

19. XII. 1980

Фр. д.	Бр. д.	БД.
03	10/72	

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

INSTITUT ZA FIZIKU

SAVIĆ J. DRAGUTIN

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA
BIS(S-ETILATIOSEMIKARBAZID)NIKL(II) JODIDA
 $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{S})_2] \cdot \text{J}_2$

(DIPLOMSKI RAD)

NOVI SAD, 1980.

Ovim putem želim da se zahvalim prof. dr. Vladimiru Divjakoviću, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je kao mentor ovog rada neprekidno pratio njegovu izradu i svesrdno mi pomagao u rešavanju niza problema na koje sam tokom izrade nailazio.

S A D R Ž A J

I T E O R I J S K I D E O	1
1.0. U V O D	1
1.1. MOGUĆNOST ODREDJIVANJA RASPODELE ATOMA U KRISTALU RASEJANJEM RENTGENSKIH ZRAKA	2
1.2. PATERSONOVA FUNKCIJA	7
1.3. UTAČNJAVANJE STRUKTURE I FAKTOR TAČNOSTI	8
II E K S P E R I M E N T A L N I D E O	12
2.0. U V O D	12
2.1. DOBIJANJE UZORAKA I KRISTALOGRAFSKI PODACI	13
2.2. REŠENJE STRUKTURE	16
2.3. OPIS KRISTALNE STRUKTURE	18
III Z A K L J U Č A K	22
IV L I T E R A T U R A	24

I TEORIJSKI DEO

1.0. UVOD

Osnovni cilj istraživanja kristalne strukture metodom difrakcije rentgenskih zraka je taj da se dobije slika gradje kristala. Strukturnu analizu kristala uslovno možemo podeliti na tri etape koje su međusobno 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 možemo odrediti razmeštaj atoma u kristalu, što je zadatak druge etape u istraživanju kristalne strukture. Preciznije rečeno, ovde odredujemo koordinate svih atoma u elementarnoj čeliji, kao i međuatomska 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 posmatranju.

X-zraci su otkriveni krajem 19. veka. Proučavajući njihove osobine Rengen je uspeo da objasni neka svojstva ovih zraka, ali nije uspeo da ostvari difrakciju, interferenciju, odbijanje ili njihovo prelamanje. Kako ove pojave karakterišu talasnu prirodu, u jednom trenutku se posumnjalo da x-zraci imaju talasna svojstva. Talasnu prirodu ovih zraka isticali su fizičari-teoretičari. Saglasno Lorenc-Maksvelovoj teoriji

elektromagnetska priroda x-zraka proizilazi kao posledica nagle promene brzine elektrona pri njihovom stvaranju. Zomerpfeld je uspeo da približno izračuna talasnu dužinu x-zraka: $\lambda = 4 \cdot 10^{-9}$ cm. Zahvaljujući ovoj činjenici, Laue je 1912. g. predpostavio da bi pogodna difrakcionala rešetka za x-zrake mogao biti kristalni medijum u kome se rasejavajući centri (atomi) nalaze na rastojanjima koja su uporedljiva sa talasnom dužinom x-zraka. Na ovaj način je uspeo da eksperimentalno demonstrira difrakciju rentgenskih zraka na kristalima, a samim tim i potvrđi njihovu talasnu prirodu. Nešto kasnije, Evald daje objašnjenje o prostiranju elektromagnetskih talasa u kristalima. Fizičari Fridrik i Knipring načinili su istorijski snimak difrakcije x-zraka na kristalu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Te iste 1912 godine Brag je uspeo da na osnovu difrakcione slike dobijene na kristalima NaCl-a odredi pravilan raspored atoma u elementarnoj ćeliji. On se rukovodio idejom da se iz difrakcione slike x-zraka, poznate talasne dužine, može odrediti struktura rasejavajućeg tela, tj. kristalna struktura supstance na kojoj je rentgensko zračenje difraktovalo.

Tako je u toku jednog kratkog vremenskog perioda uspešno potvrđena talasna priroda rentgenskih zraka i demonstrirana mogućnost njihovog korišćenja za određivanje kristalne strukture materijala.

1.1. MOGUĆNOST ODREĐIVANJA RASPODELE ATOMA U KRISTALU RASEJANJEM RENTGENSKIH ZRAKA

Laueov eksperiment difrakcije x-zraka na kristalima, pokazao je pored toga što x-zraci imaju talasnu prirodu, i to da su atomi u kristalu pravilno periodično raspoređeni, te da kristal predstavlja prostornu difrakcionu rešetku za rentgenske zrake. Time je potvrđena ranija pretpostavka o periodičnoj unutrašnjoj izgradnji kristalne materije.

Izgradnja jednog makrokristala može se prikazati na taj način što veliki broj elementarnih zapremina naležu

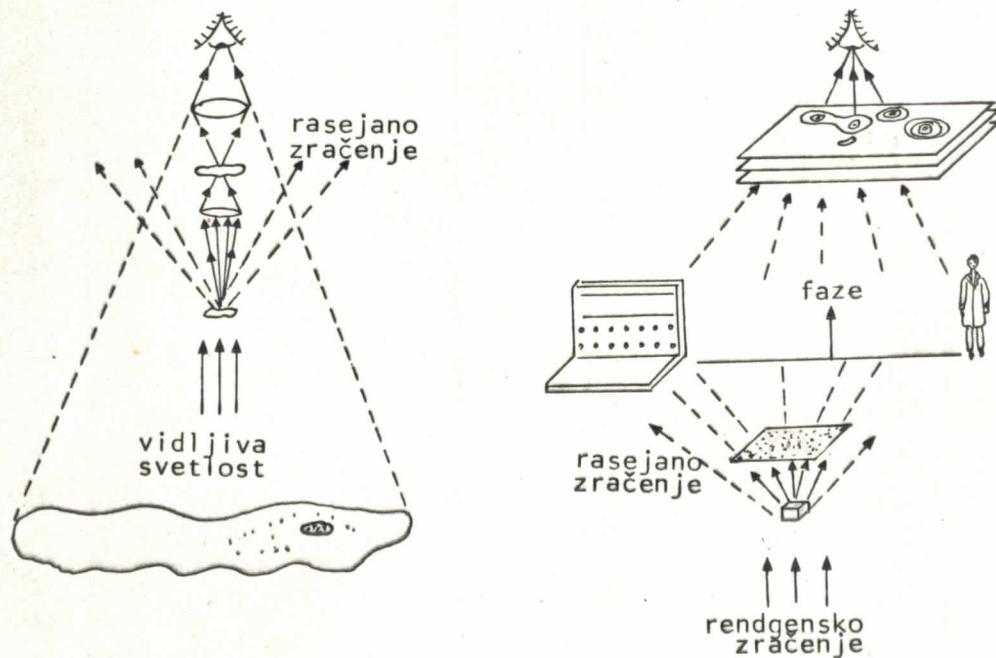
jedna na drugu i periodično se ponavljaju u tri nekomplanarne pravce. Poznavanje kristalne strukture, odnosno poznavanje položaja atoma u kristalu svodi se time na iznalaženje položaja atoma u jednoj od elementarnih celija koje učestvuju u izgradnji makrokristala. Ovaj model odgovara, takozvanom, idealnom kristalu kome se manje ili više približavaju realni kristali u zavisnosti od uslova kristalizacije i defekata razne vrste.

Direktno posmatranje atoma u kristalu (ili u nekom drugom agregatnom stanju materije), optičkim ili elektronskim mikroskopom je nemoguće usled nedovoljne moći razlaganja ovih instrumenata. To je uslovljeno nepovoljnim odnosom talasne dužine upotrebljenog zračenja za prosvetljavanje preparata i dimenzija objekata posmatranja. Naime, radi se o tome da ako želimo da "mikroskopiramo" atome supstance, neophodno je supstancu prosvetljavati zračenjem takve talasne dužine kolike su i dimenzije samih atoma. Ovakvom osobinom ne raspolaže niti zračenje u elektronskom mikroskopu ($\lambda_{\min} \approx 20 \text{ \AA}$), a još manje zračenje u području vidljive svetlosti. Elektromagnetsko zračenje čija talasna dužina odgovara dimenzijama atoma jeste rendgensko zračenje. Međutim, problem konstrukcije mikroskopa sa rentgenskim zracima sastoji se u tome što je praktično nemoguće fokusirati rentgenske zrake, tj. nemoguće je rekombinovati rasejano rentgensko zračenje od "preparata" i time ostvariti "lik" objekta.

Na sledećoj slici shematski je prikazana analogija između optičkog mikroskopa i mogućnosti dobijanja lika koji odgovara sadržaju elementarne celije kristalne supstance (J.P. Glusker, 1972).

Već je rečeno da rasejano rentgensko zračenje ne može biti rekombinovano tehničkim uredjajima, ali se pokazuje da u slučaju rasejanja x-zraka na kristalima rekombinacija može biti izvedena matematičkim postupkom. Kao što je na slici prikazano, kristalom rasejano zračenje registruje se na filmu ili brojačem. U tom postupku, merenju su pristupačni samo intenziteti rasejanog zračenja, dok njihove faze eksperimentalno nije moguće odrediti. Proces rekombinacije rase-

janog zračenja i stvaranje slike objekta moguće je samo ako se na neki način utvrde i faze rasejanog zračenja. Ovaj problem je poznat kao fazni problem. Matematički model koji se u rentgenostruktурној анализи користи за фокусирање rasejanog rendgenskog zračenja ostvaruje se помоћу Furijeove синтезе rasejanog zračenja.



Sl. 1.: Analogija izmedju svetlosnog mikroskopa i difrakcije rentgenskih zraka

U osnovi primene Furijeove синтезе leži činjenica da je elektronsка gustoćа u kristalu periodična funkcija координата i da stoga može biti представљена тродимензионалним Furijeovim redom.

$$(1) \quad \rho(x, y, z) = \frac{1}{V_c} \sum_{h k l} F(hkl) \exp [-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

U ovom izrazu V_c izražava zapreminu elementarne čelije a $F(hkl)$ je strukturni faktor za neki skup indeksa (hkl) .

Koeficijenti Furijeovog reda $F(hkl)$, tzv. strukturni faktori su kompleksne veličine i mogu se prikazati izrazom

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

gde su $\alpha(hkl)$ faze rasejanog rentgenskog zračenja (na kristalu), a $|F(hkl)|$ je amplituda rasejanog zračenja. Indeksi (hkl) su celi brojevi koji određuju pravce i redove 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 čeliji

$$(3) \quad F(hkl) = \sum_{j=1}^{N_e} f_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

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

Da bi prema izrazu (1) bilo moguće izračunati vrednost elektronske gustine u okolini proizvoljne tačke (x, y, z) u elementarnoj čeliji, neophodno je poznавање strukturnih faktora $F(hkl)$, kao koeficijentata Furijeovog reda. Prema izrazu (2) za poznавање strukturnih 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 (sa kristala) rendgenskog zračenja. Veza izmedju merenih intenziteta $I(hkl)$ i modula strukturnih amplituda $|F(hkl)|$ data je sledećom relacijom

$$(4) \quad I(hkl) = K |F(hkl)|^2 L(\theta) P(\theta) A$$

$P(\theta)$ je tzv. polarizacioni faktor koji uzima u obzir slabljenje intenziteta difrakcije rentgenskog zračenja usled polari-

zaciјe. $L(\theta)$ je Lorencov faktor koji zavisi od tehnike snimanja i ugla difrakcije, A je faktor apsorpcije koja dolazi više do izražaja kod dugotalsnog zračenja, dok je K dimenziona konstanta.

Drugi skup podataka čine, direktnom merenju nepričupačne, faze $\alpha(hkl)$. Ako bi faze rasejanog zračenja na neki način bile tačno određene, nakon izmerenih intenziteta, bilo bi moguće izračunati sve Furijeove koeficijente $F(hkl)$ u sumi (1), a prema tome i vrednosti za $\rho(xyz)$.

Na mestima gde $\rho(xyz)$ uzima maksimalne vrednosti nalaze se pojedini atomi, te je na taj način omogućeno stvaranje trodimenzione predstave o kristalnoj strukturi. Za strukture sa relativno malim molekulima postoje, u principu, dva načina za određivanje faza. To su direktna metoda i metoda teškog atoma.

Prva metoda se zasniva na određivanju faza koristeći poznate intenzitete strukturnih amplituda i koristeći statističku ~~zakonitost~~^{ZAVISNOST} faza i intenziteta pojedinih refleksija. Ova metoda najčešće daje dobre rezultate u slučajevima niske simetrije kristalne rešetke uz uslov da se elementarna celija sastoji od atoma ne mnogo različitih težina.

Metoda teškog atoma primenjuje se kada elementarna celija sadrži jedan ili više "težih" atoma (tj. atoma sa velikim brojem elektrona) pored ostalih lakših atoma. Da bi se ova metoda sprovela najpre se određuje trodimenzionalna Pattersonova funkcija, čijom analizom možemo dobiti položaje "težih" atoma. Znajući ove položaje mogu se približno izračunati faze strukturnih amplituda $\alpha'(hkl)$, a na osnovu njih i modula $|F(hkl)|$ može biti određena i približna elektronska gustina $\rho'(x,y,z)$. Ovako, u prvoj aproksimaciji, određena elektronska gustina ispoljavaće maksimume na mestima zadatih teških atoma ali pored njih, naći će se i maksimumi koji odgovaraju položajima, do tada nepoznatih, atoma.

Uzimajući u obzir i položaje novonadjenih atoma, mogu se preciznije izračunati faze $\alpha''(hkl)$, a na osnovu njih i elektronska gustina u elementarnoj celiji $\rho''(x,y,z)$ koja je bliža realnoj elektronskoj gustini. Ovaj postupak izraču-

navanja elektronskih gustina u sve boljim aproksimacijama predstavlja rešavanje kristalne strukture, počev od jednog, relativno grubog modela, metodom sukcesivnih Furijeovih aproksimacija. Kao što je gore rečeno, ta početna gruba slika strukture, može biti izvedena iz analize Patersonove funkcije.

1.2. PATERSONOVA FUNKCIJA

Trodimenzionalna Patersonova funkcija definisana je izrazom

$$(5) \quad P(u, v, w) = V_C \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(x, y, z) \rho(x+u, y+v, z+w) dx dy dz$$

Iz definicije Patersonove 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.

Ako se u relaciju (5) eksplicitno uvrste vrednosti za elektronsku gustinu prema relaciji (1) dobiće se izraz

$$(6) \quad P(u, v, w) = \frac{1}{V_C} \sum_h \sum_k \sum_\ell |F(hk\ell)|^2 e^{-2\pi i (hu + kv + \ell w)}$$

Odavde se vidi da je za izračunavanje Patersonove funkcije nepotrebno poznavanje faza rasejanog zračenja već samo intenziteta, koji su srazmerni sa $|F(hk\ell)|^2$. Prema tome, trodimenzionalnu Patersonovu funkciju možemo prema relaciji (6) jednoznačno izračunati na osnovu merenih podataka.

Osnovne karakteristike Patersonove funkcije su sledeće:

Patersonova funkcija je trodimenzionalna periodična funkcija gde su periode i oblik elementarne celije isti kao i za funkciju elektronske gustine $\rho(x, y, z)$; Patersonov prostor je uvek centrosimetričan, jer odgovara prostoru medjuatomskih

vektora u kome se pored vektora od atoma A_1 do atoma A_2 javlja i kontra vektor od A_2 do A_1 ; ako se unutar elementarne čelije realnog kristalnog prostora nalazi N atoma, tada se unutar elementarne čelije Patersonovog prostora nalazi $N(N-1)$ maksimuma; veličina maksimuma u Patersonovom prostoru približno je srazmerna proizvodu rednih brojeva atoma čiji medjuvektor definiše taj maksimum ($z_i \cdot z_j$); postoji nulti maksimum sa koordinatama $(0,0,0)$ u Patersonovom prostoru koji se javlja kao rezultat trivijalnih medjuatomskih vektora atoma sa samim sobom.

Analiza trodimenzione Patersonove funkcije često predstavlja najefikasniji metod dobijanja delimične informacije o probnoj strukturi, naročito pri postojanju teškog atoma. Pomoću poznatog položaja teškog atoma moguće je, kako je ranije rečeno sukcesivnim izračunavanjem elektronskih gustina dobiti kompletan model ispitivane strukture.

1.3. UTAČNJAVA VJEŠTINA STRUKTURE I FAKTOR TAČNOSTI

Dobijeni model kristalne strukture se utačnjava time što se vrši poredjenje merenih i računatih modula strukturnih faktora. Parametri koji opisuju kristalnu strukturu menjaju se tako da se postigne što bolje slaganje eksperimentalnih vrednosti za $|F_0(hkl)|$ i odgovarajućih računskih vrednosti dobijenih iz modela $|F_C(hkl)|$. Da bi ostvarili što veću tačnost, odnosno da bi dobijenu strukturu što više približili realnoj, vršimo utačnjavanje položaja i termalnog kretanja atoma. Utačnjavanje se može obaviti na više načina. Jedan od načina je da se postigne što bolje slaganje izmedju modula strukturnih faktora dobijenih merenjem integralnih intenziteta $|F_0(hkl)|$ i računatih vrednosti $|F_C(hkl)|$ iz modela. Ovo se izvodi metodom najmanjih kvadrata. Teorija grešaka nam govori da ako greške pri merenju F_0 podležu zakonu Gausa, tada su najpouzdaniji parametri atoma oni koji dovode do minimuma vrednosti funkcije

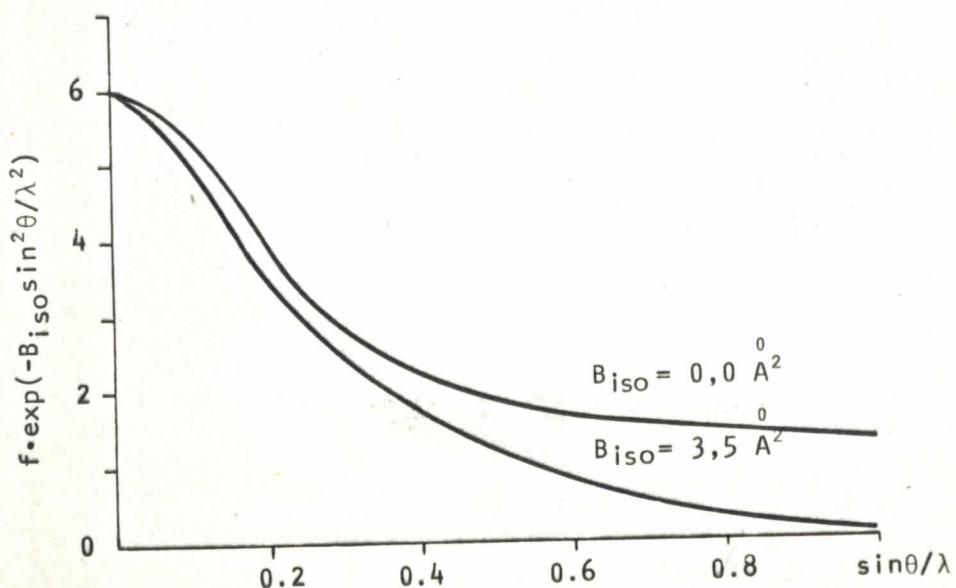
$$(7) \quad Q = \sum_{hkl} w_{hkl} |\Phi(F_0) - \Phi(F_C)|^2.$$

$\Phi(F_0)$ je eksperimentalno dobijena veličina, dok je $\Phi(F_C)$ veličina zavisna od koordinata atoma koji se utiču. Veličina w_{hkl} predstavlja težinski množitelj dodeljen svakoj pojedinačnoj refleksiji (hkl) i daje relativnu ocenu tačnosti merenja intenziteta. Parametri atoma od kojih zavisi funkcija Q nisu samo koordinate atoma, već i parametri koji definišu termalno kretanje atoma u kristalnoj rešetki.

Još 1914. godine Debaj je pokazao da topotno kretanje atoma dovodi do umanjenja intenzivnosti difraktovanog zračenja za $\exp\{-B(\sin^2\theta/\lambda^2)\}$ puta, tako da se atomski faktor rasejanja može prikazati kao

$$(8) \quad f = f_0 \exp(-B \sin^2\theta/\lambda^2)$$

ili ako ovo grafički predstavimo, imamo sledeću zavisnost između sposobnosti rasejanja od ugla rasejanja.



Sl. 2.: Atomski faktori rasejanja

Ovde je $B = 8\pi^2 \bar{u}^2$ izotropni temperaturni faktor; \bar{u} je srednje odstupanje u pravcu normale na refleksionu ravan.

Treba reći da ovo topotno kretanje ne utiče bitno na jasnost Bragovih refleksija. Pri povećanju temperaturnog faktora intenzivnost rasejanog rendgenskog zračenja brzo opada sa povećanjem Bragovog ugla θ , što nepovoljno utiče na količinu eksperimentalnih podataka potrebnih za rešavanje kristalne strukture. Za kristale sa malim molekulima veličina B obično varira od 2 do 6 \AA^2 , što odgovara odstupanju srednjeg položaja \bar{u} od 0,12 do 0,27 \AA (T.L. Blundell, 1976).

Gore rečeno važi ako je u pitanju izotropno termičko kretanje, što odgovara kretanju atoma unutar sfere. Naredna aproksimacija, višeg reda, za termalno kretanje atoma prikazuje se anizotropnim temperaturnim faktorom.

Anizotropni temperaturni faktor je tenzor drugog reda, a atomska faktor rasejanja može biti prikazan u sledećem obliku

$$(9) \quad f = f_0 \exp \left\{ - (b_{11} h^2 + b_{22} k^2 + b_{33} l^2 + 2b_{12} hk + 2b_{13} hl + 2b_{23} kl) \right\}$$

gde su

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

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

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

a^* , b^* , c^* su periodi recipročne rešetke, a B_{11} , B_{22} , B_{33} , B_{12} , B_{13} , B_{23} su komponente tenzora anizotropnog temperaturnog kretanja.

Da bi izraz (7) za Q imao minimalnu vrednost, odnosno da bi dobili tražene optimalne položaje atoma mora biti ispunjen uslov

$$(10) \quad \frac{\partial Q}{\partial x_j} = 0 ; \quad \frac{\partial Q}{\partial y_j} = 0 ; \quad \frac{\partial Q}{\partial z_j} = 0 ; \quad j = 1, 2, 3, \dots, N$$

gde je N ukupan broj atoma po elementarnoj čeliji.

Ako se pored koordinata atoma vrši utačnjavanje i termalnog parametra, onda se uslov (10) dopunjava uslovom

$$\frac{\partial Q}{\partial B} = 0 \quad \text{za izotropnu aproksimaciju}$$

ili

$$\frac{\partial Q}{\partial B_{ij}} = 0; \quad i,j = 1,2,3 \quad \text{kod anizotropne aproksimacije}$$

Kada se za $\Phi(F)$ izabere $|F(hk\ell)|$ relacija (7) ima oblik

$$Q = \sum_{hk\ell} w_{hk\ell} \{ |F_0(hk\ell)| - |F_C(hk\ell)| \}^2$$

Broj podataka $(hk\ell)$ na osnovu kojih se vrši utačnjavanje metodom najmanjih kvadrata smatra se da je optimalan kada na svaku promenljivu, koja se utačnjava, dolazi oko deset izmerenih intenziteta.

Mera pravilnosti strukture definisana je tzv. R-faktorom ili faktorom tačnosti koji je dat sledećim odnosom

$$R = \frac{\sum |F_0| - |F_C|}{\sum |F_0|}$$

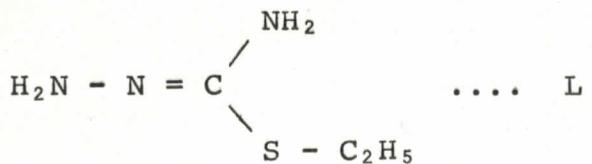
Kao što se odavde može videti, dobro odredjene koordinate, odnosno pravilno rešena struktura, pre svega, zavisi od sume svih razlika izmedju $|F_0|$ i $|F_C|$, koja se mora sistematski smanjivati.

Što je niža vrednost R-faktora, položaji atoma u elementarnoj čeliji su pravilnije odredjeni. Uzroci grešaka kod posmatranih i izračunatih strukturnih faktora su različiti. Do njih dolazi usled apsorpcije rendgenskog zračenja od strane kristala, zatim faktora rasejanja, temperaturnog faktora, itd. Kažemo da je struktura dobro odredjena ako je R-faktor ispod vrednosti 0,15, odnosno ispod 15%.

II . EKSPERIMENTALNI DEO

2.0. UVOD

U ovom radu odredjena je kristalna struktura bis (S-etiltiosemikarbazid)Ni(II)J₂ čija se strukturna formula može prikazati u sledećem obliku [Ni(II)L₂]J₂ gde je L



Ovo jedinjenje sadrži novi ligand, u kome je na atom sumpora vezana etil grupa, C₂H₅ za razliku od serije jedinjenja sa metil grupom vezanom za sumpor (V.M. Leovac, 1978). Jedinjenje je sintetizovano u Institutu za hemiju PMF-a u Novom Sadu.

Ispitivani uzorci su crvene boje, prozračni su i štapićastog oblika, stabilni na vazduhu i lako rastvorljivi u vodi. Kristali su dobijeni sporom rekristalizacijom jedne kristalne supstance u etanolnom rastvoru čiji su kristali imali svetloplavičastu boju i na vazduhu su veoma nepostojni. Za ovu primarnu supstancu predpostavlja se da joj je strukturna formula takva da u koordinaciji oko Ni pored dva S-etiltiosemikarbazidna liganda učestvuju i dve etanolske grupe gradeći oktaedarsko okruženje. Usled nemogućnosti da izolujemo plavičaste kristale van rastvora pristupili smo radu na rešavanju strukture rekristalisane supstance. Za ovu se,

zbog crvene boje, predpostavilo da je atom Ni planarno okružen atomima azota iz dva liganda, a da su etanolske grupe u procesu rekristalizacije napustile jedinjenje.

2.1. DOBIJANJE UZORAKA I KRISTALOGRAFSKI PODACI

Oblik i boja ispitivanih uzoraka bis(S-etiltiosemikarbazid)Ni(II) jodida ukazivali su na sličnost sa ranije ispitivanim jedinjenjima sa srodnim ligandom (S-metiltiosemikarbazid) koji umesto grupe C_2H_5 sadrži grupu CH_3 . Kristalografska merenja su potvrdila ovu sličnost, i kao što se iz tabele 1. vidi, dimenzije elementarne čelije odgovaraju ranije nadjenim podacima kod jedinjenja sa srodnim ligandom. Primećuje se povećanje zapremlje elementarne čelije u odnosu na $\alpha\text{-}(NiL_2)Br_2$, što je posledica krupnijeg anjona i nešto složenijeg katjona u ispitivanom jedinjenju.

Najkraća kristalografska (a) osa i ovde je u pravcu izduženja kristala. Kristalografske podatke odredili smo iz oscilatornih i Vaisenbergovih snimaka. Najpre su odredjene periode elementarne čelije iz oscilatornih snimaka. Oko svake periođe načinjeni su odgovarajući Vaisenbergovi snimci nulte slojne linije sa kojih su izmereni uglovi elementarne čelije u recipročnom prostoru. Uglovi α , β i γ triklinske elementarne čelije u direktnom prostoru, dobijeni su prema obrascima

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

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

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

Na osnovu poznatih uglova i perioda elementarne čelije izračunali smo njenu zapreminu po obrascu

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

Konačna verifikacija izabranog triklinskog sistema koordinata dobijena je na osnovu dobrog slaganja izračunatih recipročnih perioda

$$a^* = \frac{\lambda bc \sin\alpha}{V}; \quad b^* = \frac{\lambda ca \sin\alpha}{V}; \quad c^* = \frac{\lambda ab \sin\alpha}{V}$$

sa pozicijama odgovarajućih refleksija na Vajsenbergovim snimcima.

Merenje gustine kristala vršeno je metodom lebdeњa u mešavini bromoform-a i etra. Izračunata vrednost gustine ρ_c u dobroj je saglasnosti sa eksperimentalnom vrednošću ρ_0 za molekulsku težinu $M = 548.9$ predpostavljene strukturalne formule i $Z = 1$ formulske jedinice u elementarnoj celiji. Za prostornu grupu se predpostavlja da je $P\bar{1}$ kao i u prethodno rešenim strukturama sa srodnim ligandom, što podrazumeva da je atom nikla smešten u specijalnom položaju (u centru simetrije).

Intenziteti pojedinih refleksija monokristala mereni su na automatskom četvorokružnom difraktometru marke SINTEX P₁, koristeći molibdensko K_{α}^0 zračenje talasne dužine od $\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$. Mereni intenziteti korigovani su Lorenc-polarizacijonim faktorom i time su dobijene vrednosti opaženih strukturalnih faktora za svaku refleksiju.

T A B E L A

1.

Kristalografski podaci za $[Ni(II)L_2] \cdot X_2$ i $[Ni(II)L_2] \cdot X_2$ $L' \equiv S\text{-metiltiosemikarbazid}$ $L \equiv S\text{-etiltiosemikarbazid}$

$X = Br(\beta); L'$	$X = Br(\alpha); L$	$X = J; L'$	$X = J; L$
$a = 4.33 \text{ \AA}^0$	$a = 4.279 \text{ \AA}^0$	$a = 4.430 \text{ \AA}^0$	$a = 4.878 \text{ \AA}^0$
$b = 19.26 \text{ \AA}^0$	$b = 10.337 \text{ \AA}^0$	$b = 18.790 \text{ \AA}^0$	$b = 10.826 \text{ \AA}^0$
$c = 15.18 \text{ \AA}^0$	$c = 8.158 \text{ \AA}^0$	$c = 8.614 \text{ \AA}^0$	$c = 9.064 \text{ \AA}^0$
$V = 1266.0 \text{ \AA}^3$	$\alpha = 109.53^\circ$	$\beta = 100.34^\circ$	$\alpha = 103.39^\circ$
$M = 428.8$	$\beta = 100.57^\circ$	$V = 705.4 \text{ \AA}^3$	$\beta = 113.28^\circ$
$\rho_0 = 2.21 \text{ g/cm}^3$	$\gamma = 96.33^\circ$	$M = 522.8$	$\gamma = 100.50^\circ$
$\rho_c = 2.25 \text{ g/cm}^3$	$V = 328.5 \text{ \AA}^3$	$\rho_0 = 2.47 \text{ g/cm}^3$	$V = 407.2 \text{ \AA}^3$
$Z = 4$	$M = 428.8$	$\rho_c = 2.46 \text{ g/cm}^3$	$M = 548.9$
$P_{bnm}(P_{nma})$	$\rho_0 = 2.21 \text{ g/cm}^3$	$Z = 2$	$\rho_0 = 2.26 \text{ g/cm}^3$
	$\rho_c = 2.17 \text{ g/cm}^3$	$P2_{1/n}$	$\rho_c = 2.24 \text{ g/cm}^3$
	$Z = 1; PT$		$Z = 1; PT$

2.2. REŠENJE STRUKTURE

Kristalna struktura rešena je analizom trodimenzionalne Patersonove mape i na osnovu položaja teških atoma izračunata je elektronska gustina u prvoj aproksimaciji. Zatim je sledilo izotropno utačnjavanje dobijenog modela metodom najmanjih kvadrata.

Na osnovu najintenzivnijih refleksija dobijena je trodimenzionalna Patersonova mapa u kojoj su se pored nultog maksimuma pojavila još dva markantna maksimuma sa relativnim koordinatama u Patersonovom prostoru i relativnim intenzitetima

	u	v	w	I
1	0.00	0.20	0.51	390
2	0.00	0.40	0.02	380

Sledeći maksimum, intenziteta oko 200, imao je koordinate u Patersonovom prostoru (0,58; 0,13; 0,48). Interpretacija maksimuma izvedena je u prostornoj grupi $\bar{P}\bar{I}$ u kojoj atomi u opštem položaju imaju koordinate (x, y, z) i $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, dok specijalni položaj odgovara lokaciji atoma u centru simetrije $(0, 0, 0)$. Atom Ni smešten je u koordinatni početak, tj. u centar simetrije, što je uslovljeno činjenicom da u elementarnoj ćeliji postoji samo jedan atom Ni. Polazeći od toga, prvi maksimum u Patersonovoј mapi interpretiran je kao medjuvektor Ni-J i definiše koordinate joda $J(0; 0.20; 0.51)$ $(0; 0.80; 0.49)$.

Drugi intenzivan maksimum odgovara medjuvektoru $J - J$ iz ekvivalentnih pozicija joda.

Treći, slabiji i gore navedeni maksimum pripisan je medjuvektoru $J - S$, odakle su izračunate koordinate sumpora $S(0.42; 0.67; 0.01)$.

Sa ova tri najteža atoma računat je trodimenzioni Furijeov red koji odgovara elektronskoj gustini u prvoj ap-

roksimaciji. Faktor pouzdanosti na ovom stadijumu iznosio je $R \approx 30\%$. U izračunatoj mapi elektronske gustine pronašli smo pozicije i ostalih atoma u elementarnoj čeliji. Model je izotropno utačnjen u tri ciklusa metodom najmanjih kvadrata, pri čemu je postignut faktor pouzdanosti od $R = 11\%$ za oko 1200 opaženih refleksija. Koordinate i temperaturni faktori atoma u strukturi bis(S-etiltiosemikarbazid)Ni(II)J₂ date su u tabeli 2.

TABELA 2.

Frakcione koordinate i izotropni temperaturni faktori atoma za [Ni(II)L₂]•J₂

	x/a	y/b	z/c	\bar{u} (Å)
J	- 0.0100(6)	0.1954(3)	0.5144(3)	0.0396(8)
Ni	0	0	0	0.0353(16)
S	0.5675(25)	0.3240(11)	0.0016(14)	0.0487(26)
N ₁	0.1173(74)	- 0.1466(31)	- 0.0888(39)	0.0366(75)
N ₂	0.3301(73)	- 0.1345(31)	0.1889(39)	0.0418(75)
N ₃	0.7769(69)	0.0224(29)	0.7828(37)	0.0346(66)
C ₁	0.2804(80)	- 0.1946(34)	0.0269(43)	0.0326(77)
C ₂	0.8154(89)	0.4196(37)	0.2246(48)	0.0394(87)
C ₃	0.1528(108)	0.4772(46)	0.2755(59)	0.0573(114)

2.3. OPIS KRISTALNE STRUKTURE

U tabeli 3. data su rastojanja i valentni uglovi u molekulu $\text{bis}(\text{S}-\text{etiltiosemikarbazid})\text{Ni(II)}\text{J}_2$ gde su takodje navedene srednje vrednosti odgovarajućih rastojanja i uglova za dosada rešene strukture jedinjenja sa $\text{S}-\text{metiltiosemikarbazidnim ligandom}$.

Na slici 3. prikazana je projekcija elementarne čeliće paralelna b-osi, a na slici 4. projekcija paralelna c-osi. Slično kao i kod do sada rešenih kristalnih struktura sa ligandom $\text{S-metiltiosemikarbazidom}$ i u ovom slučaju se struktura sastoji od izolovanih kompleksnih katjona i anjona.

Kompleksni katjon $[\text{NiL}_2]^{++}$ je centrosimetričan sa atomom nikla u centru simetrije, kvadratnoplanoarno okruženim atomima iz dva $\text{S}-\text{etiltiosemikarbazidna liganda}$.

Iz tabele 3. može se uočiti dobro slaganje dužina veza i veličina uglova izmedju ispitivanog jedinjenja sa ($\text{S}-\text{etiltiosemikarbazidnim}$) ligandom u kompleksnom katjonu i srodnih jedinjenja sa $\text{S-metiltiosemikarbazidnim}$ ligandom. Rastojanje C-C u etil-grupi odgovara jednostrukom rastojanju izmedju dva atoma ugljenika.

Iz priloženih projekcija strukture može se konstatovati da je način pakovanja kompleksnih katjona i anjona sličan pakovanju odgovarajućih strukturnih jedinica u kristalnoj strukturi $\alpha-\text{[NiL}_2\text{]} \text{Br}_2$ (Cetenji Ž., 1979).

U ovom slučaju se u (ac) projekciji, (slika 3.) mogu uočiti, naizmenično, slojevi paralelni osi a koji sadrže kompleksne katjone i jod-anjone. Širina ovih slojeva iznosi oko 5 \AA .

Sa slike 4. takodje se konstataje slojevita gradja kristalne strukture. Prostorne zone koje se uočavaju u ovoj projekciji paralelne su (ac) ravni i imaju širinu jedne b-periode. Kao u slučaju $\alpha-\text{[Ni(II)L}_2\text{]} \text{Br}_2$ i ovde susedni slojevi sadrže jednako orijentisane (u odnosu na a osu) kompleksne katjone. Orijentacija je takva da kompleksni katjoni sa pozitivnim

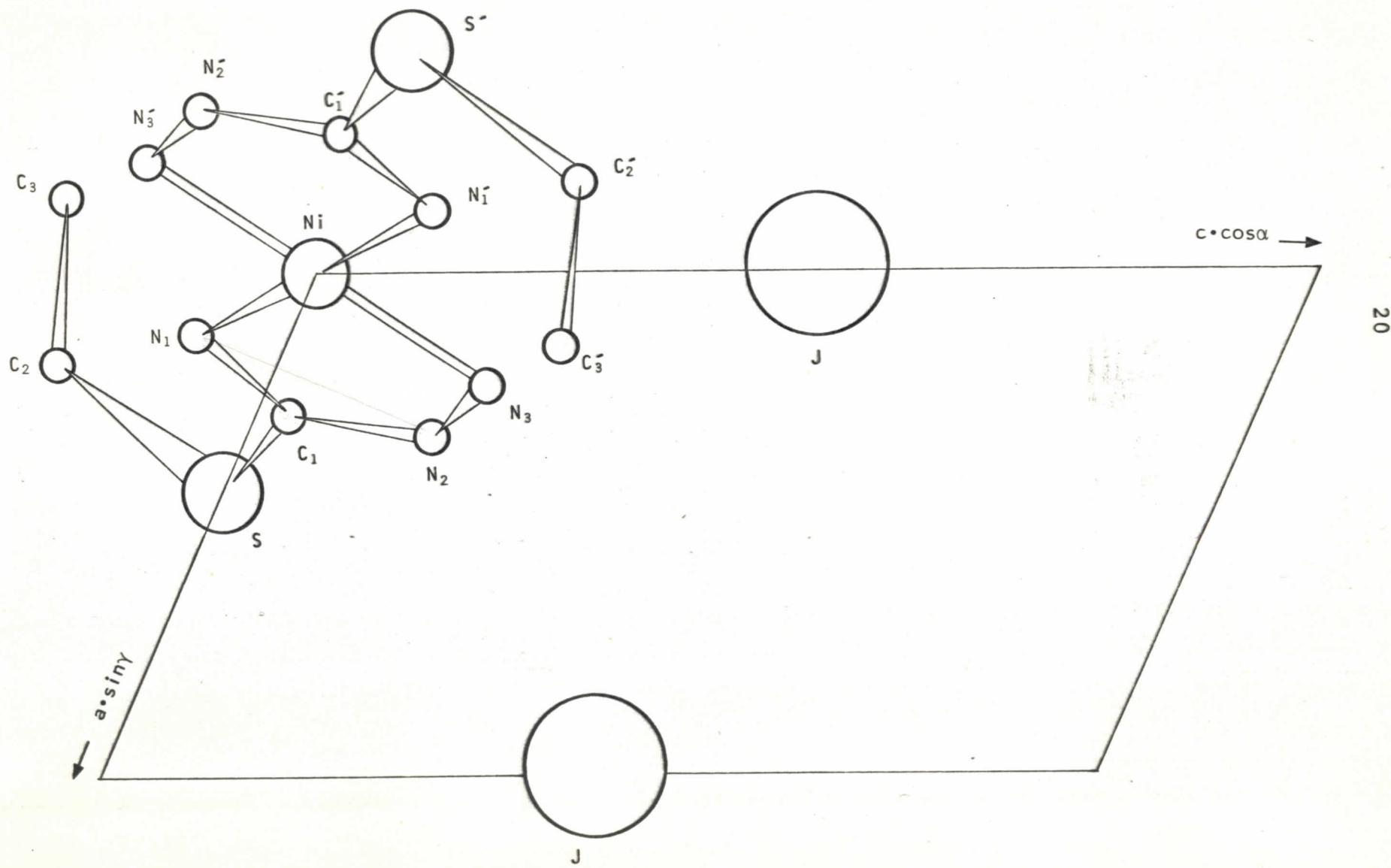
tivnim smerom a-ose gradi tup ugao, što je suprotno sa načinom orijentacije katjona u strukturi $\alpha\text{-}[Ni(II)L}_2\text{]Br_2$.

TABELA 3.

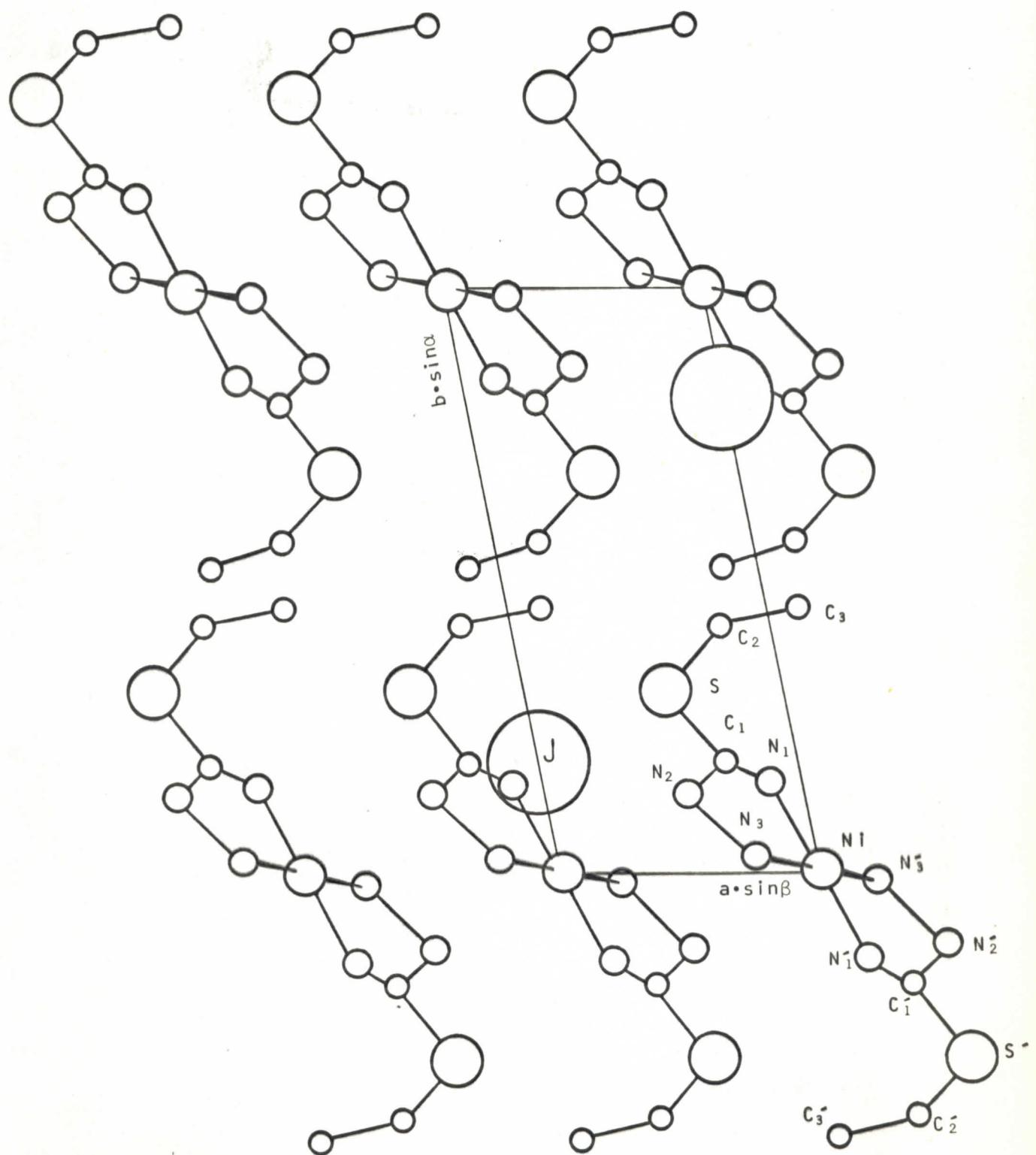
Medjuatomska rastojanja i uglovi za $[Ni(II)L_2] \cdot X_2$
[$X = J$, $Br(\alpha)$, $Br(\beta)$]

	L	L'
Ni - N ₃	1.94(3) Å ⁰	1.92(1) Å ⁰
Ni - N ₁	1.90(3) Å ⁰	1.88(1) Å ⁰
S - C ₁	1.72(4) Å ⁰	1.76(1) Å ⁰
S - C ₂	1.81(4) Å ⁰	1.83(2) Å ⁰
N ₃ - N ₂	1.42(3) Å ⁰	1.45(1) Å ⁰
N ₁ - C ₁	1.32(4) Å ⁰	1.30(1) Å ⁰
N ₂ - C ₁	1.36(4) Å ⁰	1.32(1) Å ⁰
C ₂ - C ₃	1.49(6) Å ⁰	-

	L	L'
N ₁ - Ni - N ₃	84.5(1) ⁰	85.2(7) ⁰
N ₂ - N ₃ - Ni	108.3(4) ⁰	108.0(14) ⁰
C ₁ - N ₁ - Ni	114.4(3) ⁰	112.4(10) ⁰
C ₁ - N ₂ - N ₃	117.0(3) ⁰	114.0(14) ⁰
N ₁ - C ₁ - N ₂	115.5(4) ⁰	119.5(11) ⁰
N ₁ - C ₁ - S	128.4(5) ⁰	126.0(10) ⁰
N ₂ - C ₁ - S	116.1(3) ⁰	113.8(9) ⁰
C ₁ - S - C ₂	102.2(4) ⁰	102.8(14) ⁰
S - C ₂ - C ₃	116.2(3) ⁰	-



Slika 3.



Slika 4.

III ZAKLJUČAK

Ovaj rad obuhvata rešenje kristalne strukture bis-(S-etiltiosemikarbazid)nikl(II) jodida.

Parametri rešetke su odredjeni iz oscilatornih i Vajsenbergovih snimaka nultih slojnih linija

$$a = 4.878 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}} \quad b = 10.826 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}} \quad c = 9.064 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\alpha = 103.9^{\circ} \quad \beta = 113.28^{\circ} \quad \gamma = 100.50^{\circ}$$

U elementarnoj čeliji nalazi se $Z = 1$ steheometrijska jedinica u centrosimetričnoj prostornoj grupi $\bar{P}\bar{I}$ triklin-skog sistema.

Molekulska težina iznosi $M = 548.9$.

Izmerena gustina kristala, metodom lebdenja, iznosi $\rho_0 = 2.26 \text{ g/cm}^3$ i u dobroj je saglasnosti sa računatom gustinom $\rho_c = 2.24 \text{ g/cm}^3$.

Položaji teških atoma odredjeni su iz trodimenzionalne Patersonove funkcije, dok su relativni položaji ostalih atoma odredjeni Furijeovom sintezom na osnovu položaja teških atoma. Utačnjavanjem metodom najmanjih kvadrata, uzimajući u obzir izotropno termičko kretanje atoma, postignut je faktor pouzdanosti od $R \approx 11\%$ za oko 1200 refleksija ako je $I > 5\sigma(I)$. Pri rešenju ove strukture izračunali smo i medjuatomska rastojanja i uglove.

U izgradnji kristalne strukture učestvuju kompleksni

katjoni $[Ni(II)L_2]^{++}$ i anjoni joda J^- . Strukturu karakterišu i dva tipa veza. To su jonska i kovalentna veza. Razdvojeni katjoni i anjoni vezani su u kristalnoj rešetki jonskom vezom. Kod kompleksnog katjona isključivo srećemo kovalentni tip jednostrukih veza.

Struktura se može razmatrati preko medjusobno normalnih slojeva paralelnih (ab), odnosno (ac) ravni. Prvi tip slojeva paralelan je a i b osi. Ovi slojevi se alternativno smenjuju kao ~~isključivo~~ naseljeni samo katjonima ili samo anjonima. Slojevi paralelni a i c osi imaju širinu oko jedne b perioda i sadrže i kompleksne katjone i anjone joda.

Kako su i jedni i drugi slojevi istovremeno paralelni a kristalografskoj osi, time objašnjavamo laku cepljivost kristala duž te ose.

IV LITERATURA

1. T.L. Blundel and L.N. Johnson
Protein Crystallography, Academic Press, 1976 (prevod na ruskom).
2. Ž. Cetenji
Diplomski rad, PMF u Novom Sadu, Institut za fiziku, Novi Sad, 1979.
3. V. Divjaković
Magistarski rad PMF-a u Beogradu, Beograd 1974.
4. V. Divjaković and V. Leovac
Crystal structure of bis(S-methyltiosemicarbazide)Ni(II) iodide, Referat na III Italijansko-jugoslovenskom kongresu za kristalografiiju, Parma 1978.
5. J.P. Glusker and K.N. Trueblood
Crystal structure analysis: A primer Oxford University Press 1972 (prevod na ruskom)
6. V.M. Leovac
Doktorska disertacija, Institut za hemiju Universiteta u Novom Sadu, Novi Sad 1978.
7. H. Lipson and W. Cochran
The determination of crystal structures, London, 1953.
prevod na ruskom.
8. M.A. Poraj - Košić
Praktičeskij kurs rentgenostruktурnoj analize, Moskva 1955.