmatrati preko raspodele rasejavajuće supstance u elementarnoj čeliji. Za rasejanje x-zraka na supstanci odgovorni su elektroni. Koncentracija elektrona u kristalu je najveća baš tamo gde se nalaze atomi i zbog toga maksimumi funkcije elektronske gustine u elementarnoj čeliji odgovaraju koordinatama atoma.

Matematički model koji se u rendgenskoj strukturnoj analizi koristi za nalaženje raspodele elektronske gustine u elementarnoj čeliji ostvaruje se pomoću teorema o razvoju periodične funkcije u Fourier-ov red.

Elektronska gustina u kristalu (broj elektrona u jediničnoj zapremini) je trodimenzionalna periodična funkcija koordinate i može se pomoću trodimenzionalnog Fourier-ovog reda predstaviti kao

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (1)$$

gde su x, y, z koordinate neke tačke u elementarnoj čeliji, a $F(hkl)$ je strukturni faktor za neki skup indeksa (hkl) .

Glavni problem koji znatno komplikuje rešavanje strukture je u tome što su koeficijenti Fourier-ovog razvoja elektronske gustine, strukturni faktori - kompleksne veličine.

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp[i\alpha(hkl)] \quad (2)$$

Iz izmerenih integralnih intenziteta difraktovanog zračenja sa monokristala dobija se samo modul strukturne amplitude $|F(hkl)|$, a ne i argument koji zavisi od faze difraktovanog zračenja.

Integralni intenzitet difraktovanog rendgenskog zračenja dat je sledećim izrazom:

$$I(hkl) = K|F(hkl)|^2 L(\theta) P(\theta) A \quad (3)$$

gde je veličina $|F(hkl)|$ modul strukturnog faktora, $P(\theta)$ je polarizacioni faktor i $L(\theta)$ je Lorenz-ov faktor, A se naziva apsorpcioni faktor, a K je konstanta. Indeksi (hkl) su celi brojevi koji određuju pravce difrakcionih maksimuma. Strukturni faktori $F(hkl)$ mogu biti izračunati iz uslova pozitivne interferencije rendgenskih zraka rasejanih na kristalu i zavise od raspodele određenih vrsta atoma u elementarnoj celiji

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad (4)$$

ovde je f_j - atomski faktor rasejanja j -tog atoma u elementarnoj celiji, a x_j , y_j , z_j njegove relativne koordinate.

Rendgenski zraci rasejeni na elektronskom omotaču atoma delimično su defazovani što izaziva slabljenje intenziteta rasejanog zračenja za sve uglove $\theta \neq 0$. Ovu zavisnost izražava veličina

$$f_j = f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \quad (5)$$

koja se naziva atomski faktor rasejanja i predstavlja moć rasejanja rendgenskog zračenja jednim atomom. Definiše se kao odnos amplitude talasa rasejanog sa atoma i amplitude talasa rasejanog sa slobodnog elektrona.

Veličina $2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$ u izrazu (4) predstavlja vrednost početne faze rasejanog zračenja na pojedinim atomima iz elementarne celije u difrakcionom pravcu (hkl) . Izraz (4) daje vezu izmedju početnih faza zraka, difrakcionog pravca i koordinata odgovarajućeg atoma.

Modul struktturnog faktora možemo napisati na sledeći način:

$$F(hkl) = \sqrt{\left[\sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2 + \left[\sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \right]^2} \quad (6)$$

Da bi prema izrazu (1) bilo moguće izračunati vrednost elektronske gustine u okolini proizvoljne tačke (x, y, z) u elementarnoj čeliji, neophodno je poznavanje struktturnih faktora $F(hkl)$, kao koeficijenta Fourier-ovog reda.

Prema izrazu (2) za poznavanje struktturnih faktora za svaku trojku indeksa (hkl) , treba imati podatke o njihovim absolutnim vrednostima $|F(hkl)|$ i podatke o fazama $\alpha(hkl)$. Prvi skup podataka dobijamo na osnovu merenih intenziteta difraktovanog rendgenskog zračenja. Veza između merenih intenziteta $I(hkl)$ i modula struktturnih faktora $|F(hkl)|$ data je izrazom (3).

Drugi skup podataka čine, direktnom merenju nepristupačne, faze $\alpha(hkl)$. Ako bi faze rasejanog zračenja na neki način bile tačno odredjene, nakon izmerenih intenziteta, bilo bi moguće izračunati sve Fourier-ove koeficijente $F(hkl)$ u sumi (1), a prema tome i vrednosti za $\rho(x, y, z)$. Na mestima gde je $\rho(x, y, z)$ uzima maksimalne vrednosti nalaze se pojedini atomi, te je na taj način omogućeno stvaranje trodimenzione predstave o kristalnoj strukturi.

Odredjivanje faza struktturnih faktora izaziva nove teškoće u rendgenskoj analizi kristala, poznate pod imenom "fazni problem". "Fazni problem" može se rešavati direktno i indirektno. Direktni metod se sastoji u odredjivanju početnih faza pojedinih refleksija, polazeći od odnosa njihovih intenziteta. Indirektni način rešavanja "faznog problema" sastoji se u dobijanju nekih konkretnih podataka o rasporedu nekoliko atoma, i na osnovu toga se računaju struktturni faktori u prvoj aproksimaciji. Sa ovim približnim struktturnim faktorima računa se

približna Fourier-ova sinteza za funkciju elektronske gustine $\rho(x, y, z)$. Medju maksimumima ove funkcije nalaze se sem zadatah još i novi maksimumi. U sledećem koraku, odnosno novoj Fourier-ovoj sintezi, koordinate novih maksimuma se zadaju kao poznate. Ponavljanjem ovog postupka (često su dovoljne dve do tri Fourier-ove sinteze da bi se dobili svi atomi iz elementarne čelije) dolazi se do ispravnog modula kristalne strukture koji se dalje utačnjava.

Za rešavanje "faznog problema" ukratko će biti opisano nekoliko metoda.

a) Metod "probe i greške"

Ova metoda je istorijski prva metoda koja je upotrebljena za rešavanje kristalne strukture. Ovaj se metod i danas koristi ukoliko se iz bilo kojih razloga može nešto zaključiti o razmeštaju svih ili samo jednog dela atoma u elementarnoj čeliji. Uvrštavajući te koordinate u formulu za $F(hkl)$ dobija se kalkulisana tj. izračunata vrednost strukturnih faktora: $|F_c(hkl)|$. Njihov iznos se uporedi sa merenim vrednostima $|F_o(hkl)|$. Stepen slaganja se daje preko R - faktora

$$R = \frac{\sum |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|}{\sum |F_o(hkl)|}$$

Što je ovaj

Što je ovaj faktor manji to je znak da je uzeti strukturalni model tačan.

Ova metoda danas ima mali praktični značaj pošto može da služi samo kod rešavanja prostih struktura.

b) Metoda izomorfne zamene

Ova metoda se koristi za fazno određivanje kod izomorfnih kristala. Ako je već poznata struktura nekog jedinjenja tada se struktura jedinjenja koja je pravom izomorfna, rešava po toj metodi.

Metoda počiva na tome da se par izomorfnih kristala, koji se razlikuju samo po vrsti teškog atoma, pažljivo izmere

intenziteti svih refleksija i iz Patterson-ove sinteze odredi položaj teškog atoma. Na osnovu veličine intenziteta i poznatog položaja oba teška atoma može se odrediti faza strukturnog faktora. Zbog toga se i kaže da je ova metoda za eksperimentalno odredjivanje faze.

c) Metod teškog atoma

Kao što i sam naziv kaže ova metoda se primenjuje kada u elementarnoj čeliji postoji jedan ili više teških atoma (težak atom je atom sa dovoljno velikim rednim brojem tj. sa velikim brojem elektrona) pored lakih atoma.

Ovde se koristi Patterson-ova funkcija čijom se analizom može dobiti položaj "teških atoma". Znajući ove položaje moguće je približno izračunati faze strukturalnih amplituda, a na osnovu toga može biti odredjena i približna elektronska gustina. U ovoj prvoj aproksimaciji elektronska gustina će ispoljavati maksimume na mestima zadatih teških atoma, no pored njih će se naći i maksimumi koji odgovaraju položajima do tada nepoznatih atoma. Sada se uz pomoć starih i položaja novonadjenih atoma određuje nova gustina koja će pokazati nove maksimume tj. do tada neodredjene položaje atoma. Ovaj postupak izračunavanja elektronskih gustina počev od jednog grubog modela metodom sukcesivnih Fourier-ovih aproksimacija, predstavlja postupak rešavanja kristalne strukture.

d) Direktna metoda

Ova statistička metoda koristi se kod rešavanja struktura onih kristala koji se sastoje od podjednako teških atoma. Kod ove metode se za odredjivanje početnih faza polazi od merenih intenziteta pojedinih refleksija. Metod se sastoji u tome da se primenom statističke zavisnosti izmedju refleksija odrede njihove faze sa prihvatljivom verovatnoćom.

1.2. PATTERSON-OVA SINTEZA

Indirektno rešavanje faznog problema zasniva se na računanju trodimenzionalnog Fourier-ovog reda. Ovaj metod je razradio Patterson.

Trodimenzionalna Pattersonova funkcija definisana je izrazom

$$P(u, v, w) = V_c \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 g(x, y, z) g(x+u, y+v, z+w) dx dy dz \quad (7)$$

Iz definicije Pattersonove funkcije odmah se vidi da je podintegralna funkcija različita od nule samo ako se na mestima (x, y, z) i $(x+u, y+v, z+w)$ nalaze atomi, odakle sledi da parametri (u, v, w) predstavljaju komponente vektora koji spajaju atome.

Pattersonova funkcija ima sledeće osobine:

1. Maksimumi Pattersonove funkcije odgovaraju krajevima medjuatomskih rastojanja. Visine ovih maksimuma srazmerne su proizvodu elektronskih gustina na krajevima medjuatomskih rastojanja, odnosno proizvodu rednih brojeva odgovarajućih atoma.
2. Elementarna čelija od N atoma sadrži približno $N(N-1)$ medjuatomskih vektora, odnosno $N(N-1)$ maksimuma na Pattersonovoj mapi.
3. Pattersonova funkcija se odlikuje složenošću koja raste sa brojem atoma u elementarnoj čeliji, pa se zbog toga u nekim slučajevima cela struktura ne može rešiti.
4. Zbog velikog broja maksimuma u Pattersonovoj funkciji može se dogoditi da se maksimumi poklope jer sasvim je moguće da se nadju dva vektora ista po veličini i pravcu.

Ako se u relaciji (7) uvrste vrednosti za elektronsku gustinu prema relaciji (1) dobiće se izraz:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i(hu+kv+lw)} \quad (8)$$

Kvadрати модула структурних фактора одредјују се непосредно из интензитета рендгенских дифракција, па према томе Pattersonов ред (8) може бити једнозначно израчунат. У Pattersonовој векторској мапи доминирају максимуми који одговарају међуатомским растојanjima teških atoma. Максимуми који одговарају векторима између лаких атома тешко се могу препознати због prisustva fona. Zbog toga, iz Pattersonove mape одредјујемо само положај teških атома. Помоћу добијених координата teških атома израчунавају се структурни фактори $F_c(hkl)$, на основу којих се према једначини (1) може израчунати Fourier-ова suma elektronske gustine u prvoj aproksimaciji. U Fourier-овој мапи ће се сем максимума који одговарају задатим координатама teških атома појавити још и нови максимуми. U sukcessivno ponavlјајући овај поступак израчунавања Fourierove sinteze približavamo сe realnoj strukturi kristala.

Da bi дошли до коначно исправног modela strukture, односно да би добили коordinate svih атома u elementarnoj ћелиji користи се differentna Fourierova sinteza.

Differentna Fourierova sinteza definiše se kao:

$$\rho_{obs} - \rho_{cal} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (F_{obs} - F_{cal}) \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (9)$$

$$\text{gde je } \rho_{obs} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{obs} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

електронска густина u elementarnoj ћелиji računata na основу опаžених структурних фактора i фаза добијених утврђивањем nepotpune strukture, a

$$\rho_{\text{cal}} = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{\text{cal}} \cdot e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

je elektronska gustina u elementarnoj čeliji izračunata na osnovu izračunatih strukturnih faktora i istih faza nepotpune strukture.

Ako je model strukture (ρ_{cal}) isti kao i stvarna struktura diferentna Fourierova mapa davaće u svim oblastima vrednost nula. Ako međutim, u modelu strukture nedostaju neki lakši atomi, na primer atomi vodonika ili je u procesu utačnjavanja modela neki od atoma lociran na pogrešno mesto, diferentna Fourierova mapa ukazivaće svojim maksimumima i minimumima na mesta u elementarnoj čeliji gde je potrebno izvršiti povećanje ili smanjenje elektronske gustine. Na primer ako je utačnjena kristalna struktura, a pri tome nisu uzeti u obzir položaji atoma vodonika, onda će diferentna Fourierova sinteza ispoljavati maksimume baš na mestima gde ovi atomi vodonika nedostaju, pod uslovom da su merenjem strukturalnih faktora F_{obs} izvršena dovoljno precizno.

1.3. UTAČNJAVANJE REŠENE STRUKTURE I FAKTOR TAČNOSTI

Kada su odredjeni položaji svih atoma u elementarnoj čeliji, potrebno je izvršiti utačnjavanje njihovih koordinata.

Jedan od metoda utačnjavanja jeste metod najmanjih kvadrata. Sastoji se u tome da se postigne što bolje slaganje modula izračunatih strukturalnih faktora $|F_c(hkl)|$ i modula strukturalnih faktora dobijenih merenjem integralnih intenziteta $|F_o(hkl)|$. U principu metod se sastoji u tome da suma

$$S = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [\phi(F_o) - \phi(F_c)]^2 \quad (10)$$

ima najmanju vrednost.

Veličina $\phi(F_o)$ je zadata, dobijena iz eksperimenta, a veličina $\phi(F_c)$ zavisi od koordinata atoma koji se utačnjavaju. Veličina ω_{hkl} predstavlja težinski množitelj dodeljen svakoj pojedinačnoj refleksiji(hkl) i pokazuje relativnu ocenu tačnosti intenziteta. Ako se za $\phi(F)$ izabere $|F(hkl)|$ relacija (10) ima oblik:

$$S = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [|F_o(hkl)| - |F_c(hkl)|]^2 \quad (11)$$

Koordinate atoma za koje je ispunjen uslov da izraz (11) ima najmanju vrednost predstavljaju tražene koordinate u elementarnoj celiji. To se matematički može izraziti na sledeći način:

$$\frac{\partial S}{\partial x_v} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial y_v} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial z_v} = 0 \quad v = 1, 2, 3, \dots, n. \quad (12)$$

Atomi u kristalu izvode termičke vibracije čija je frekvencija mala u odnosu na frekvenciju rendgenskog zračenja. Uticaj termičkog kretanja na rendgensku difrakciju ogleda se u slabljenju intenziteta difraktovanog zračenja. Teorijski i eksperimentalno je dokazano da usled termičkog kretanja dolazi do promene sposobnosti rasejanja atoma. Rasejavajuća sposobnost atoma koji vrši termičko kretanje može se napisati kao:

$$f = f_o \cdot e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (13)$$

gde je B izotropni temperaturni koeficijent. U slučajevima izotropnog termičkog kretanja atoma srednji kvadrat amplitude oscilovanja je isti u svim pravcima i definiše sfersku površinu oko ravnotežnog položaja atoma.

U opštem slučaju restitucione sile koje vezuju atome u kristalnoj rešeci, zavisne su od pravca, tako da srednji kvadrat amplitude oscilovanja atoma nije u svim pravcima isti. Površina koju opisuje srednji kvadrat amplitute termičkog oscilovanja atoma biće troosni elipsoid, a temperaturni koeficijent biće tenzor drugog reda.

Izraz za anizotropnu temperaturnu korekciju atomskog faktora rasejanja može biti prikazan na sledeći način:

$$f = f_0 \cdot \exp[-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)] \quad (14)$$

gde su

$$b_{11} = \frac{1}{4}B_{11}a^{*2} \quad b_{12} = \frac{1}{4}B_{12}a^{*}b^{*}$$

$$b_{22} = \frac{1}{4}B_{22}b^{*2} \quad b_{13} = \frac{1}{4}B_{13}a^{*}c^{*}$$

$$b_{33} = \frac{1}{4}B_{33}c^{*2} \quad b_{23} = \frac{1}{4}B_{23}b^{*}c^{*}$$

pri čemu su a^*, b^*, c^* periodi translacije recipročne rešetke, a $B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{12}, B_{13}, B_{23}$ su komponente tenzora anizotropnog temperaturnog koeficijenta i izračunavaju se u jedinicama Å^2 .

Ako se istovremeno sa utačnjavanjem koordinata vrši utačnjavanje anizotropnih temperaturnih koeficijenata B_{ij} , po red uslova (12), potreban je i uslov

$$\frac{\partial S}{\partial B_{ij}} = 0 \quad i,j = 1,2,3 \quad (15)$$

Ako se vrši samo izotropno utačnjavanje, onda se pored uslova (12) za utačnjavanje koordinata, dodaje i uslov

$$\frac{\partial S}{\partial B} = 0 \quad (16)$$

Broj podataka (hkl) na osnovu kojih se vrši utačnjavanje metodom najmanjih kvadrata, smatra se da je optimalan ako na svaku promenljivu, koja se utačnjava, dolazi oko deset izmernih intenziteta.

Kriterijum za pravilan put rešavanja strukture i utačnjavanje koordinata, treba da bude suma svih razlika izmedju $|F_o|$ i $|F_c|$ koja se mora sistematski smanjivati. Stepen slaganja strukture sa "pravom strukturu" izražava se izrazom:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad (17)$$

i naziva se R-faktor ili faktor tačnosti. Ukoliko je R-faktor manji, utoliko su koordinate atoma tačnije odredjene. Veličina R-faktora ne može biti svedena na nulu, jer je $|F_o|$ uvek odredjen sa nekom greškom, a ne može se tačno izračunati ni faktor $|F_c|$ zbog nepoznavanja dovoljno tačnih f-krivih atomskih faktora rasejanja. Ako je R-faktor ispod 0,2 (ispod 20 %), kristalna struktura se može smatrati uspešno rešenom.

1.4. MERENJE GUSTINE KRISTALA I ODREĐIVANJE BROJA STEHIOMETRIJSKIH JEDINICA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI

Gustina minerala definiše se kao količnik mase i zapreme

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Ovaj podatak je neophodan pri analizi hemijskog sastava, nečistoća, primesa i defekata minerala. Takođe je od značaja poznavanje gustine minerala pre no što se otpočne sa rešavanjem njegove kristalne strukture. Na osnovu ovog podatka mogu biti izvedeni korisni zaključci o strukturnoj jedinici i njihovom broju u elementarnoj čeliji ispitivanog minerala. Broj strukturalnih jedinica Z čija je molekulska masa M, može se izračunati ako su prethodno određeni zapremina elementarne čelije i gustina. Masa elementarne čelije kristala izražena u apso-

nati ako su prethodno odredjeni zapremina elementarne čelije i gustina. Masa elementarne čelije kristala izražena u apsolutnim jedinicama (gr.) može biti napisana kao $m = Z \cdot M/N$
 $m = Z \cdot M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}$ gr. Istovremeno je moguće izračunati zapreminu elementarne čelije kao $V = a \cdot b \cdot c \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$, gde su a, b, c dužine strana elementarne čelije (pravougaone) izražene u angstromima ($1\text{\AA} = 10^{-8} \text{cm}$). Tako se za gustinu može pisati:

$$\rho = \frac{Z \cdot M \cdot 1,66 \cdot 10^{-24}}{a \cdot b \cdot c \cdot 10^{-24}} \text{gr/cm}^3$$

ili ako se reš po Z:

$$Z = \frac{V \cdot \rho}{M \cdot 1,66}$$

gde su V i ρ odredjeni eksperimentalno.

Ovako izračunato Z blisko je celom broju. Ako se sada uzme za vrednost broja Z taj ceo broj i izračunata gustina prema gornjem obrascu dobiće se vrednost ρ_c , bliska izmerenoj ρ_0 . Izračunata gustina ima nešto veću vrednost od merene zbog toga što defektnost kristala nije uzeta u obzir pri njenom izračunavanju.

Kada raspolaćemo sa dovoljno materijala gustina minerala može biti merena piknometrom. Meri se masa kristala koje je potrebno prethodno dobro očistiti i koji se zatim stavlja u piknometar sa tečnošću. Ova vrednost se označava sa m_k . Zatim se meri masa praznog piknometra m_p , dobiće se sledeći izraz za gustinu kristala:

$$\rho = \frac{m_k}{m_p + m_k - m_a}$$

pod predpostavkom da je kao tečnost korištena destilovana voda. Ukoliko se raspolaze sa neznatnom količinom materijala (nekoliko sitnih monokristala) najpogodnija je metoda lebdenja za određivanje gustine. Najpre se mešanjem tečnosti različitih

gustina postigne da kristal u takvoj mešavini lebdi, pa se zatim odredjuje gustina tečnosti piknometrom. Time je odredjena istovremeno i gustina kristala. Najčešće korišćene tečnosti kod metode lebdenja za odredjivanje gustine minerala su tzv. Kleričeva tečnost koja se meša sa vodom i metilenjodid koji se meša sa etrom. Kleričeva tečnost je rastvor talijumformiata i taliumalonata sa maksimalnom gustinom od $4,2 \text{ gr/cm}^3$, razblažuje se vodom. Metilenjodid ili Braunova tečnost ima maksimalnu gustinu od $3,32 \text{ gr/cm}^3$, razblažuju se etrom ili benzolom, a koristi se za merenje gustina kristala rastvorljivih u vodi.

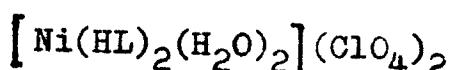


II E K S P E R I M E N T A L N I D E O

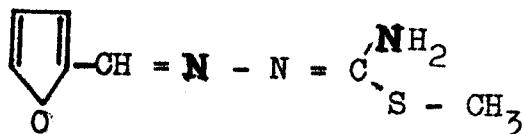
2.0. UVOD

Tema ovog rada je rešavanje kristalne strukture jednog kompleksa nikla sa S-metiltiosemikarbazonom furfurala, jednim novim ligandom za koga je način koordinacije oko atoma metala bio nepoznat.

Hemijiska formula ispitivanog jedinjenja je:



a dobijena je u ovoj konačnoj formi na osnovu rezultata rentgeno-strukturne analize. Oznaka HL u formuli odnosi se na pomenuti ligand. Njegova strukturna formula može se prikazati kao:



Na osnovu rezultata našeg rada ustanovljeno je da je ligand helatnog tipa i da se bidentatno vezuje za centralni ion Ni(II). Ta se veza realizuje preko atoma azota iz NH₂ grupe i grupe hidrazinskog ostatka koji su u strukturnoj formuli naznačeni masnom bojom.

2.1. KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA $[\text{Ni}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$

Monokristali ovog hemijskog jedinjenja su zelene boje, transparentni i u obliku nepravilnih pločica.

Pogodnim izborom pojedinih kristala dobijeni su uzorci za snimanje rendgenskom difrakcijom kao i uzorci za merenje gustine.

Gustina je odredjena flotacionom metodom u smeši benzola i metilenjodida, a iznosi

$$\rho_0 = 1,75 \text{ g/cm}^3$$

Oscilacioni snimci oko pravca koji su birani po morfološkom kriterijumu(paralelno ili normalno na uočene ivice ili pljosni kristala) nisu posedovali simetriju slojnih linija što je odmah ukazivalo na mogućnost triklinske simetrije.Ovo je i potvrđeno Weisenberg-ovim snimcima oko izabranih pravaca za osnovne periode translacije. Konačno moguće prostorne grupe za triklinski sistem su $P\bar{1}$ ili $\bar{P}1$.

Kristalografski podaci za ispitivano jedinjenje su:

1. Bruto formula $\text{NiC}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Cl}_2$

2. Molekulska masa $M_r = 660.04$

3. Osnovne translacije dobijene difraktometrom:

$$a = 7.938(2)\text{\AA} \quad \alpha = 99.34(2)^\circ$$

$$b = 12.039(3)\text{\AA} \quad \beta = 110.44(2)^\circ$$

$$c = 7.807(2)\text{\AA} \quad \gamma = 105.74(2)^\circ$$

4. Zapremina elementarne celije $V = 645,0(7) \text{ \AA}^3$

5. Merena i računata gustina $\rho_0 = 1,75 \text{ g cm}^{-3}$
 $\rho_c = 1,70 \text{ g cm}^{-3}$

6. Prostorna grupa $P\bar{1}$

7. Broj formulskih jedinica: $Z=1$

Izračunavanje perioda elementarne čelije sa oscilacionih snimaka vršeno je preko izraza

$$P = \sqrt{n^2 \lambda^2 \left(1 + \frac{D^2}{(2Y_n)^2}\right)}$$

gde je $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ talasna dužina karakterističnog K-zračenja sa bakarne anode; D je prečnik cilindrične kamere u kojoj je postavljen film za registrovanje difrakcije i iznosi $D = 57,3 \text{ mm}$; Y_n je razmak u milimetrima izmedju odgovarajućih slojnih linija(reda n) na oscilacionom snimku.

Uglovi izmedju recipročnih osa odredjeni su direktnim merenjem sa Weisenberg-ovog snimka nultih slojnih linija.

Na osnovu poznatih recipročnih uglova izmedju recipročnih pravaca izračunati su uglovi izmedju osa triklin-skog sistema:

$$\cos \alpha = \frac{\cos \beta^* \cdot \cos \gamma^* - \cos \alpha^*}{\sin \beta^* \cdot \sin \gamma^*}$$

$$\cos \beta = \frac{\cos \alpha^* \cdot \cos \gamma^* - \cos \beta^*}{\sin \alpha^* \cdot \sin \gamma^*}$$

$$\cos \gamma = \frac{\cos \alpha^* \cdot \cos \beta^* - \cos \gamma^*}{\sin \alpha^* \cdot \sin \beta^*}$$

Na osnovu poznatih perioda i uglova izmedju njih određena je zapremina po formuli:

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

Gustina izračunata na osnovu izraza prikazanom u teorijskom delu za $Z=1$ iznosi:

$$\rho_c = 1,70 \text{ g cm}^{-3}$$

Što je u dobroj saglasnosti sa eksperimentalno određenom gustinom.

2.2. REŠAVANJE KRISTALNE STRUKTURE

Intenziteti rendgenske difrakcije mereni su automatskim difraktometrom za kristal karakterističnim K_{α} -zračenjem iz molibdenske cevi. Izmereno je 2286 nezavisnih refleksija za koje je $2\theta \leq 50^\circ$, a od toga 1318 sa $I > 4\sigma(I)$ koje su korišćene za rešavanje i utvrđivanje strukture.

Fazni problem rešen je metodom teškog atoma iz izračunate trodimenzionalne Fatterson-ove funkcije.

Atom nikla smešten je u centru simetrije u koordinatnom početku, dakle u specijalnom položaju.

Već prva Fourier-ova mreža izračunata na osnovu položaja nikla dala je položaje svih nevodoničnih atoma. Konačno utvrđene koordinate i izotropni temperaturni faktori ovih atoma dati su u tabeli I.

TABELA I
Frakcione koordinate i izotropni temp. parametri ($\times 10^4$)

	x	y	z	$B_{iso}(\text{\AA}^2)$
NI	0	0	0	2.74(2)
CL	3118(2)	2737(1)	6810(2)	3.47(3)
S	1068(3)	3919(1)	83(2)	4.64(6)
O1	1686(10)	2990(5)	5019(8)	7.4(2)
O2	3875(9)	3598(5)	7138(10)	11.4(2)
O3	2512(11)	2425(7)	8181(9)	15.9(2)
O4	4479(12)	1654(8)	7137(14)	14.9(3)
O	1954(8)	1969(5)	4988(8)	6.8(2)
OW	2445(5)	36(4)	9499(6)	5.5(1)
N1	1167(6)	1800(4)	894(6)	3.0(1)
N2	835(8)	1728(4)	2054(7)	4.1(2)
N3	1227(6)	501(4)	2661(6)	3.4(1)
C2	2182(10)	4471(5)	2639(10)	4.4(2)
C1	527(8)	2365(5)	261(3)	3.6(1)
C3	2370(8)	11(5)	4404(8)	3.7(1)
C4	2884(8)	1202(5)	5470(8)	4.0(1)
C5	2939(11)	3021(6)	6567(10)	5.6(2)
C6	4378(13)	2849(8)	7819(10)	5.1(2)
C7	4425(9)	1708(5)	7135(8)	3.2(2)

Utačnjavanje položaja atoma u strukturi vršeno je metodom najmanjih kvadrata i pri izotropnim temperaturnim koeficijentima faktor tačnosti iznosio je 11,2%. Prelaskom na anizotropne temperaturne koeficijente bez uzimanja u obzir atoma vodonika faktor tačnosti iznosio je 7%.

Faktori rasejanja atoma uzeti su iz internacionalnih tablica za rendgensku kristalografiju.

2.3. OPIS KRISTALNE STRUKTURE

U tabeli II dati su rastojanja i uglovi u kompleksnom katjonu i perhloratnom anjonu sa standardnim devijacijama navedenim u zagradi.

Na slici 1. dat je prikaz molekulske strukture kompleksnog katjona i anjona. Kompleksni katjon poseduje centar simetrije u kome je smešten centralni jon Ni(II). Atom nikla okružen je oktaedarski preko četiri atoma azota iz helatnih liganada i dva molekula vode u transpoziciji. Koordinacioni poliedar oko nikla je slabo deformisani oktaedar.

Helatni ligand je bidentnog karaktera tj. ulazi u koordinaciju oko atoma metala koristeći dve atomske veze. Na taj način je potvrđeno da petočlani prsten furfurala ostaje slobodan, i zahvaljujući tome konfiguracija helatnog liganda je približno ravna.

Kompleks je hemijski stabilan prisustvom jona perhlorata tako da se u globalu može govoriti o jonskoj vezi izmedju kompleksa katjona i anjona perhlorata. Međutim, prema dužini veza izmedju kiseonika iz perhloratne grupe (O(1), O(3) i O(4)) i kiseonika iz molekula vode i N(II) može se zaključiti da postoje tri vodonične veze prisutne u ovoj strukturi.

Izmedju kompleksnog katjona i anjona perhlorata dužine veza su:

$$O(W) \dots O(3) = 2.92(1) \text{ \AA}^{\circ}$$

$$O(W) \dots O(4) = 2.84(1) \text{ \AA}^{\circ}$$

$$N(II) \dots O(1) = 2.95(1) \text{ \AA}^{\circ}$$

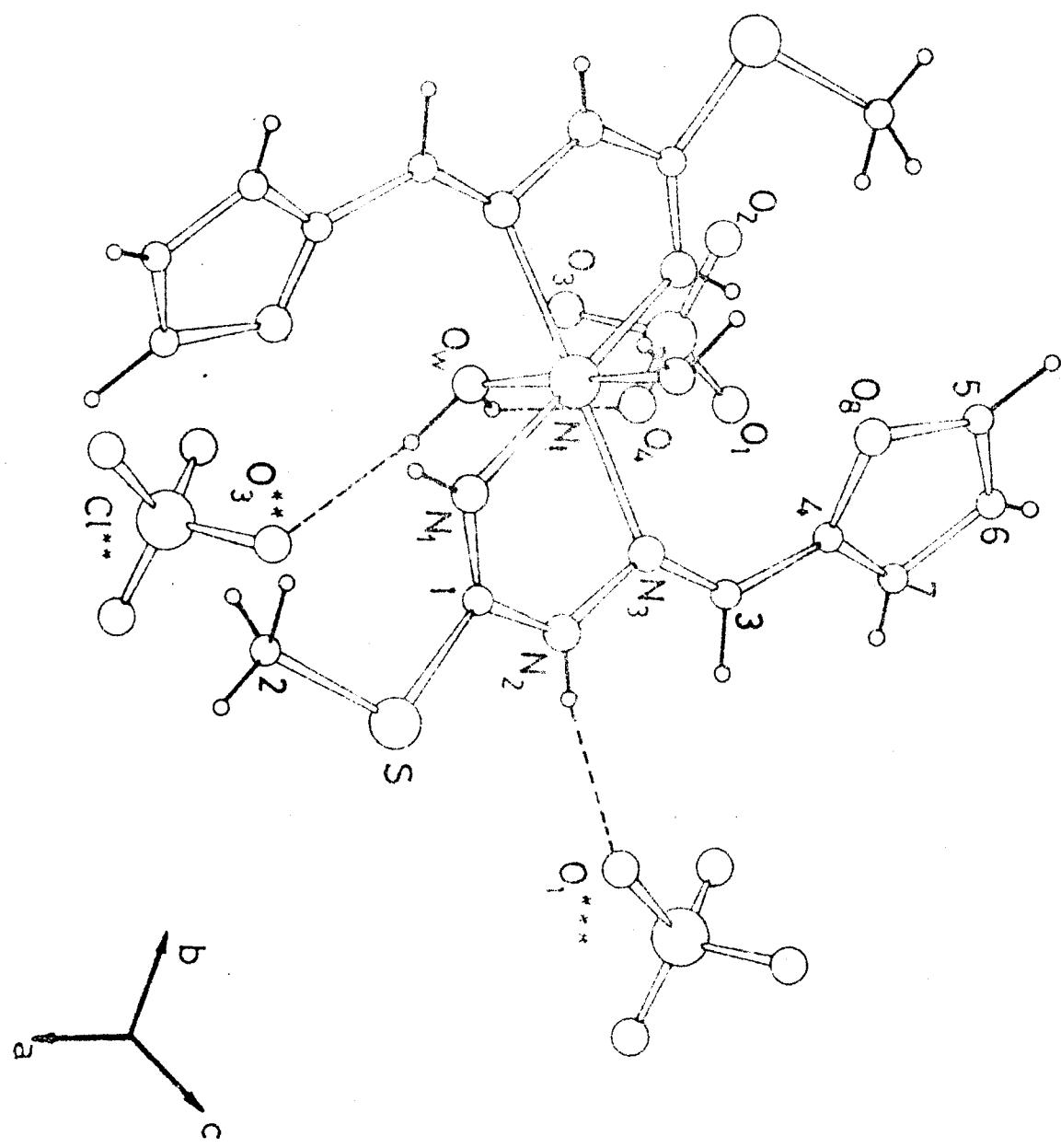
Kompleksni katjon ispoljava izrazitu imido formu tj. u kompleksnom stanju liganda predpostavljena jednostruka C(1)-N(1) veza ima izrazito dvostruki karakter:

$N(1)-C(1) = 1.265(5) \text{ \AA}^{\circ}$. Ovo je proisteklo usled premeštanja jednog atoma vodonika sa N(1) grupe na N(II) hidrazinskog ostanika. Usled toga se primećuje produženje C(1)-N(II) veze od pretpostavljene dvostrukе do vrednosti $1.364(6) \text{ \AA}^{\circ}$.

Tabela II Rastojanja i uglovi u kompleksnom katjonu i perhloratnom anjonu

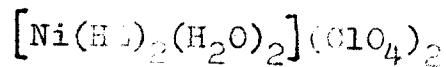
Ni - N(1)	2.002(3)	\AA	C(4) - C(7)	1.336(7)	\AA
Ni - N(2)	2.223(3)		C(4) - O(8)	1.352(6)	
Ni - O _w	2.119(3)		C(7) - C(6)	1.406(7)	
S - C(1)	1.754(4)		C(6) - C(5)	1.310(10)	
S - C(2)	1.795(5)		C(5) - O(8)	1.420(7)	
N(1) - C(1)	1.265(5)		Cl - O(1)	1.380(5)	
N(2) - C(1)	1.364(6)		Cl - O(2)	1.348(4)	
N(2) - N(3)	1.387(4)		Cl - O(3)	1.358(4)	
N(3) - C(3)	1.269(5)		Cl - O(4)	1.367(7)	
C(3) - C(4)	1.427(6)				

N(1) - Ni - N(3)	77.7(2) $^{\circ}$	O(8) - C(4) - C(3)	126.8(7) $^{\circ}$
N(1) - Ni - O _w	91.3(2)	O(8) - C(4) - C(7)	112.0(7)
N(3) - Ni - O _w	88.4(2)	C(6) - C(7) - C(4)	104.9(8)
C(2) - S - C(1)	101.3(4)	C(5) - C(6) - C(7)	110.1(9)
S - C(1) - N(1)	129.7(6)	C(8) - C(5) - C(6)	107.8(9)
S - C(1) - N(2)	111.2(5)	C(5) - O(8) - C(4)	105.1(7)
N(1) - C(1) - N(2)	119.0(5)	O(1) - Cl - O(2)	116.3(5)
Ni - N(1) - C(1)	117.2(5)	O(1) - Cl - O(3)	110.6(5)
C(1) - N(2) - N(3)	113.7(6)	O(1) - Cl - O(4)	107.1(6)
N(2) - N(3) - Ni	104.7(4)	O(2) - Cl - O(3)	109.7(6)
C(3) - N(3) - Ni	140.0(5)	O(2) - Cl - O(4)	112.6(6)
C(4) - C(3) - N(3)	126.6(7)	O(3) - Cl - O(4)	99.3(7)
C(7) - C(4) - C(3)	121.2(7)		



III Z A K L J U Č A K

Ovim radom rešena je kristalna i molekulska struktura Diaquo-bis(furfural S-metiltiosemikarbazonata) nikla (II) diperhlorata



Jedinjenje kristališe u triklinskoj prostornoj grupi P₁ sa sledećim parametrima:

$$a = 7.938(2) \text{ \AA} \quad \alpha = 99.34(2)^\circ$$

$$b = 12.039(3) \text{ \AA} \quad \beta = 110.44(2)^\circ$$

$$c = 7.807(2) \text{ \AA} \quad \gamma = 105.74(2)^\circ$$

Zapremina elementarne čelije je: V=645.0(7) Å³

U elementarnoj čeliji nalaze se z=1 formulske jedinice.

Izmerena vrednost gustine $\rho_o = 1.75 \text{ Mg cm}^{-3}$ u dobroj je saglasnosti sa računatom gustinom $\rho_c = 1.70 \text{ Mg cm}^{-3}$.

Molekulska težina je M_r=660.04.

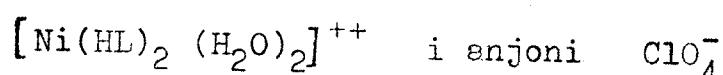
Efektni magnetni moment jedinjenja iznosi $\mu_{\text{eff}} = 5.18 \text{ BM}$

Kristali jedinjenja su zelene boje.

Fazni problem rešen je tako što su odredjene koordinate Ni iz Patterson-ove sinteze metodom teškog atoma, a korigovan metodom najmanjih kvadrata. Položaj teških atoma Ni pronadjeni su iz trodimenzionalne Patterson-ove funkcije dok su relativni položaji ostalih atoma odredjeni Fourier-ovom sintezom na osnovu položaja teškog atoma. Utačnjavanjem metodom najmanjih kvadrata, uzimajući u obzir anizotropske temperaturske faktore postignut je faktor tačnosti R=0,07(7%).

Pri rešavanju ove strukture izračunata su i međumolekulska rastojanja i uglovi koji su dati u tablici 1.

U izgradnji kristalne strukture učestvuju kompleksni katjoni:



vezani vodoničnom vezom. Ni(II) stvara rešetku sa anjonima. On je smešten u centru simetrije i okružen pseudo-oktaedrom sa četiri azotova i dva kiseonikova atoma.

IV L I T E R A T U R A

1. T.L. Blundel and L.N.Johanson, Protein Crystallography, Academic Press, 1976.(prevod na ruskom).
2. J.P. Glusker and K.N. Trueblood, Crystal structure analysis, A primer, Oxford University Press 1972. (prevod na ruskom).
3. H. Lipson and W. Cochran, The determination of crystal structures, Landau, 1953. (prevod na ruskom).
4. Ž. Cetinjić, diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad 1979.
5. D. Savić, diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad, 1980.
6. K. Badrljica, diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad, 1981.
7. M. Mijić, diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad, 1983.