

D-318

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет

Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

Пријемљено:	27	септ	1994.
Орг. јед.	Број	Пријем	Вредност
0603	9/203		

KRISTALOGRAFSKI I NEKI MAGNETNI PARAMETRI  
NOVOSINTETIZOVANOG KOMPLEKSA KOBALTA

-diplomski rad-

Mentor:  
Dr Agneš Kapor

Irena Jakubec

Novi Sad, 1994.

*Ovaj diplomski rad je rađen u Laboratoriji za strukturnu analizu kristala Instituta za fiziku, Prirodno matematičkog fakulteta u Novom Sadu.*

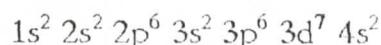
*Posebnu zahvalnost za izradu ovog diplomskog rada dugujem mentoru dr Agneš Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kao i svim članovima Laboratorije pod rukovodstvom akademika Bele Ribara.*

Sadržaj:

Uvod	2
1. ODREĐIVANJE PARAMETARA ELEMENTARNE ĆELIJE KRISTALA GUSTINA KRISTALA	5
1.1 Difrakcija X-zraka na kristalnoj rešetci. Laue-ov uslov za difrakciju Bragg-ova jednačina	5
1.2 Recipročna rešetka	6
1.3 Oscilatorna metoda	7
1.4 Weissenberg-ova metoda	9
1.5 Određivanje gustine kristala	10
1.6 Određivanje broja molekula u elementarnoj ćeliji. Rentgenska gustina.	11
1.7 Eksperimentalni rezultati	13
1.7.1 Određivanje perioda elementarne ćelije kristala iz oscilatornih snimaka	13
1.7.2 Određivanje uglova između kristalografskih osa sa Weissenberg-ovog snimka nultih slojnih linija	14
1.7.3 Kristalografski sistem kristala	14
1.7.4 Određivanje prostorne grupe kristala	15
1.7.5 Određivanje gustine kristala, broja molekula u elementarnoj ćeliji i rentgenske gustine	15
1.7.6 Kristalografski podaci	16
2. MAGNETNE OSOBINE MATERIJALA	18
2.1 Uvod	18
2.2 Podela supstanci prema magnetnim osobinama njihovih atoma (molekula)	18
2.3 Magnetici u spoljašnjem magnetnom polju	19
2.4 Paramagnetizam kompleksa	21
3. EKSPERIMENTALNO ODREDIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI PO METODI FARADAY-A	24
3.1 Uvod	24
3.2 Faraday-eva metoda	24
3.3 Dijamagnetska korekcija	25
3.4 Eksperimentalni rezultati	28
4. KOMPLEKSNA JEDINJENJA	31
4.1 Uvod	31
4.2 Metoda valentne veze	33
4.3 Teorija kristalnog polja	35
5. ZAKLJUČAK	41
PRILOG 1	43
PRILOG 2	44
Literatura	

## UVOD

Kobalt (cobaltum, Co) pripada VIII a podgrupi prelaznih elemenata periodnog sistema elemenata, gde mu je položaj između gvožđa i nikla. Atomski broj mu je 27, a atomska masa 58.9332. Elektonska konfiguracija je:



Kao i ostali prelazni 3d elementi, zahvaljujući elektronskoj strukturi, poseduje niz hemijskih i fizičkih osobina karakterističnih za ovu grupu elemenata. Tu spadaju:

-različita oksidaciona stanja. Kobalt najčešće gradi jedinjenja sa stepenom oksidacije +2 i +3, ali postoje i jedinjenja u kojima kobalt pokazuje stepen oksidacije +1, 0 i -1.

-prelazni elementi grade kompleksna jedinjenja, od kojih su neka jako stabilna. Kobalt (III) uglavnom gradi oktaedarske komplekse, a Co<sup>+</sup> najčešće oktaedarske i tetraedarske, ali i komplekse gde obrazuje 5 i 8 veza.

-joni prelaznih elemenata grade komplekse različitih boja. Boja potiče od mogućnosti d $\leftrightarrow$ d prelaza elektrona ovih elemenata. Oktaedarski kompleksi Co<sup>+</sup> su svetlocrveni, a tetraedarski plavi.

-magnetne osobine kompleksa koje su u čvrstoj povezanosti sa jonskim stanjima centralnog atoma i simetrijom koordinacionih poliedara.

-to su metali sa izraženim metalnim sjajem, visokim tačkama topljenja i ključanja i dobre toplotne i električne provodljivosti. Imaju velike gustine i izuzetnu tvrdoću. Kobalt je na prelomu srebrnasto-bele boje. Tačka topljenja mu je 1493 °C, a ključanja oko 3100 °C. Gustina mu je (u čvrstom stanju)  $8.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

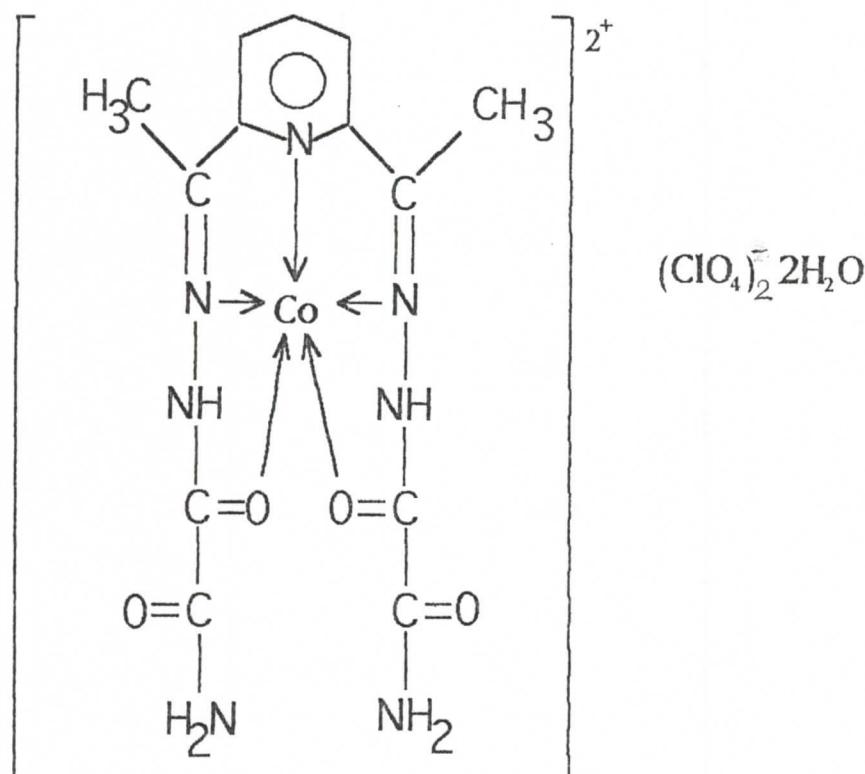
-skoro svi prelazni elementi pokazuju katalitičku moć bilo kao slobodni elementi ili kao jedinjenja, što im u mnogome određuje i primenu.



Kompleks kobalta Co<sup>II</sup> koji ćemo razmatrati ima bruto formulu:



(L = 2,6-diacetylpyridine bis oxamic hidrazono  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_4$ ). Strukturna formula je:



gde je strelicama prikazana moguća koordinacija. Pored toga Co (II) može da koordinira i dva molekula vode  $\text{H}_2\text{O}$ . Dakle, kobalt u ovom slučaju može da ima koordinaciju 5 ili 7, ali je verovatnija koordinacija 5.

Ispitivani kompleks je narandžaste boje. S obzirom da smo imali na raspolaganju monokristale ovog kompleksa, primenili smo metode difrakcije X-zraka na monokristalu (oscilatornu i Weissenberg-ovu metodu) u cilju određivanja parametara elementarne celije. Poznavanjem tih parametara mogli smo da utvrdimo kristalografski sistem kome ovaj kompleksa pripada. Eksperimentalno smo odredili i gustinu kristala. O ovome će, uz neophodne teorijske postavke, biti reči u prvom delu ovog rada.

U drugom delu ćemo se orijentisati na magnetne osobine materijala, kao i na posebne eksperimentalne metode za određivanje magnetnog susceptibiliteta materijala, koji nam je neophodan za određivanje eksperimentalne vrednosti magnetnog momenta centralnog jona metala (kobalta). Taj podatak nam je potreban za poznavanje elektronske strukture kompleksa koju ćemo rasvetliti u delu o kompleksnim jedinjenjima.

## **1. ODREĐIVANJE PARAMETARA ELEMENTARNE ĆELIJE KRISTALA. GUSTINA KRISTALA**

---

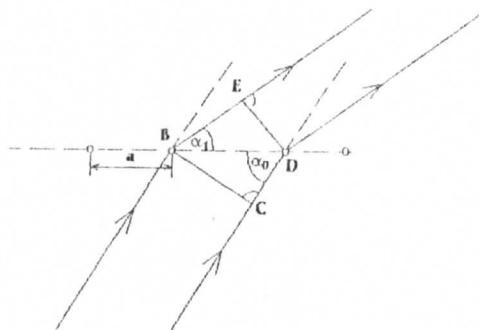
## 1. ODREDIVANJE PARAMETARA ELEMENTARNE ĆELIJE KRISTALA. GUSTINA KRISTALA.

### 1.1 Difrakcija X-zraka na kristalnoj rešetci

Za istraživanje strukture kristala se koristi difrakcija elektromagnetskih talasa koji interaguju sa atomima čija je talasna dužina uporediva sa međuravanskim rastojanjem ( $10^{-10}$  m) u kristalima. U tu svrhu uspešno se koriste X-zraci koji pored toga što zadovoljavaju uslov za difrakciju, moraju da imaju i dovoljno prodornu moć u odnosu na kristal. Kristal je beskonačan trodimenzionalni niz atoma, molekula ili jona i predstavlja trodimenzionu difrakcionu rešetku.

#### Laue-ov uslov za difrakciju

Neka upadni snop paralelnih monohromatskih X-zraka talasne dužine  $\lambda$  pada na niz atoma sa periodom  $a$ , pod uglom  $\alpha_0$  (sl. 1.1). Do difraktovanog talasa n-tog reda, koji se pravcem niza zaklapa ugao  $\alpha_1$ , doći će (pozitivna interferencija) ukoliko je razlika između dva talasna fronta jednaka celobrojnom umnošku talasne dužine upadnih zraka:



Slika 1.1

$$\begin{aligned} \Delta S &= \overline{BE} - \overline{CD} \\ \Delta S &= a \cos \alpha_1 - a \cos \alpha_0 = n\lambda \\ a \cos \alpha_1 - a \cos \alpha_0 &= n\lambda \quad n=0,1,2,\dots \quad (1.1) \end{aligned}$$

Jednačina (1.1) predstavlja Laue-ov uslov za difrakciju na čvornom nizu. Ona geometrijski predstavlja uslov za formiranje familije konusa čija se osa poklapa sa pravcem niza (perioda  $a$ ), a izvodnice zaklapaju ugao  $\alpha_1$  sa tim pravcem. Ishodište predstavlja jedna tačka na nizu.

Analogno jednačini (1.1) za druga dva niza u prostoru važe uslovi:

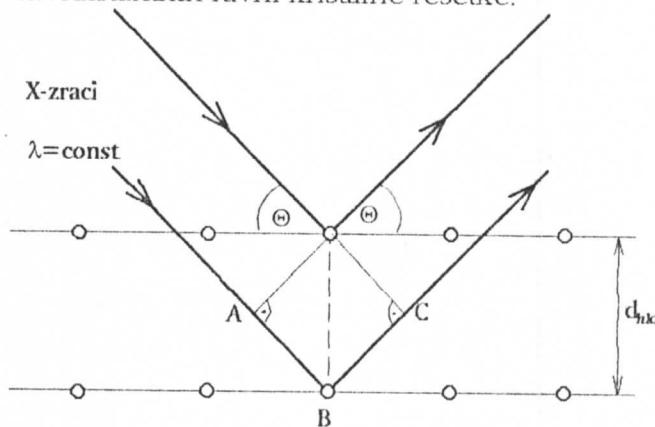
$$b(\cos \beta_1 - \cos \beta_0) = p\lambda$$

$$c(\cos \gamma_1 - \cos \gamma_0) = q\lambda \quad p,q=0,1,2,\dots \quad (1.2)$$

Do maksimalne interferencije pri difrakciji na trodimenzionalnoj rešetki dolazi pri preseku sva tri konusa difrakcije, sa osama duž pravaca a, b, c, duž zajedničke izvodnice.

### Bragg-ova jednačina

Drugi pristup difrakciji X-zraka na kristalu je njen formalno svođenje na refleksiju od paralelnih ekvidistantnih ravnih kristalne rešetke.



Slika 1.2

Sa slike 1.2 se vidi da je razlika pređenih puteva zrakova koji pozitivno干涉iraju na površini kristala jednaka putu ABC koji iznosi  $2d_{hkl} \sin \Theta$ . Prema tome, interferencijski maksimumi odgovaraju uslovu

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda \quad n=0,1,2,\dots \quad (1.3)$$

gde je  $d_{hkl}$ -rastojanje između familije paralelnih ravnih karakterisanih Millerovim indeksima (hkl),  $\Theta$  -Bragg-ov ugao pod kojim padaju X-zraci na te ravni,  $n$ - red difrakcije i  $\lambda$ -talasna dužina X-zračenja.

Prethodni izraz (1.3) predstavlja Bragg-ov zakon.

### 1.2 Recipročna rešetka

Umesto direktnе rešetke prilikom tumačenja difrakcionih snimaka dobijenih metodama difrakcije X-zraka na kristalu pogodnije je koristiti pojам recipročne rešetke. Ona se gradi na osnovu dva principa:

- a) na svaku ravan utvrđujemo pravac normalan na nju
- b) rastojanje između čvorova recipročne rešetke proporcionalno je recipročnoj

vrednosti rastojanja između ravnih u direktnoj rešetki ( $\sigma_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$ )

U njoj je svaki skup paralelnih ravnih predstavljen jednom tačkom (hkl).

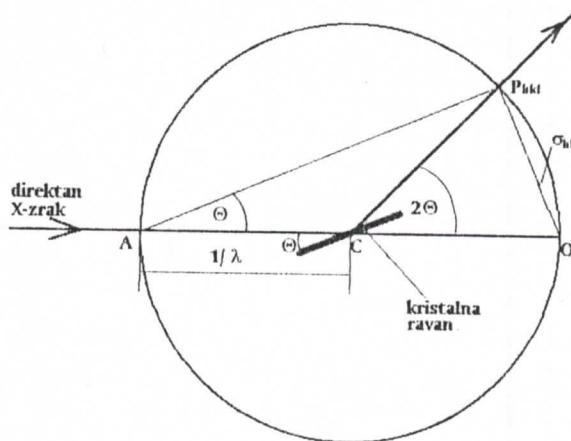
Vektori translacije recipročne rešetke su:

$$\vec{a}^* = \vec{\sigma}_{100} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = \vec{\sigma}_{010} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{c}^* = \vec{\sigma}_{001} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (1.4)$$

Geometrijska (grafička) interpretacija Bragg-ovog zakona koji se može napisati u obliku:

$$\sin \Theta = \frac{1}{\frac{d}{2} \frac{\lambda}{2}} \quad (1.5)$$

data je na slici 1.3.



Slika 1.3

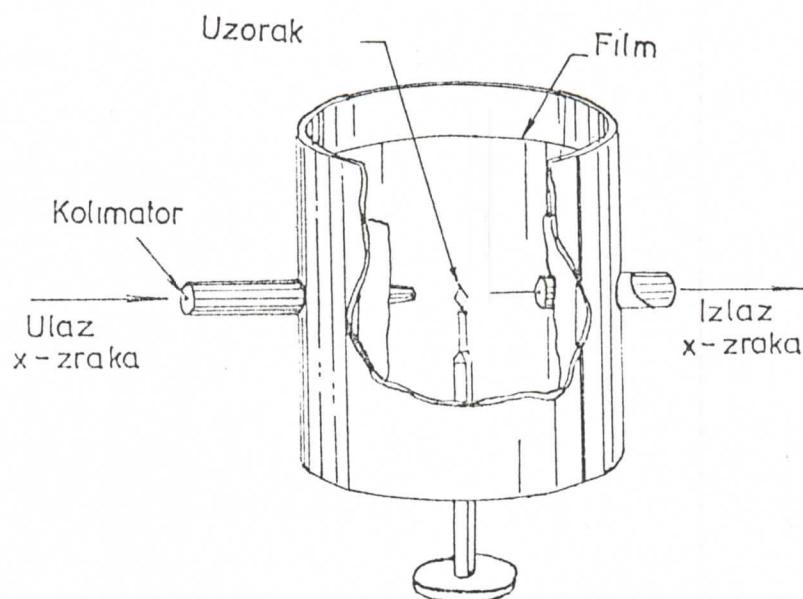
U krugu prečnika  $2/\lambda$  ucrtan je pravougli trougao tako da mu hipotenuza, koja je

jednaka prečniku, leži duž pravca upadnog snopa, a kateta mu je jednaka  $\sigma_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$ .

Kako iz jednačine (1.5) stranica AP gradi sa upadnim snopom  $\Theta$  Bragg-ov ugao, ona ima nagib kristalne ravni u položaju kada ova difraktuje snop X-zraka. Duž OP je normalna na kristalnu ravan i ima dužinu  $\sigma_{hkl}$ , a ugao  $\angle OCP=2\Theta$ , pa je CP pravac difraktovanog snopa X-zraka. Tačka O je koordinatni početak recipročne rešetke. Ako umesto kruga opišemo sferu (prečnika  $2/\lambda$ ), biće to Ewald-ova sfera. Kad neka od tačaka recipročne rešetke leži na takvoj sferi biće zadovoljen Bragg-ov zakon i difraktovani snop prolazi kroz tu tačku.

### 1.3 Oscilatorna metoda

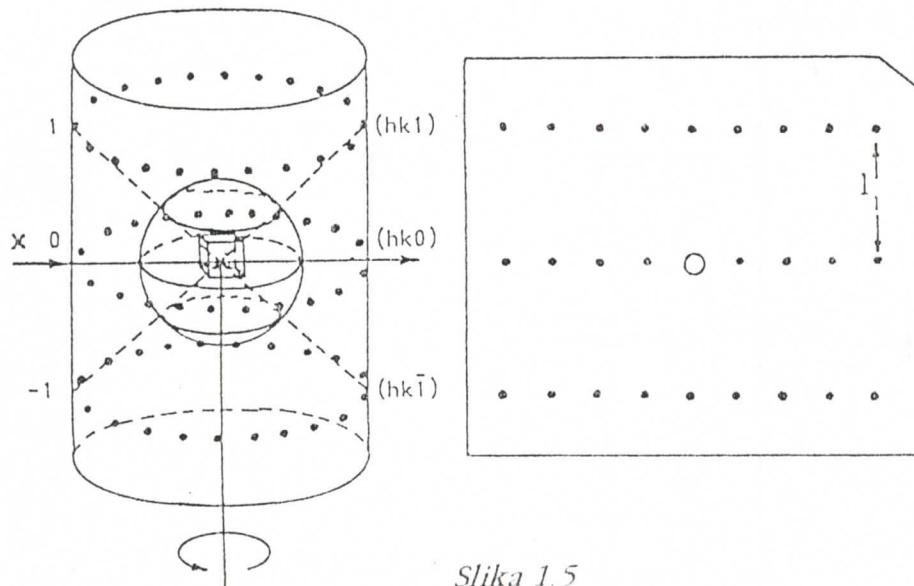
Ovaj metod obrtnog kristala, pri kome se na filmu koji miruje registruju refleksi nastali na kristalu, se koristi za određivanje parametara elementarne ćelije. Uzorak je monokristal (ne veći od 1 mm) tako orijentisan da se može obrnati oko svoje kristalografske ose u snopu monohromatskih X-zraka ( $\lambda=\text{const}$ ). Pri obrtanju kristala (promeni upadnog ugla) dovode se razne familije ravni u položaj kada  $\Theta$  zadovoljava Bragg-ovu jednačinu (1.3) i nastaje refleksija. Najčešće se kristal ne obrće za  $360^\circ$  odnosno  $180^\circ$ , već osciluje za  $\pm 20^\circ$  ili  $\pm 30^\circ$ , što i jeste karakteristika oscilatorne metode.



Slika 1.4

Na slici 1.4 dat je šematski prikaz kamere koja je u obliku cilindra čija se osa poklapa sa osom oscilovanja kristala. U nju se sa unutrašnje strane stavlja film. Kristal, čiji snimak želimo da napravimo, lepi se najčešće na vrh staklenog štapića i postavlja na goniometarsku glavu, koja ujedno služi i za orientaciju kristala jer ima sistem od četiri lađice (dve translacije i dve rotacije). Prilikom snimanja kristala pravac X-zraka je normalan na osu kamere i osu kristala.

Orijentacija kristala se prvo izvrši tako da, na primer, osa c bude osa oscilovanja kristala. Prilikom oscilovanja kristala individualni difraktovani snopovi sa odgovarajućih ravni ( $h k l$ ) formiraju konuse koji su koaksijalni sa oscilatornom osom kristala. Preseci tih konusa sa Ewald-ovom sferom su krugovi koji leže u paralelnim ravnima. Refleksi su na filmu raspoređeni duž tih linija koje se nazivaju slojne linije (sl. 1.5).



Slika 1.5

## 1. Određivanje parametara elementarne čelije kristala. Gustina kristala.

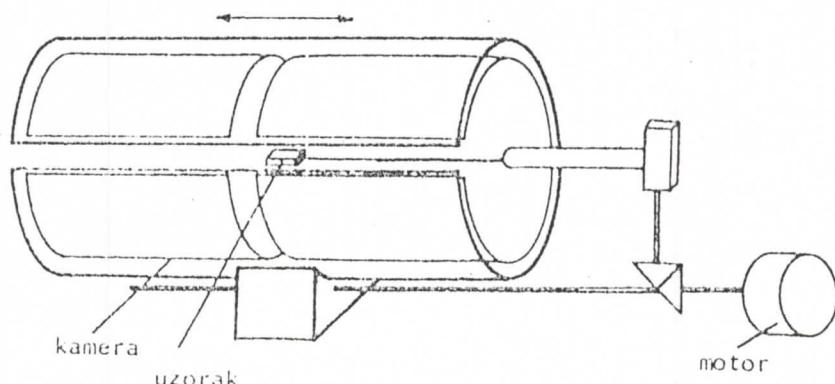
Nulta slojna linija sadrži refleksije svih ravnih ( $hk0$ ), a prva sledeća slojna linija, refleksije sa ravnim ( $hk1$ ). Položaj prve slojne linije je određen kao recipročno rastojanje međuravanskog rastojanja  $d_{hk1}$ . Međutim, normalno rastojanje između ravnih kruga nultog nivoa i ravnih kruga prvog nivoa je po definiciji recipročnog prostora jednako recipročnoj vrednosti elementarne translacije duž osi  $c$  (osa  $c$  i normala na ravan su paralelne). Znači mereći ili računajući rastojanje između ravnih refleksija za nulti i prvi nivo mi dobijamo podatak iz kojeg možemo direktno odrediti parametar elementarne čelije duž osi  $c$  po formuli

$$c = \frac{l\lambda}{\sin \left( \operatorname{arctg} \frac{2l_n}{2R} \right)} \quad (1.6)$$

gde je  $2l_n$  rastojanje između  $+n$ -te i  $-n$ -te slojne linije, a  $R$  poluprečnik kamere.

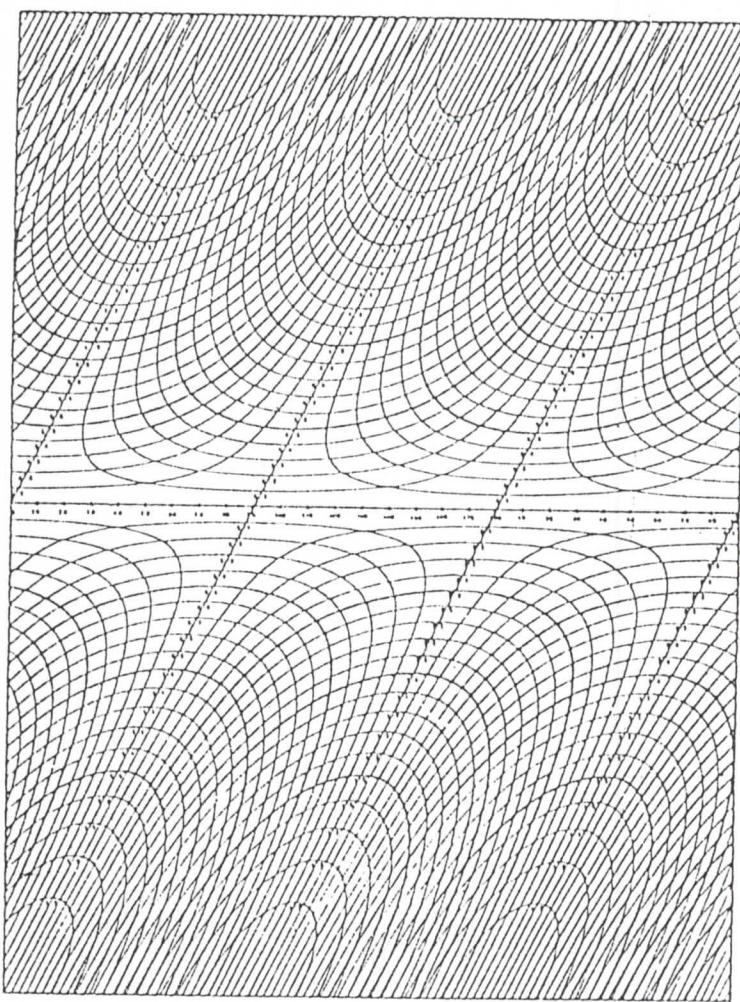
### 1.4 Weissenberg-ova metoda

Kod ove metode prilikom oscilovanja kristala (najčešće  $\pm 110^\circ$ ) oko jedne od svojih kristalografskih osa istovremeno se vrši ravnomerna translacija kamere sa filmom paralelno osi oscilovanja koja je ujedno i osa cilindrične kamere. Snimanjem kristala pod takvim uslovima uklanja se preklapanje refleksa i omogućuje pogodnije indeksiranje refleksa, što nije bilo moguće kod oscilatorne metode, gde su se svi refleksi nastali od ravnih jedne zone ( $h k l$ ) javljali na istoj slojnoj liniji. Zbog toga se Weissenberg-ova metoda uspešno koristi za potpuno određivanje parametara elementarne čelije kao i uglova između kristalografskih pravaca, ali i za indeksiranje refleksa iz čijih se pogašenja može utvrditi prostorna grupa kojoj kristal pripada. Na slici 1.6 data je Weissenberg-ova kamera.



Slika 1.6

Između filma i uzorka nalaze se dva prstenasta apsorbera koji sa filma uklanju sve refleksе sem jednog slojnog (propušta samo jedan difrakcionи konus). Zbog pomeranja kamere sa filmom ti refleksi se više neće nalaziti duž jedne linije, nego će biti raspoređeni po celoj površini filma u obliku Weissenberg-ove mreže (sl. 1.7).



Slika 1.7

Recimo da smo odabrali da snimamo oko c-ose i neka smo širinom prstenova omogućili da se dobiju na filmu samo oni refleksi koji leže na nultoj slojnoj liniji. To znači da ćemo na Weissenberg-ovom snimku imati reflekse samo onih ravni koje su paralelne izabranoj c-osi tj. ravni sa indeksima (hko). Refleksi koji potiču od ravni koje su paralelne još i nekoj drugoj osi kristala, na primer, b-osi (ravni sa indeksima (h00)), ležaće duž jedne prave koju na snimku možemo identifikovati i to je recipročna osa  $\alpha'$ . Zahvaljujući sinhronizaciji oscilovanja kamere i obrtanja kristala (čiji je standardni odnos 1 mm pomeranja kamere za  $2^\circ$  obrtanja kristala) te prave linije javljaju se na Weissenberg-ovom snimku ponovo posle  $180^\circ$  odnosno 90 mm.

Refleksi tipa (h10) ili (h20) itd. ležaće na krivim linijama u obliku slova U.

Pomoću Weissenberg-ove mreže (sl.1.7) vršimo analizu snimka i indeksiranje indeksa.

Određivanje ugla između recipročnih osa se može izvršiti na osnovu rastojanja između pravaca koji definišu recipročne osе. Tako, na primer, ugao  $\beta$  koji se nalazi naspram b-ose, određujemo sa snimka nulte slojne linije oko b-ose iz sledećeg odnosa:

$$l:180^\circ = l':\beta$$

$$\beta = \frac{l'}{l} 180^\circ \quad (1.7)$$

gde je:

$l$ -rastojanje između dve a' recipročne ose

$l'$ -rastojanje (veće) između c' i a' recipročne ose

### 1.5 Određivanje gustine kristala

Od niza različitih metoda za određivanje zapremske mase kristala s obzirom na količinu i veličinu uzorka kristala (mali broj i sićušni kristali) koju smo imali, mi smo koristili metodu lebdenja (izospecifičnih tečnosti). Ova metoda se može primenjivati kod kristala čija gustina ne prelazi  $4.5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Za nju je potrebno imati dve tečnosti koje se dobro mešaju (u kojima se ispitivani uzorak ne rastvara), a od kojih je jedna veće, a druga maje gustine od kristala čiju gustinu određujemo. U mešavinu tečnosti stavlja se uzorak kristala, pa se zatim tečnost razređuje ili joj se dodaje gušća tečnost sve dok se ne dobije mešavina u kojoj kristal lebdi slobodno. Tada je gustina tečnosti jednaka gustini kristala. Ovom metodom se merenje gustine kristala svodi na merenje gustine tečnosti koju lako možemo izvršiti piknometarskom metodom. Gustinu izračunavamo pomoću formule:

$$D_m = \frac{m_t - m_p}{V_p} \quad (1.8)$$

gde je:

$m_p$  -masa praznog piknometra

$m_t$  -masa piknometra napunjenog odgovarajućom mešavinom tečnosti

$V_p$  -je poznata zapremina piknometra koji smo koristili

### 1.6 Određivanje broja molekula u elementarnoj ćeliji. Rentgenska gustina.

Poznavanje gustine kristala pored toga što samo za sebe predstavlja značajan podatak, ono nam može poslužiti i za utvrđivanje broja molekula ( $Z$ ) koji se sadrže u jednoj elementarnoj ćeliji. On se izračunava preko formule:

$$Z = \frac{V_c D_m N_A}{M} \quad (1.9)$$

gde je:

$V_c$  -računata zapremina elementarne ćelije

$D_m$  -eksperimentalna (merena) vrednost gustine kristala

$N_A$  -Avogadrov broj

$M$  -molarna masa kristala

---

---

1. Određivanje parametara elementarne ćelije kristala. Gustina kristala.

Tako dobijena vrednost Z po pravilu je približno ceo broj. Najbliži ceo broj ( Z' ) se uzima kao broj molekula po elementarnoj ćeliji. Idealno ceo broj prepostavlja i idealnu kristalnu građu kojoj bi rezultirala neka gustina koja se obično naziva rentgenska ( $D_c$ ). Ona se izračunava na osnovu obrasca:

$$D_c = \frac{Z' M}{N_A V_c} \quad (1.10)$$

Neslaganje vrednosti  $D_c$  i  $D_m$  može biti raličito uslovljeno:

- greškama pri određivanju perioda, uglova (određuju  $V_c$ ), gustine
- nesavršenostima u građi kristala
- netačno određenom bruto formulom jedinjenja

## 1.7 Eksperimentalni rezultati

### 1.7.1 Određivanje perioda elementarne čelije kristala iz oscilatornih snimaka

Pri snimanju je korišćeno X-zračenje talasne dužine:

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$$

Prečnik kamere je  $2R=5.815 \times 10^{-2} \text{ m}$ .

Sa oscilatornog snimka oko "a" ose dobijeni su rezultati:

n	$2l_n (10^{-2} \text{ m})$	a(\text{\AA})
1	0.615	14.65(5)
2	1.229	14.91(2)
3	1.919	14.76(1)
1	0.607	14.84(5)
2	1.254	14.63(2)
srednja vrednost		14.76(3)

Tabela 1.1

Sa snimka oko "b" ose dobijamo vrednost periode b:

n	$2l_n (10^{-2} \text{ m})$	b(\text{\AA})
1	0.815	11.10(3)
2	1.691	11.04(1)
3	2.682	11.04(1)
4	3.890	11.09(1)
1	0.809	11.08(3)
2	1.690	11.18(1)
3	2.681	11.05(1)
4	3.888	11.09(1)
srednja vrednost		11.13(1)

Tabela 1.2

Za vrednost periode c dobijamo (sa snimka oko "c" ose):

n	$2l \cdot 10^{-2} \text{ m}$	c
1	0.612	14.73(5)
2	1.220	15.02(3)
3	1.883	15.01(1)
4	2.630	14.96(1)
1	0.603	14.95(5)
2	1.222	14.99(2)
3	-	-
4	2.630	14.96(1)
srednja vrednost		14.96(3)

Tabela 1.3

### 1.7.2 Određivanje uglova između kristalografskih osa sa Weissenberg-ovog snimka nultih slojnih linija

Pomoću Weissenberg-ove mreže smo sa snimaka oko a i c-ose direktno odredili odgovarajuće naspramne uglove:

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Ugao  $\beta$  smo odredili sa snimka oko b-ose merenjem rastojanja između pravaca recipročnih osa  $a^*$  i  $c^*$  prema formuli (1.7).

Rezultati merenja su prikazani u tabeli:

broj refleksa	$l (10^{-2} \text{ m})$	$l' (10^{-2} \text{ m})$	$\beta (\text{°})$
1	8.988	4.942	98.97(5)
2	9.022	4.970	99.16(5)
3	9.040	4.962	98.80(4)
srednja vrednost			98.98(5)

Tabela 1.4

### 1.7.3 Kristalografski sistem kristala

Na osnovu dobijenih vrednosti za  $a, b, c, \alpha, \beta$  i  $\gamma$  zaključujemo da kristal pripada monokliničnom sistemu

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta \neq 90^\circ$$

#### 1.7.4 Određivanje prostorne grupe kristala

Sa Wiessenberg-ovog snimka nultih slojnih linija izvršeno je indeksiranje refleksa i ustanovljeno da se sistematska pogašenja javljaju za reflekse tipa  $00l$  i  $0k0$  kada su  $l$  odnosno  $k$  neparni brojevi, dok za reflekse tipa  $h00$  i  $hkl$  nema zakonitosti. Na osnovu ovih sistematskih pogašenja utvrdili smo da kristal pripada prostornoj grupi  $P2_{1/c}$  koja je centrosimetrična [International Tables for X-ray Crystallography Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham, England].

#### 1.7.5 Određivanje gustine kristala, broja molekula u elementarnoj čeliji i rentgenske gustine

Gustinu kristala smo odredili metodom lebdenja mešajući tečnosti metilen jodid  $\text{CH}_2\text{J}_2$  ( $D = 3.33 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) i hlor benzol ( $D = 1.1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ).

$m_p(10^{-3}\text{kg})$	$m_t(10^{-3}\text{kg})$	$V_p(10^{-6}\text{m}^3)$	$D_m(10^3\text{kg/m}^3)$
7.925(5)	16.629(5)	5	1.741(1)

Tabela 1.5

Broj molekula u elementarnoj čeliji se računa po formuli (1.9). Molekulska težina jedinjenja  $\text{Co}''\text{L}_5^2(\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$  je  $M=627.17 \text{ kg/kmol}$ . Zapremina elementarne čelije za monoklinične kristale je:

$$V_c = abc \sin \beta$$

U konkretnom slučaju:

$$V_c = 2425.9 \text{ \AA}^3$$

Dobijamo:

$$Z=4.06$$

odnosno, broj molekula po elementarnoj čeliji je 4.  
Rentgenska gustina je tada:

$$D_c = 1.72 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

### 1.7.6 Kristalografski podaci

HEMIJSKA FORMULA	$\text{Co}^{II}(\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_7\text{O}_4)(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
RELATIVNA MOLEKULSKA MASA	$M_r = 627.17$
KRISTALOGRAFSKI SISTEM	MONOKLINIČNI
PARAMETRI ELEMENTARNE ĆELIJE	$a=14.76(3)\text{\AA}$ $b=11.13(1)\text{\AA}$ $c=14.95(3)\text{\AA}$ $\beta=98.98(5)^\circ$
ZAPREMINA ELEMENTARNE ĆELIJE	$V_c = 2425.9 \text{ \AA}^3$
IZMERENA GUSTINA	$D_m = 1.74 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
RENTGENSKA GUSTINA	$D_c = 1.72 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
BROJ MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI	$Z=4$
USLOVI SISTEMATSKEGA GAŠENJA REFLEKSA	h00 nema uslova 0k0 $k=2n+1$ 00l $l=2n+1$ hkl nema uslova
PROSTORNA GRUPA	$P2_{1/c}$

Tabela 1.6

## **2. MAGNETNE OSOBINE MATERIJALA**

---

---

## 2. MAGNETNE OSOBINE MATERIJALA

### 2.1 Uvod

Magnetne momente atoma i molekula formiraju orbitalni i sopstveni magnetni momenti pojedinih elektrona koje sadrži molekul i atom, a takođe i magnetni momenti atomskih jezgara. Pošto su magnetni momenti jezgara zanemarljivi prema elektronskim, to praktično možemo smatrati da magnetni momenti atoma i molekula potiču samo od elektrona i prilično čvrsto su vezani za elektronsku konfiguraciju atoma i molekula. Kod atoma sa popunjениm elektronskim orbitalama i sparenim elektronima magnetni momenti orbitala i spina se međusobno kompenzuju (potiru), pa je ukupni moment jednak nuli. Takvi atomi ne poseduju permanentni magnetni dipol (trajni atomske magnet). Nasuprot tome, atomi čiji je magnetni moment različit od nule imaju permanentni magnetni dipol (poseduju nesparene elektrone).

### 2.2 Podela supstanci prema magnetnim osobinama njihovih atoma (molekula)

Osnovna podela je na:

- a) dijamagnetne supstance (dijamagnetični)
- b) paramagnetne supstance (paramagnetični)
- c) feromagnetne supstance (feromagnetični)

a) Dijamagnetični-jnihovi atomi odnosno molekuli ne poseduju permanentne magnetne dipole, pa ne mogu pokazivati ni magnetne osobine kao celina (makroskopske magnetne osobine). Tu spadaju: Cu, Ag, Pb, Bi, Zn, Cd, Ge,  $H_2O$ .

b) Atomi odnosno molekuli paramagnetička imaju permanentne elementarne magnetne dipole koji ne deluju jedan na drugi ili je njihova interakcija zanemarljiva. Kad nema spoljašnjeg polja, magnetni dipoli su usled termičkog kretanja potpuno haotično raspoređeni po svim smerovima, tako da se njihove magnetne osobine međusobno kompenzuju. Zbog toga paramagnetični ne pokazuju makroskopske magnetne osobine. U ovu grupu supstanci spadaju: Mn, Pd, Mg, Al, W, Pt, Cr,  $O_2$ , mnoge soli, kompleksna jedinjenja prelaznih metala.

c) Feromagnetični su supstance kod kojih se elementarni permanentni magnetni dipoli orijentisu međusobnim delovanjem po područjima ili domenima spontane magnetizacije (Weiss-ove oblasti). Weiss-ove oblasti su haotično raspoređene u prostoru, tako da ni feromagnetne supstance ne pokazuju makroskopske magnetne osobine. U najizrazitije feromagnetičke spadaju: gvožđe, kobalt, nikl kao i njihove legure i neka njihova jedinjenja.

### 2.3 Magnetici u spoljašnjem magnetnom polju

Pod dejstvom magnetnog polja jačine  $\vec{H}$  sve tri vrste magnetika će se magnetisati, tj. postaće makroskopski magnetni dipoli sa određenim magnetnim momentom  $\vec{m}$  i obrazovati svoje sopstveno makroskopsko polje.

Magnetna polarizacija ( $\vec{M}$ ) karakteriše magnetno stanje materijala. Ona predstavlja rezultujući magnetni moment u jedinici zapremine

$$\vec{M} = \frac{\vec{m}}{V} \quad (2.1)$$

gde je  $V$  - zapremina izotropnog materijala koji se nalazi u spoljašnjem magnetnom polju jačine  $\vec{H}$ .

Magnetna polarizacija je proporcionalna sa jačinom magnetnog polja

$$\vec{M} = \chi \mu_0 \vec{H} \quad (2.2)$$

gde je  $\chi$  - magnetni susceptibilitet materijala bezdimenziona veličina, a  $\mu_0$

apsolutni permeabilitet vakuma ( $\mu_0 = 1.26 \cdot 10^{-6} \frac{Vs}{Am}$ ), i može da ima smer kao polje ( $\chi > 0$ ) ili smer suprotan polju ( $\chi < 0$ ), što zavisi od prirode materijala.

Često se iz praktičnih razloga koristi susceptibilnost jedinice mase, tzv. maseni susceptibilitet:  $\chi_{mas} = \chi / \rho [m^3 kg^{-1}]$  ( $\rho$  je gustina supstance). Takođe se magnetne karakteristike materijala često izražavaju molarnim susceptibilitetom:  $\chi_M = \chi_{mas} M [m^3 mol^{-1}]$  gde je  $M$  - molarna masa supstance.

Magnetik u magnetnom polju postaje izvor magnetnog uticaja indukcije  $\vec{B}$  koja može biti veća ili manja od inicijalnog polja:

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} \quad (2.3)$$

što zavisi od parametra  $\mu$  (relativni magnetni permeabilitet materijala; za vakum  $\mu = 1$ ) koji se koristi za magnetsku karakterizaciju supstanci. Veza između relativne permeabilnosti i magnetne susceptibilnosti je sledeća:

$$\mu = I + \chi \quad (2.4)$$

Kada je kod supstanci  $\chi < 0$  tj.  $\mu < 1$  tada je magnetna polarizacija suprotnog smera od smera spoljašnjeg magnetnog polja (vidi formulu (2.2)). Na takve materijale nehomogeno magnetno polje deluje silom koja je usmerena ka slabijem polju (odbiјa ih). To je slučaj kod dijamagnetika. S obzirom da dijamagneti nemaju permanentne magnetne dipole pojava magnetisanja je posledica indukcije magnetnog momenta usled Larmor-ove precesije. Smer indukovanih magnetnih momenta suprotan je smeru spoljašnjeg magnetnog polja. Treba naglasiti da je dijamagnetizam opšte svojstvo svih materijala, ali je kod para i feromagnetika on prekriven mnogo većim

paramagnetizmom. Red veličine magnetne susceptibilnosti dijamagnetika je  $\chi \approx -10^{-6}$  i ne zavisi od temperature i magnetnog polja  $\vec{H}$ .

Za  $\chi > 0$  tj.  $\mu > 1$  nehomogeno magnetno polje supstancu privlači delujući silom koja je usmerena ka jačem polju, što je posledica orijentacije elementarnih magnetnih dipola (kod paramagnetika) ili domena spontane magnetizacije (kod feromagnetika), koje poseduje takva supstanca, u smeru polja.

Kod paramagnetika je  $\chi \approx +10^{-6}$  i kod njih se orijentaciji dipola protivi haotično topotno kretanje atoma, pa se uspostavlja neka ravnotežna delimična orijentacija magnetnih momenata (zavisi od jačine polja  $\vec{H}$  i od apsolutne temperature T). Paramagnetski susceptibilitet  $\chi_M$ , je obrnuto сразмерan apsolutnoj temperaturi

$$\chi_M = \frac{C}{T} \quad (2.5)$$

Ovakvu zavisnost je Curie dobio eksperimentalnim putem pa se zato i zove Curie-ov zakon. Konstanta сразмерnosti C je Curie-ova konstanta koja zavisi od prirode materijala.

Kod feromagnetika je  $\chi \gg 0$  i  $\mu \gg 1$ , tako da je magnetna indukcija znatno veća od inicijalnog polja. Sa povećanjem  $\vec{H}$  povećava se i magnetna polarizacija domena magnetizacije sve do zasićenosti. Zavisnost  $\vec{M} = f(\vec{H})$  ide krivom histereze. Feromagnetik i po prestanku dejstva polja  $\vec{H}$  ostaje namagnetisan i predstavlja makroskopski magnetni dipol. Pojava feromagnetizma je zavisna od temperature, te za svaki uzorak postoji kritična temperatura  $T_c$  koja se naziva Curie-ova tačka iznad koje se feromagnetik ponaša kao običan paramagnetik. Naime za  $T > T_c$  domeni se razaraju pod dejstvom termičkog kretanja atoma, pa važi Curie-Weiss-ov zakon

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (T > T_c) \quad (2.7)$$

Feromagnetizamnije svojstvo atoma već kristalne rešetke sa vrednostima parametara u određenim granicama u kojoj su atomskimagnetni momenti raspoređeni. Pored ovog postoje još dva tipa magnetizma koji su osobina kristalne rešetke. To su:

- antiferomagnetizam je karakteristika materijala sa kristalnom rešetkom u kojoj su magnetni momenti jona naizmenično orijentisani u dva suprotna smera. Magnetni susceptibilitet je pozitivan, ali mali, a na temperaturi Néel-ove tačke maksimalan. Iznad ove temperature antiferomagneti se ponašaju kao obični paramagneti.

- ferimagnetizam je svojstvo kristalne rešetke u kojoj su magnetni momenti orijentisani u dva suprotna smera od kojih je jedan smer zastupljeniji zbog čega je i ukupni magnetni moment veći, pa se ferimagnetske supstance ponašaju kao feromagneti.

Za nas je od posebnog interesa paramagnetizam jer je on svojstvo velikog broja kompleksnih jedinjenja prelaznih elemenata.

## 2.4 Paramagnetizam kompleksa

Paramagnetizam je svojstvo supstanci čiji atomi ili molekuli poseduju trajne magnetne momente koji međusobno ne interaguju. Pod uticajem magnetnog polja ti momenti otpočinju precesiju oko smera polja pod nekim uglom.

Klasična fizika dozvoljava mogućnost svih orijentacija magnetskih momenata atoma. Kao rezultat takvog pristupa za molarnu magnetnu susceptibilnost se dobija:

$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A \mu^2}{3k} \frac{I}{T} \quad (2.8)$$

gde je  $N_A$  - Avogardova konstanta,  $k$  - Boltzmanova konstanta, a  $\mu$  - trajni atomski magnetni moment.

Međutim to ne odgovara objektivnoj realnosti u mikrosvetu i prema kvantnoj mehanici u spoljašnjem magnetnom polju dozvoljene su samo određene orijentacije magnetskih momenata u odnosu na pravac polja. Ako se ograničimo na slučaj kad permanentni magnetni moment atom potiče samo od spina jednog nesparenog elektrona ( $s=1/2$ ) molarna magnetna susceptibilnost je

$$\chi_M = \frac{\mu_0 N_A \mu_B}{k} \frac{I}{T} \quad (2.9)$$

gde je  $\mu_B$  - Bohr-ov magneton koji je atomska jedinica magnetnog momenta. Zavisnost susceptibilnosti od temperature je ista kao i u klasičnoj teoriji (2.8) ali sa drugim faktorom srazmernosti koji ima čisto kvantni karakter.

Polazeći od formule (2.8) možemo dobiti i formulu za atomski magnetni moment:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = \left( \frac{3k}{\mu_0 N_A \mu_B} \right)^{1/2} (\chi_M T)^{1/2} = 797.9 m^{-3/2} K^{-1/2} mol^{1/2} (\chi_M T)^{1/2} \quad (2.10)$$

Kada bi paramagnetizam bio uzrokovani samo spinom elektrona tada bi izračunata vrednost momenta (tzv. "jednospinski" magnetni moment)

$$\frac{\mu_s}{\mu_B} = \sqrt{n(n+2)} \quad (2.11)$$

gde je  $n$  - broj nesparenih elektrona u atomu, odgovarala vrednosti momenta

$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B}$  dobijene eksperimentalnim putem (mogli bi odrediti broj nesparenih elektrona).

Međutim pored spinskog doprinosa magnetnom momentu atoma treba uzeti u obzir i orbitalni doprinos. Kod LS - sprege magnetni moment potiče od ukupnog

momenta impulsa  $\vec{J}$  ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , gde su  $\vec{L}$  i  $\vec{S}$  orbitalni odnosno spinski momenta impulsa):

$$\frac{\mu_J}{\mu_B} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (2.12)$$

gde je  $g_J$  - Lande-ov faktor koji prikazuje kako su pomešani orbitalni i spinski magnetni momenti pri formiranju ukupnog momenta atoma.

Kada je LS sprezanje slabo, onda je rezultujući magnetni moment  $\mu_{LS}$

$$\frac{\mu_{LS}}{\mu_B} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \quad (2.13)$$

Eksperimentalne vrednosti  $\mu_{eff}$ , međutim, ukazuju na to da orbitalni doprinos ne učestvuje u iznosu koji je predviđen ovom formulom, nego da je više ili manje "zamrznut". To se događa zbog prisutnosti liganda u kompleksu ili susednih jona u kristalnoj rešetci.

U tabeli 2.1 su za neke oktaedarske komplekse Co<sup>2+</sup> date eksperimentalne vrednosti magnetnog momenta u poređenju sa "jednospinskim" momentom ( $\mu_S / \mu_B$ ) i sa  $\mu_{LS} / \mu_B$ , za broj nesparenih elektrona n (Tab. 2.1).

konfiguracija	kompleks	$\mu_{eff} / \mu_B$	$\mu_S / \mu_B$	$\mu_{LS} / \mu_B$	n
$d^7$	$[CoCl_2(py)_2]$	5.24	3.87	5.20	3
	$[Co(NH_3)_6](ClO_4)_2$	5.04	3.87	5.20	3
	$[Co(bipy)_3]I_23H_2O$	4.76	3.87	5.20	3
	$K_2Pb[Co(NO_2)_6]$	1.81	1.73	3.87	1
	$Co(C_5H_5)_2$	1.76	1.73	3.87	1

py-pyridine  
bipy-bipyridine

Tabela 2.1

Vidimo da se kod kobalta (II) uglavnom ne može zanemariti orbitalni doprinos magnetnom momentu, što više, u nekim kompleksima je veoma značajan. Eksperimentalne vrednosti za  $\mu_{eff} / \mu_B$  ukazuju da postoje kompleksi sa velikom vrednošću magnetnog momenta ali i oni sa malom tj. tzv. visokospinski i niskospinski kompleksi.

### **3. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI PO METODI FARADAY-A**

---

---

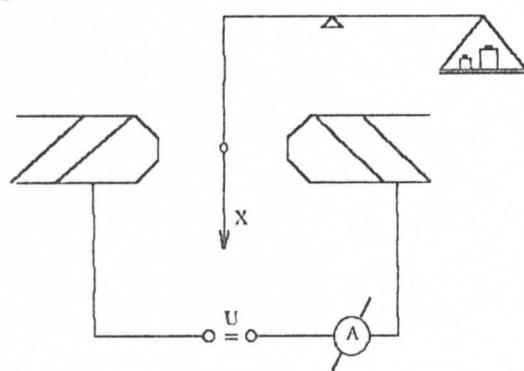
### 3. EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI PO METODI FARADAY-A

#### 3.1 Uvod

U delu o magnetnim osobinama materijala videli smo da nehomogeno magnetsko polje deluje na magnetike silom koja ih usmerava ka jačem ili slabijem polju (u zavisnosti od prirode magnetika). To nam omogućava da merenjem mehaničke sile koja dejstvuje na uzorak odredimo magnetski susceptibilitet materijala. To možemo učiniti pomoću jedne od najčešće primenjene metode tzv. Faraday-eve metode.

#### 3.2 Faraday-eva metoda

Ona se koristi kada su nam na raspolaganju male količine supstance što je bio slučaj kod nas (sl.3.1). Mali, obično cilindričnog oblika, uzorak pričvršćen za neki od uređaja za merenje (npr. analitička vaga) stavlja se u nehomogeno magnetsko polje koje stvara elektromagnet sa polskim nastavcima specijlnog oblika. Oni omogućavaju da gradijent magnetskog polja, u zapremini koju zauzima uzorak, bude dominantan duž jednog pravca (vertikalnog pravca, x-ose). Zbog toga će sila uzorak, na koji deluje, pomerati naviše ili naniže, u zavisnosti da li je materijal dijamagnetičan ili paramagnetičan.



Slika 3.1

Specijalni polski nastavci su neophodni i za dobijanje magnetskog polja sa konstantnim gradijentom, na rastojanju bar nešto većem od linearnih dimenzija uzorka, pri čemu sila koja deluje na uzorak neće zavisiti od njegovog položaja. Time se otklanjaju mnoge teškoće i greške vezane sa problemom tačnog fiksiranja uzorka za jedan određen položaj.

Pod gore navedenim uslovima magnetno polje deluje na uzorak silom:

$$F = \chi \mu_o V H \frac{dH}{dx} \quad (3.1)$$

gde su  $\chi$  iV magnetni susceptibilitet i zapremina uzorka;  $H$  je jačina magnetnog polja i  $\frac{dH}{dx}$  gradijent magnetnog polja na mestu gde se uzorak nalazi.

Uvođenje masenog susceptibiliteta  $\chi_{mas} = \chi/\rho$ , dobijamo za njegovu vrednost iz jednačine (3.1):

$$\chi_{mas} = \frac{F}{m\mu_0 H \frac{dH}{dx}} \quad (3.2)$$

$m$  je masa uzorka. Merenjem sile  $F$ , ako je u dатој тачки, где се поставља узорак позната вредност  $H$  и  $\frac{dH}{dx}$ , можемо израчунати  $\chi_{mas}$ .

Silu određujemo preko промене мase узорка (разлика мase узорка у магнетном пољу и van njega) коју меримо аналитичком вагом:

$$F = \Delta mg \quad (3.3)$$

$g$  је gravitaciono ubrzanje.  $\Delta m > 0$  за paramagnete, а  $\Delta m < 0$  за dijamagnete.

Molarni susceptibilitet  $\chi_M$  добијамо када  $\chi_{mas}$  помноžимо са molarnom masom јединjenja  $M$  и он је ukupni susceptibilitet у коме ligandi учествују својим dijamagnetnim prilogом. Да би добили вредност  $\chi_M$  односно  $\frac{\mu_{eff}}{\mu_B}$  centralног атoma у комплексу потребно је izvršiti dijamagnetnu korekciju.

### 3.3 Dijamagnetna korekcija

Dijamagnetni doprinos је negativан па је eksperimentalno одређени susceptibilitet paramagnetnog jona manji od правог. Magnetni susceptibilitet молекула је адитивна величина, тако да се добија сабирањем атомских susceptibiliteta елемената  $\chi_A$  који улазе у састав јединjenja uz извесне поправке које зависе од same структуре односно типа хемијске везе која се остварује између атома tzv. Paskalove поправке:

$$\Delta\chi_M = \sum_{i=1}^n a_i \chi_{A_i} + \sum b_i \lambda_i \quad (3.4)$$

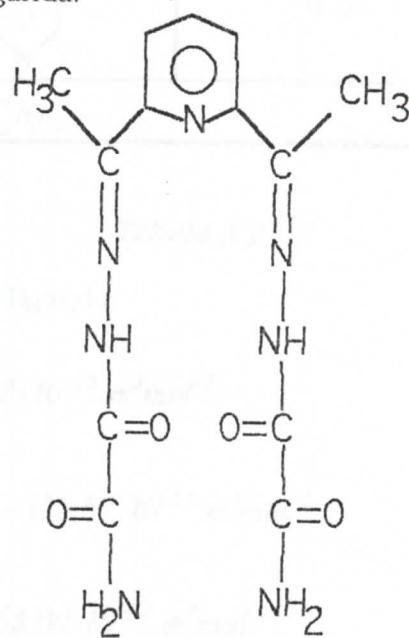
где је  $a_i$  број i-tog атoma чији је атомски susceptibilitet  $\chi_{A_i}$ ,  $b_i$  је број веза за које су Paskalove поправке  $\lambda_i$  ( $\chi_{A_i}$  и  $\lambda_i$  су познате вредности из literature [6]).

Sada ćemo izračunati dijamagnetnu korekciju za kompleks  $Co^{II}L_5^2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . Dijamagnetni doprinos  $\Delta\chi_M$  možemo razložiti na tri dela. Prvi deo se odnosi na ligand  $L(C_{13}H_{15}N_7O_4)$  čiji ćemo doprinos izračunati preko formule (3.4). Drugi i treći:  $\chi_M(ClO_4)^-$  i  $\chi_M(H_2O)$  uzimamo kao ukupnu dijamagnetnu korekciju jona odnosno molekula:

$$\Delta\chi_M = \chi_M(L) + 2\chi_M((ClO_4)^-) + 2\chi_M(H_2O) \quad (3.5)$$

Računski rad:

1. Strukturalna formula liganda:



Slika 3.2

U tabeli 3.1 data je dijamagnetna korekcija za atome, s tom napomenom da smo vrednosti  $\chi_{A_i}$  dali u SI sistemu koje smo dobili množenjem odgovarajućih vrednosti iz literature [6] sa  $4\pi \cdot 10^{-6} [m^3 mol^{-1}]$ .

$a_i$ (broj atoma)	$A_i$ (vrsta atoma)	$\chi_{A_i}(10^{-12} m^3 mol^{-1})$	$a_i \chi_{A_i}(10^{-12} m^3 mol^{-1})$
13	C	-75.40	-980.20
15	H	-36.82	-552.30
7	N	-69.74	-488.18
4	O	-57.80	-231.20
$\sum_i^n a_i \cdot \chi_{A_i}$			-2251.88

Tabela 3.1

3. Eksperimentalno određivanje magnetne susceptibilnosti po metodi Faraday-a

Dijamagnetna popravka na veze je data u tabeli 3.2 (napomena važi kao i u prethodnom slučaju).

$b_i$ (broj veza)	tip veze	$\lambda_i (10^{-12} m^3 mol^{-1})$	$b_i \lambda_i (10^{-12} m^3 mol^{-1})$
4	C - N	-60.95	-243.80
2	$\text{>} \text{C}=\text{N}-\text{R}$	+20.10	+40.20
4	C = O	-33.93	-135.72
6	C - C	-46.50	-279.00
2	$\text{CH}_3$	-10.68	-21.36
6	N - H	-66.60	-399.60
1		+6.28	+6.28
$\sum b_i \lambda_i$			-1033.00

Tabela 3.2

Dijamagnetna korekcija liganda:

$$\chi_M(L) = -3284.88 \cdot 10^{-12} m^3 mol^{-1}$$

$$2. \chi_M((ClO_4)^-) = -355.63 \cdot 10^{-12} m^3 mol^{-1}$$

$$3. \chi_M(H_2O) = -163.00 \cdot 10^{-12} m^3 mol^{-1}$$

Ukupna dijamagnetna korekcija je:

$$\Delta \chi_M = -4322.14 \cdot 10^{-12} m^3 mol^{-1}$$

### 3.4 Eksperimentalni rezultati

Koristeći Faraday-evu metodu za određivanje magnetnog susceptibiliteta materijala, merenjem sile F koja deluje na uzorak, prema formuli (3.2) smo izračunali  $\chi_{mas}$ . Kao standard smo koristili  $HgCo(CNS)_4$ .

Prilikom određivanja sile F (3.3) treba uzeti u obzir i magnetni doprinos ampule u kojoj se nalazio uzorak prilikom merenja. Merenjem mase prazne ampule u magnetnom polju i van polja dobijena je promena mase ( $\Delta m$ ) koja odgovara slabom dijamagnetskom efektu pa se može zanemariti ( $\Delta m$  prazne ampule je u granicama greške merenja  $\pm 0.00005$ ).

Vrednosti za jačinu i gradijent magnetnog polja u tački gde se smešta uzorak uzete su iz rada [10], s tom napomenom da se te vrednosti, koje su dobijene merenjem, odnose na magnetnu indukciju B u CGS sistemu [Gauss] pa smo pretvorili u SI sistem ( $1T = 10^4 \text{ Ga}$ ). Znajući vezu  $H = \frac{B}{\mu_0}$  ( $\mu_0 = 1.257 \cdot 10^{-6} \text{ VsA}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) dobili smo jačinu magnetnog polja u  $\text{Am}^{-1}$  i gradijent polja u  $\text{Am}^{-2}$ :

$$H = 3.365 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$$

$$\frac{dH}{dx} = 2.492 \cdot 10^7 \text{ Am}^{-2}$$

Magnetni moment standarda smo računali preko (2.1):

$$\mu_s = \left( \frac{\mu_{eff}}{\mu_B} \right)_s = 797.9 \text{ m}^{-\frac{3}{2}} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{\frac{1}{2}} (\chi_M T)^{\frac{1}{2}}$$

$\chi_M$  -molarni susceptibilitet

T -apsolutna temperatura u toku merenja

Za izračunavanje magnetnog momenta  $Co^{2+}$  u kompleksu  $Co''L_5(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  gde smo uzeli u obzir dijamagnetsku korekciju koristili smo izraz:

$$\mu = \mu_s \sqrt{\frac{m_s \left( MF + m \mu_0 H \frac{dH}{dx} |\Delta \chi_M| \right)}{m F_s M_s}}$$

Veličine sa indeksom "s" se odnose na standard, a bez indeksa na uzorak.  $\mu$  se dobija u magnetonima Bohr-a ( $1\mu_B = 9.273 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ ).

Rezultati merenja su dati u tabeli 3.4.

	standard $HgCo(CNS)_4$	uzorak $Co''L_5^2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$
$M$ ( $10^{-3} kg mol^{-1}$ )	491.85	627.17
$m$ ( $10^{-3} kg$ )	0.0086	0.0090
$\Delta m$ ( $10^{-3} kg$ )	0.0019	0.0025
$F$ ( $10^{-5} N$ )	1.8639	2.4525
$\chi_{mas}$ ( $10^{-9} m^3 kg^{-1}$ )	+205.77	+258.46
$\chi_M$ ( $10^{-6} m^3 mol^{-1}$ )	101.21	162.10
$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B}$	4.37	5.52

T=296 K

Tabela 3.4

Dijamagnetna korekcija za uzorak je  $\Delta\chi_M = -4322.14 \cdot 10^{-12} m^3 mol^{-1}$ . Magnetni moment  $Co^{2+}$  je:

$$\mu = 5.61$$

Eksperimentalna vrednost  $\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = 5.52$  za kompleks  $Co''L_5^2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ukazuje da je on visokospinski.

U literaturi je za ispitane komplekse  $Co''$  sa KB=5 nađena vrednost magnetnog momenta u intervalu  $(4.5-5.5)\mu_B$  [A.B.P. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York; 1968], tako da možemo pretpostaviti, na osnovu naših rezultata, da je novosintetizovani kompleks kobalta petokoordinirani.

#### **4. KOMPLEKSNA JEDINJENJA**

---

## 4. KOMPLEKSNA JEDINJENJA

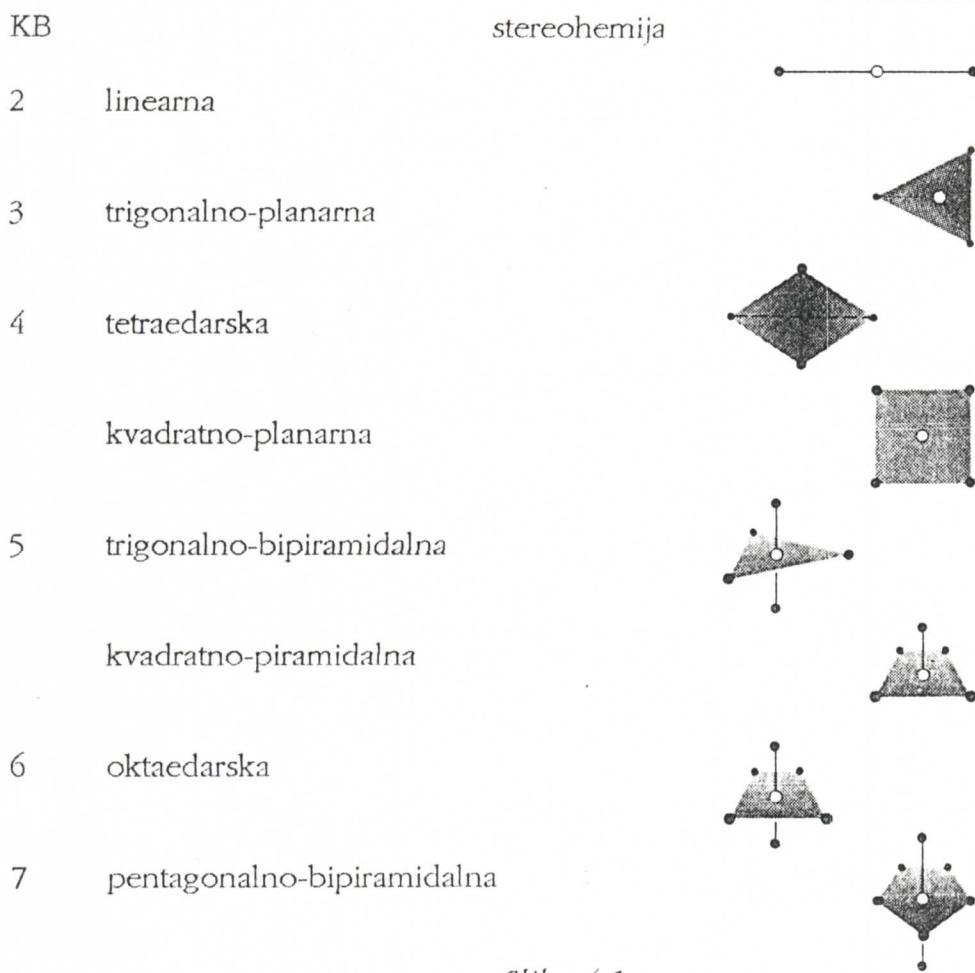
### 4.1 UVOD

Kompleksna jedinjenja (kompleksi) nastaju tako što neki atomi, posebno atomi prelaznih elemenata (metali), iako su već ušli u hemijski spoj vezuju ili koordiniraju u određenom broju atome, jone i molekule i to u specifičnom prostornom rasporedu. Koordinaciona sfera se sastoji od graditelja kompleksa-centralnog atomaliganda koji ga okružuje. Ako je ligand vezan za centralni atom sa dva ili više atoma, naziva se helatni.

Kompleks može biti katjon, anjon ili neutralni molekuli, a ligandi su najčešće anjoni, ali mogu biti i katjoni i neutralni, polarni molekuli.

Broj atoma vezanih neposredno za centralni jon u kompleksu je koordinacioni broj (KB). On zavisi od prirode centralnog atoma, od njegove elektronske konfiguracije i veličine, ali i od koordinacijske sposobnosti liganda. Koordinacioni broj može biti 2,3,4,5,6,7 i 8 ali su najčešći 4 i 6. Jedan centralni atom može da gradi komplekse sa različitim KB uglavnom u zavisnosti od liganda.

Na slici 4.1 dati su oblici odnosno stereohermija kompleksnih jedinjenja u zavisnosti od KB (geometrijski razmeštaj liganda oko centralnog atoma).



Slika 4.1

Međutim, retko se pojavljuju pravilni oblici, jer bi uslov za to bio da su svi atomi jednorodni (ni tada nije idealno zato što ni osnovne orbitale kod centralnog jona (ima ih 5) nisu invarijantne).

U današnje vreme za objašnjenje i proračun hemijske veze kompleksnih jedinjenja postoji nekoliko kvantno-mehaničkih metoda:

a) metoda valentne veze (VV) koja prepostavlja da su veze kovalentne i da nastaju po tzv. donorno-akceptorskom mehanizmu koji prepostavlja sposobnost centralnog atoma da primi elektrone i sposobnost atoma liganda da predala elektrone

b) teorija kristalnog polja (KP) je osnovana na čisto elektrostatičkom modelu. Ovde se razmatraju promene u elektronskom oblaku centralnog atoma koje nastaju pod uticajem liganda

c) teorija ligandnog polja (LP) je u osnovi KP teorija ali sa izvesnim dodatkom za kovalentni udeo (uvode se određene popravke pri proračunima koji se vrše metodama teorije kristalnog polja)

d) metoda molekulske orbitalne (MO) za razliku od teorije KP uključuje ligande u elektronski eksplirani sistem. Kompleks se posmatra kao celina, a individualne karakteristike atoma se zanemaruju. Primena ove metode je značajna kod interpretacije spektara.

U daljem tekstu ćemo razmatrati metod valentne veze i teoriju kristalnog polja sa posebnim osvrtom na elektronsku konfiguraciju jona  $\text{Co}^{2+}$  u kompleksima koja je povezana sa magnetnim osobinama kompleksa (magnetnim momentom centralnog atoma).

U daljem tekstu ćemo razmatrati metod valentne veze i teoriju kristalnog polja sa posebnim osvrtom na elektronsku konfiguraciju jona  $\text{Co}^{2+}$  u kompleksima koja je povezana sa magnetnim osobinama kompleksa (magnetnim momentom centralnog atoma).

#### 4.2 Metoda valentne veze

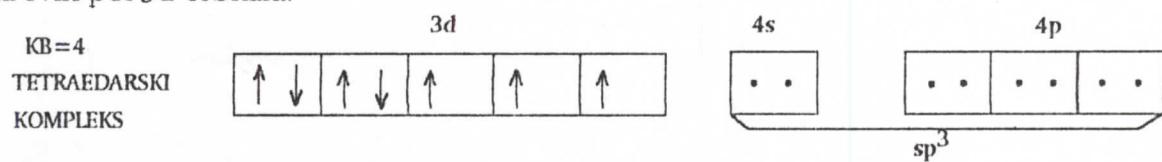
Saglasno teoriji valentne veze, pri formiranju kompleksa metalni jon ili atom prima od liganda parove elektrona koji postaju zajednički ligandu i centralnom jonu, zauzimajući pri tome slobodne hibridne orbitale graditelja jona. Tip hibridizacije orbitala određuje usmerenost veza tj. geometrijski razmeštaj liganda oko centralnog atoma (tabela 4.1).

hibridizacija	struktura
$sp$	linearna
$sp^2$	planarna
$sp^3$	tetraedarska
$d^3s$	tetraedarska
$dsp^2 \ sp^2d$	kvadrat-planarna
$dsp^3$	trig. bipiramid. (sa $d_{z^2}$ ) ili kvadratno-piramidalna (sa $d_{x^2-y^2}$ )
$d^2sp^3 \ sp^3d^2$	oktaedarska

Tabela 4.1

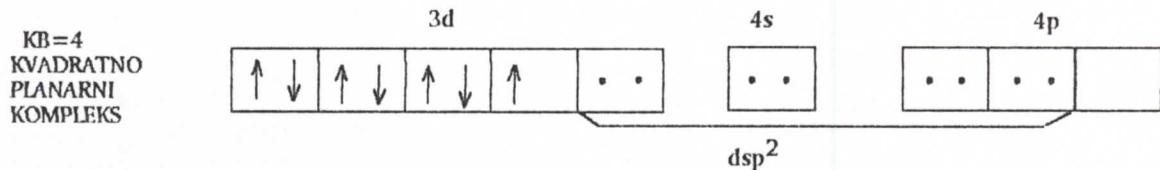
Oblik hibridizacije i strukturu kompleksa određuje u osnovi elektronska struktura centralnog jona, ali i priroda liganda.

Posmatrajmo jon  $\text{Co}^{2+}$  čija je elektronska konfiguracija valentnog nivoa  $d^7$ . Pri formiranju tetraedarskih kompleksa učestvuju  $sp^3$  hibridizovane orbitale kobaltovog atoma. Kao rezultat 3d nivo je netaknut i sedam 3d elektrona kobalta (II) se raspoređuje na svih pet 3d orbitala:



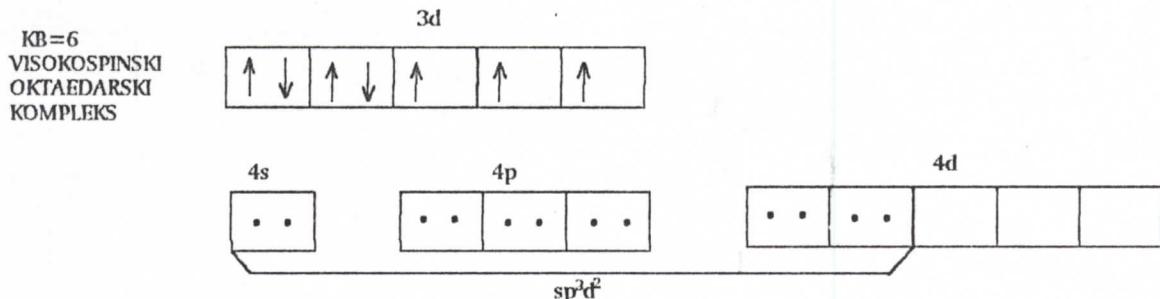
To dovodi do tri nesparena elektrona u tetraedarskim kompleksima čiji magnetni moment odgovara visokospinskom stanju.

Teorija valentne veze povezuje kvadratno-planarnu strukturu  $\text{Co}^{II}$  sa učešćem  $\text{dsp}^2$  hibridizovanih orbitala centralnog atoma. Reorganizacija 3d nivoa kobalta (II) dovodi do jednog nesparenog elektrona u takvoj strukturi kao što je pokazano niže:

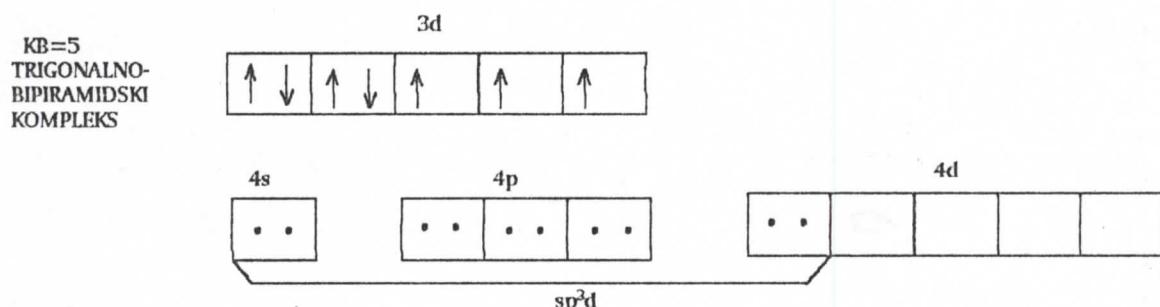


Iz izloženog se vidi da broj nesparenih elektrona u kompleksima koje obrazuje jedan jon metala može biti različit, što uslovjava i različit magnetni moment centralnog jona.

Većina oktaedarskih kompleksa kobalta (II) ima paramagnetizam koji odgovara trima nesprenim elektronima (visokospinsko stanje). Oni u formiranje veza uključuju i  $4d^2$  "spoljašnje" orbitale. Potrebna hibridizacija je tipa  $\text{sp}^3\text{d}^2$ .

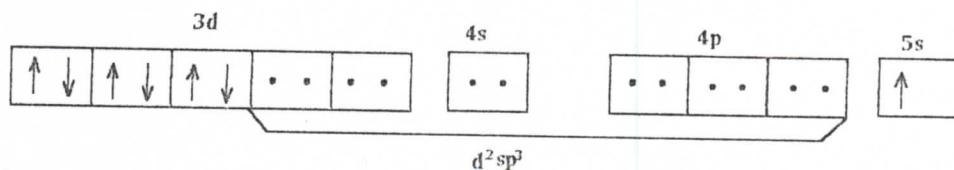


Na isti način visokospinski kompleksi  $\text{Co}^{II}$  sa KB=5 uključuju "spoljašnju" d-orbitalu ( $d_{z^2}$  kod trostrano-bipiramidskih i  $d_{x^2-y^2}$  kod četverostrano-piramidskih koordinacionih poliedara) u vezivanje.

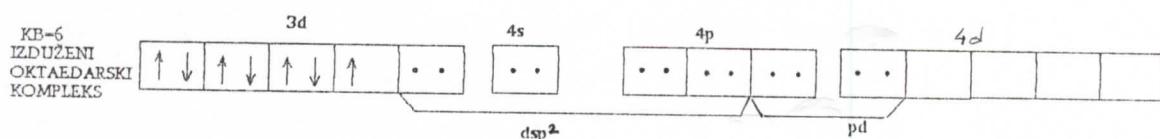


Postoje i oktaedarski kompleksi  $\text{Co}^{II}$  sa jednim nesprenim elektronom (niskospinsko stanje). Metodom valentne veze se to može objasniti samo premeštanjem jednog d-elektrona na prvu višu orbitalu (5s) s obzirom da su 4s i 4p orbitale iskorišćene za hibridizaciju  $\text{d}^2\text{sp}^3$ . Elektronska struktura bi izgledala:

KB=6  
NISKOSPINSKI  
OKTAEDARSKI  
KOMPLEKS



To bi značilo da bi se elektron iz 5s orbitale mogao lako otpustiti dajući Co<sup>III</sup> kompleks. Međutim, to se ne dešava tako lako. Jedina prihvatljiva struktura koja bi se mogla pretpostaviti po metodu valentne veze za kompleks kobalta (II) sa KB=6 u niskospinskom stanju je struktura izduženog oktaedra. Kod nje četiri veze (u XY-ravni) formiraju unutrašnje  $dsp^2$  hibridne orbitale, dok ostale dve veze formiraju na trećoj (Z-osi) dodatne "spoljašnje" pd hibridne orbitale. Ovakva tetragonalna distorzija oktaedarske strukture je u saglasnosti sa Jahn-Teller-ovom teoremom. Elektronska struktura je:

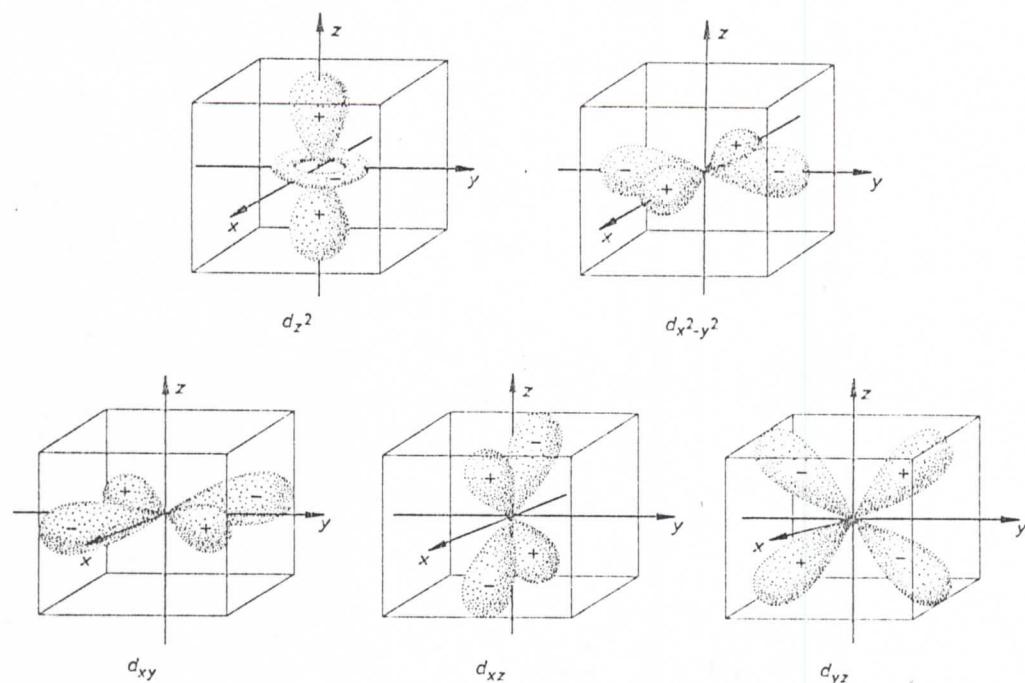


Treba napomenuti da podelu kompleksa na osnovu magnetnog momenta centralnog atoma, na niskospinske (najveći mogući broj sparenih elektrona-mali magnetni moment) i visokospinske (najveći mogući broj nesparenih elektrona-veliki magnetni moment), teorija valentne veze ne može da objasni.

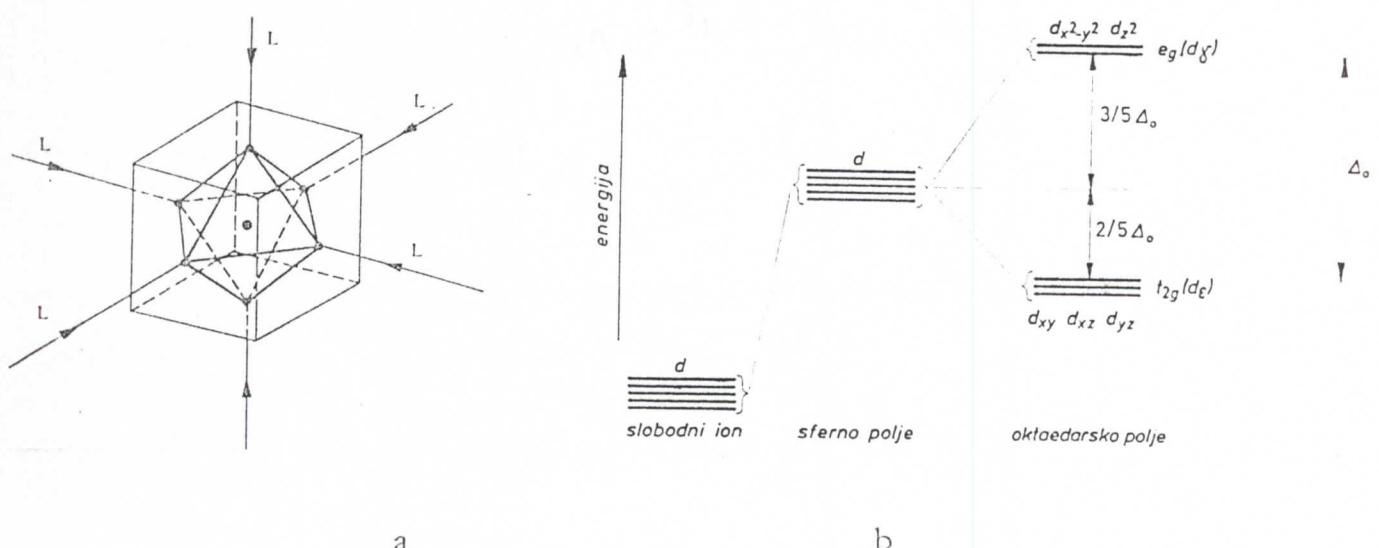
#### 4.3 Teorija kristalnog polja

Ova teorija razmatra interakciju elektrostatickog polja koje formiraju ligandi, tretirani kao tačkasta nanelektrisanja, i valentnih d-elektrona centralnog jona. Osnovna pretpostavka je da nema prekrivanja elektronskih oblaka centralnog atoma i liganda koji su tako zadržali svoju individualnost. Kao rezultat čisto Coulomb-ove interakcije energija d-elektrona se povećava u zavisnosti od rastojanja od liganda (tipa simetrije koordinacionog okruženja) i dolazi do delimičnog ili potpunog smanjenja degeneracije d-orbitala koja postoji kod slobodnog centralnog atoma. Kada bi ligandi bili sfenosimetrično raspoređeni oko centralnog jona (sve d-orbitale bi bile podjednako udaljene od njih), došlo bi do podizanja d-nivoa za neku vrednost energije, ali bi i dalje bili potpuno degenerisani.

Kod oktaedarskog okruženja (sl.4.2a), znajući oblik i prostorni raspored d-orbitala (sl.4.1), vidimo da su  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  ( $e_g$ ) orbitale izložene većem uticaju polja liganda (kristalnog polja) -više su energije- od  $d_{xy}$ ,  $d_{z^2}$  i  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ) -niže energije. Dakle, nastaje cepanje d-orbitala na niži triplet i viši dublet (4.2b).

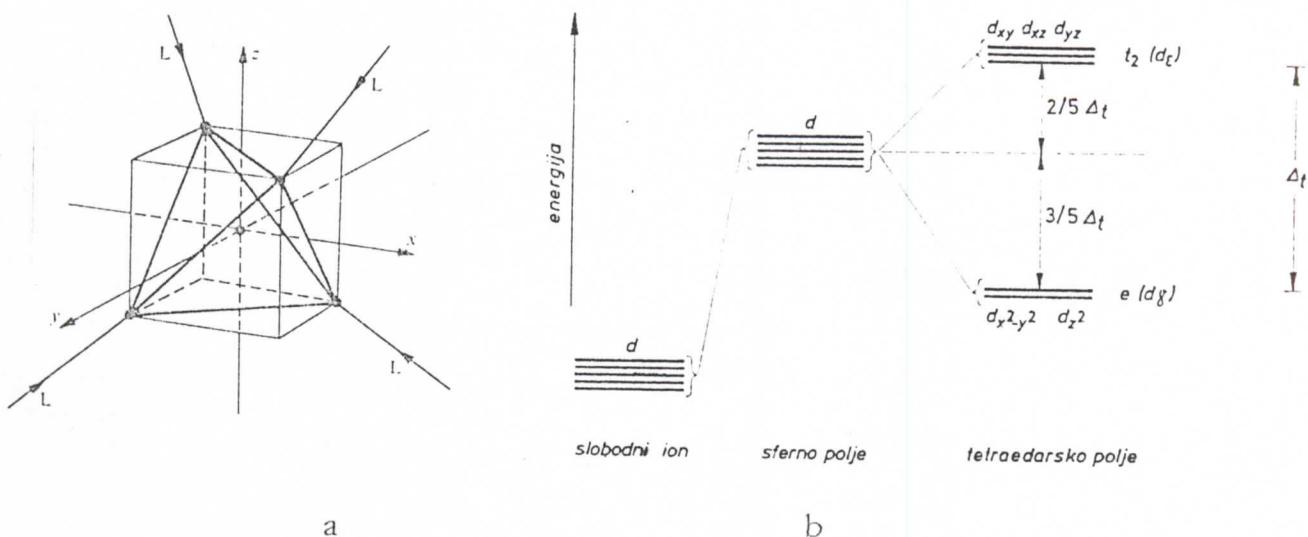


Slika 4.1



Slika 4.2

Veličina energije cepanja  $\Delta$  naziva se parametar kristalnog polja.  
Pri tetraedarskom okruženju jona ligandima, kao što se vidi na slici 4.3a orbitale  $e_g$  poseduju nižu energiju, a orbitale  $t_{2g}$  višu. Nastalo cepanje energetskih nivoa (viši triplet, niži dublet) šematski je prikazano na slici 4.3b.



*Slika 4.3*

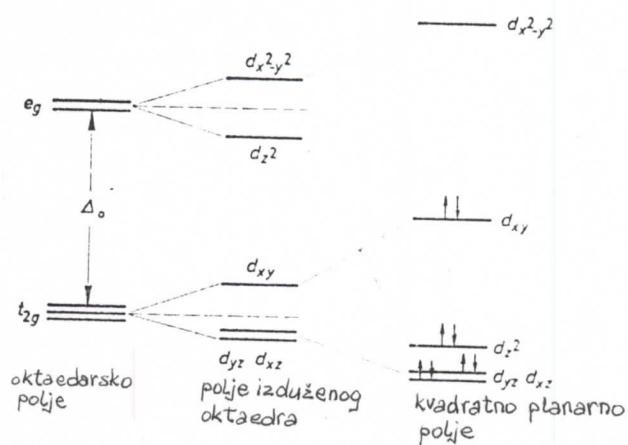
$\Delta_t$  je manje od  $\Delta_0$  ne samo zbog manjeg broja liganda (slabije polje) već i zbog toga što se u tetraedarskom slučaju ne javljaju "direktna" odbijanja duž osa orbitala.

Ukoliko su ligandi i njihova rastojanja do centralnog jona ista, tada račun daje:  $\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_0$

Vrednost parametra kristalnog polja  $\Delta$  se može izračunati teorijskim metodama kvantne mehanike i može se eksperimentalno odrediti preko apsorpcionih spektara kompleksnih jedinjenja.

Boja većine kompleksa d-elemenata je uslovljena elektronskim prelazima sa niže d-orbitale na d-orbitalu sa višom energijom.

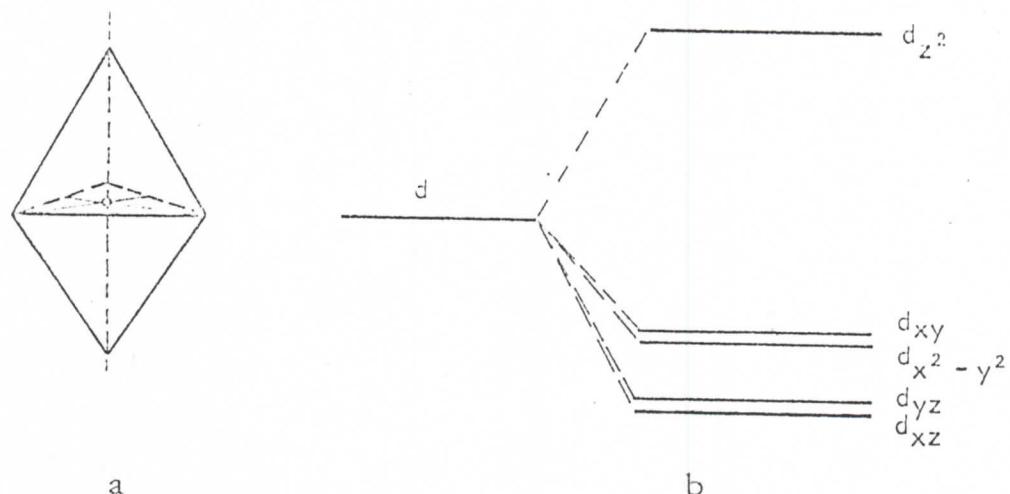
Kvadratno planarna koordinacija se izvodi iz oktaedarske udaljenjem dva suprotno smeštena liganda (na primer duž ose Z i -Z). Prvo dobijamo koordinaciju izduženog oktaedra (tetragonalne distorzije oktaedra), a tek potpunim udaljenjem liganda kvadratnu koordinaciju. Na taj način nastaje karakteristično cepanje d-orbitala (sl.4.4).



Slika 4.4

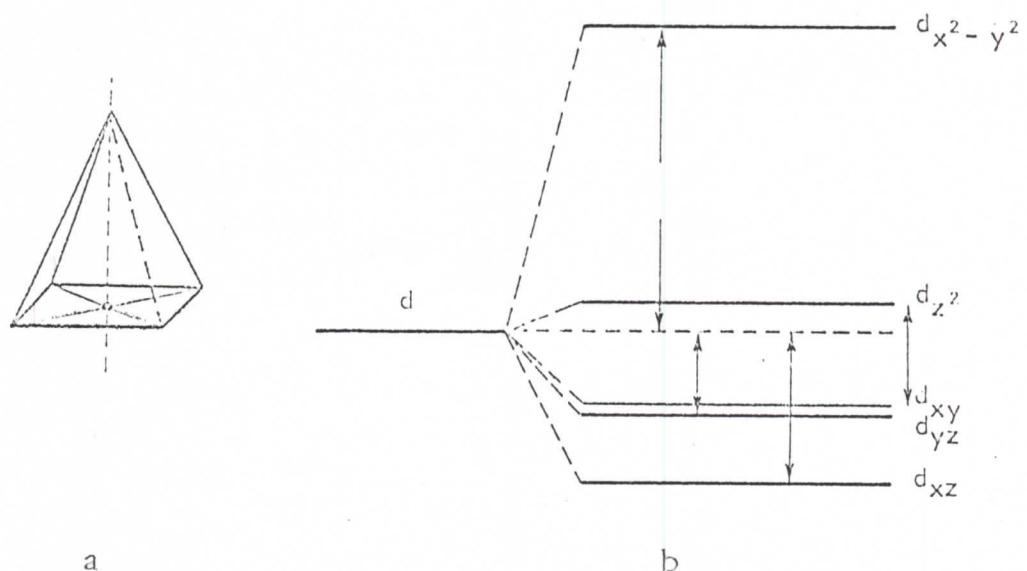
Vidimo da je uklonjena degeneracija nivoa  $e_g$ , a nivo  $t_{2g}$  se rascepio na dva nivoa.

Okruženje centralnog jona sa koordinacionim brojem pet u slučaju trostrane bipiramide (sl. 4.5a) dovodi do smanjenja degeneracije d-orbitala kao što je prikazano na sl. 4.5b. Najintenzivnija interakcija polja liganda je sa  $d_{z^2}$  orbitalom.



Slika 4.5

U slučaju ( $KB=5$ ) četverostrane piramide (sl. 4.6a) okruženje ima najveći uticaj na  $d_{x^2-y^2}$  orbitalu, pa je njena energija i najveća. Interakcija duž z-ose se vrši samo na jednoj strani. Odgovarajuće cepanje d-orbitala prikazano je na slici 4.6b



Slika 4.6

Sada možemo dati elektronske konfiguracije visokospinskih i niskospinskih stanja kompleksa  $\text{Co}^{II}$  različitih koordinacionih poliedara koje daje teorija kristalnog polja, a koju, kao što smo videli teorija valentnih veza nije mogla u potpunosti da da (sl. 4.7).

kompleksi	tetraedarski	kvadratno-planarni	oktaedarski
visokospinsko stanje	$d_{xy} d_{xz}$ $d_{x^2-y^2} d_z^2$		$d_{x^2-y^2} d_z^2$ $d_{xy} d_{yz} d_{xz}$
niskospinsko stanje	ne postoje	$d_{x^2-y^2}$ $d_{xy}$ $d_z^2$ $d_{yz} d_{xz}$	$d_{x^2-y^2} d_z^2$ $d_{xy} d_{yz} d_{xz}$
visokospinsko stanje	$d_{x^2-y^2}$ $d_z^2$ $d_{xy}$ $d_{yz} d_{xz}$		
niskospinsko stanje	$d_{x^2-y^2}$ $d_z^2$ $d_{xy}$ $d_{yz} d_{xz}$		

Slika 4.7

Napomena: za penta koordinaciju kompleksa  $\text{Co}^{II}$  karakteristična je pojava izrazite distorzije što uzrokuje cepanje dupletnih nivoa kod centralnog atoma u okruženju trostrane bipiramide.

Kada će se neki jon prelaznog metala naći u stanju sa visokim ili sa niskim spinom biće izloženo u daljem tekstu.

Cepanje d-nivoa omogućava elektronima da zauzmu niži ili viši nivo. Ako broj d-elektrona kod centralnog jona ne prelazi broj d-orbitala sa nižom energijom, tada se oni normalno raspoređuju po Hundovom pravilu (u svakoj orbitali po jedan elektron sa paralelnim spinovima). Za prelaz sledećeg elektrona na prvi viši nivo što bi odgovaralo stabilnom elektronskom stanju potrebna je energija  $\Delta$  (širina cepanja nivoa). Ona zavisi od liganda i metala koji su u kompleksu, konfiguracije kompleksa i formalnog naielktrisanja jezgra (stepena oksidacije). Da bi elektron ostao na nižem nivou i u orbitali gde je već jedan elektron treba utrošiti energiju  $P$  (energija sparivanja) (4) jer po Paulijevom principu elektroni moraju zauzeti antiparalelan spin. U skladu sa tim, pri postojanju većeg broja elektrona centralnog jona od broja orbitala sa nižom energijom, razlikujemo dva slučaja:

a) kada je  $\Delta < P$  (mala širina cepanja) elektroni centralnog jona u kompleksu zauzimaju iste orbitale kao i u slobodnom jonu, sa maksimalnim brojem nesparenih spinova. Jon metala se nalazi u visokospinskom stanju (veliki magnetni moment).

b) kada je  $\Delta > P$  (velika širina cepanja), tada kristalno polje izaziva prelaz elektrona u orbitalu niže energije koju je već zauzeo jedan elektron; kao rezultat sparivanja spin se smanjuje. Jon metala se nalazi u niskospinskom stanju (mali magnetni moment ili jednak nuli).

Vidimo da teorija kristalnog polja daje objašnjenje za pojavu visokospinskih i niskospinskih kompleksa.

## 5. ZAKLJUČAK

Predmet našeg ispitivanja bio je kompleks  $Co''L_5^2(ClO_4)_2H_2O$ . U prvom delu rada i sa eksperimentalnim izvođenjem, odredili smo parametre elementarne celije kristala filmskom metodom iz oscilatornih snimaka i Weissenberg-ovih snimaka nultih slojnih linija oko sve tri kristalografske ose.

$$\begin{array}{ll} a=14.76(3) \text{ \AA} & \alpha=90^\circ \\ b=11.13(1) \text{ \AA} & \beta=98.98(5)^\circ \\ c=14.95(3) \text{ \AA} & \gamma=90^\circ \end{array}$$

Kristal pripada monokliničnom sistemu sa  $Z=4$  i centrosimetričnoj prostornoj grupi  $P2_{1/c}$ . Metodom lebdenja smo odredili gustinu kristala koja iznosi

$$D_m = 1.74 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3, \text{ dok je rentgenska gustina } D_c = 1.72 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

Eksperimentalnim putem smo, koristeći Faraday-evu metodu, odredili magnetnu susceptibilnost jedinice mase kompleksa  $Co''L_5^2(ClO_4)_2H_2O$  koja iznosi:

$$\chi_{mas} = +259.90 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{kg}$$

Pozitivna vrednost za  $\chi_{mas}$  jasno ukazuje da je kompleks paramagnetičan.

U daljem radu smo računskim putem, a na osnovu eksperimentalnih podataka, izračunali efektivni magnetni moment kompleksa:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = 5.52$$

Korigujući ovu vrednost na dijamagnetnu popravku dobili smo za magnetni moment  $Co^{2+}$  jona:

$$\mu=5.61 \text{ (u magnetonima Bohr-a)}$$

Ovako visoka vrednost magnetnog momenta nam pokazuje da je dati kompleks visokospinski, odnosno, da ion  $Co^{2+}$  ima tri nesparena elektrona. Samim tim vidimo da je orbitalni doprinos magnatnom momentu velik.

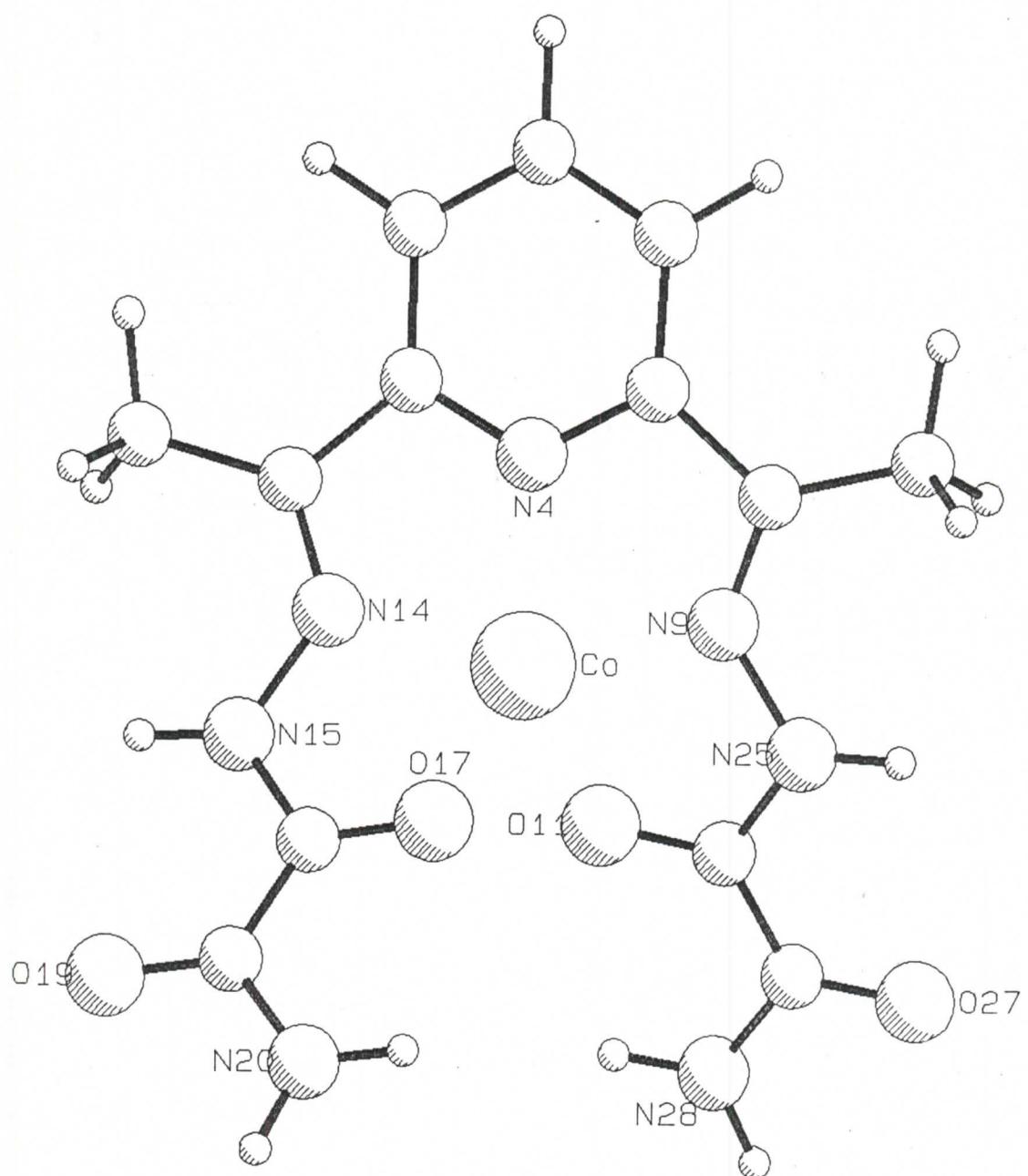
Nezavisno od teme rada molekularno-mehaničkom metodom (MMX) modelirali smo strukturu molekula  $[CoL_5]^{2+}$  koju smo podvrgli energetskoj minimizaciji. Konačan izgled energetski najpovoljnijeg molekula dat je u prilogu 1 i 2. Iz priloga 2 možemo videti da kobalt (II) koordinira 5 atoma unutar liganda L (3 atoma azota: N14, N4 i N9 i 2

atoma kiseonika: O17 i O11), koji su prostorno raspoređeni u obliku deformisne trigonalne bipiramide. Atomi N14, N9 i O17 se nalaze u jednoj ravni, a N4 i O11 na vrhovima datog koordinacionog poliedra.

Pretpostavka da u ispitivanom jedinjenju  $Co^{2+}$  koordinira još dva molekula vode (KB=7) u obliku pentagonalne bipiramide nije moguća zato što bi u tom slučaju na osnovu MMX proračuna rastojanje između atoma kiseonika, koje  $Co^{2+}$  koordinira, iznosilo 1.357 Å (vezujuće rastojanje).

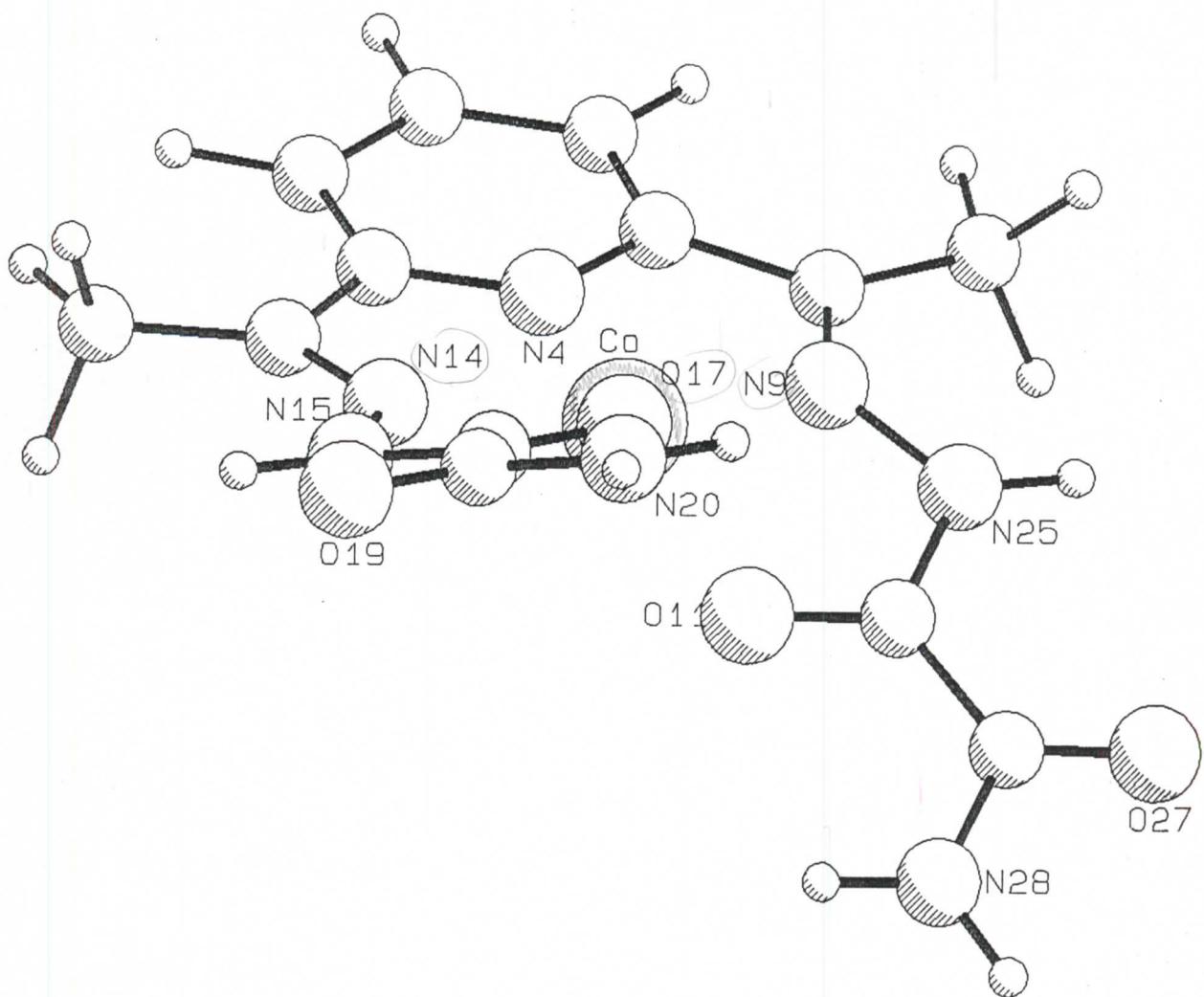
Magnetna ispitivanja jedinjenja  $Co''L_5^2(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$  ukazivala su na penta koordinaciju atoma  $Co^{2+}$ , a MMX proračuni na koordinaciju oblika trigonalne bipiramide. Tek rešavanje kristalne strukture novosintetizovanog kompleksa daće konačan odgovor o koordinaciji kobalta.

PRILOG 1



KOBALTNI KOMPLEKS

PRILOG 2



KOBALTNI KOMPLEKS

Literatura:

1. A. Earnshaw and T.J.Harrington: Oxford Chemistry Series; The Chemistry Of The Transition Elements; Clarendon Press Oxford, 1973.
2. Roland S. Young: Cobalt Its Chemistry, Metallurgy and Uses; Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.
3. А. Уеллс: Структурная неорганическая химия (том 3), Издательство Мир, Москва, 1988.
4. Drago Grdenić: Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
5. М.Х.Карапетьянц, С.И.Дракин: Строение вещества, Высшая Школа, Москва, 1978.
6. Я.Г.Дорфман: Магнитные свойства и строение вещества; Государственное издательство технико-георетической литературы, Москва, 1955.
7. Agneš Kapor: Magistarski rad
8. Molnar Gabor Gizela: Diplomski rad
9. Kasaš Čila: Diplomski rad
10. Varga Đura: Diplomski rad
11. Mr Dušanka Obradović: Doktorska disertacija
12. Dr Slobodan Carić  
dr Dragoslav Petrović  
mr Svetlana R. Lukić
13. Slobodan Žegarac: Fizika čvrstog stanja, Eksperimentalne vežbe; Naučna knjiga, Beograd, 1990.
14. Gordana Isaković  
Ljiljana Lukić  
Aleksandar Despotović  
Milivoje Isaković: Gouy-eva metoda za merenje magnetne susceptibilnosti kristala; Institut za fiziku (Interna publikacija), Beograd, 1967.
15. Charles Kittel: Neorganska hemija sa osnovama analitičke hemije; Naučna knjiga, Beograd, 1980.
16. mr Dragoslav Petrović: Uvod u fiziku čvrstog stanja; Savremena administracija, Beograd, 1970.
17. B. Ribar  
D. Petrović: Doktorska disertacija  
Praktikum eksperimentalnih vežbi iz elektriciteta; Univerzitet u Novom Sadu, PMF Novi Sad, 1975.