

NIKOLA MILINSKI

Природно-математички факултет

Радна заједница заједничких послова

НОВИ САД

Пријем:	18.03.1976.
Орг. јед.	Број
02	360/46

KRISTALNA STRUKTURA

DIHIDRATNIH NITRATA
DVOVALENTNIH METALA

- Disertacija -

NOVI SAD, februar 1976.

Ovaj rad je predat na ocenu Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu u cilju sticanja akademskog stepena doktora fizičkih nauka.

*Naučno-predavnički odjel za matematiku
Nadređeni profesor dr. sc. Bojan DOŠIĆ*

Uspomene na vremena kada su se živjeli
i živjeli u S. Jelovu, u selu gdje danas nema ništa
za spomen, ali i danas imaju dajuće na uživo.

U vlastiti vlasti, u vlasti svojih roditelja, imala je
veliku učinkovitost i učinkovitost u vlasti svog
i u vlasti svog brata i sestre na vlasti svog brata i sestre
prof. dr. Ante Katicija koji je bio i bio je pred-
stavnik učiteljstva.

U vlasti vlasti, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija
i u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija
i u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

*Rad posvećujem svojim roditeljima
Majci KATICI i Ocu JOSIPU*

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

U vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija, u vlasti svog brata i sestre prof. dr. Ante Katicija.

Za izradu ove disertacije najtoplje se zahvaljujem prof. dr B. Ribaru, koji mi je predložio temu, pratio s interesovanjem njen razvoj i vodio me u radu.

Veliku zahvalnost takodje dugujem prof. dr M. Napijalu sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu, koji mi je dao sugestije i savete za svestraniju obradu teme. Prof. dr B. Tošiću zahvaljujem za pregled rada i savete.

Posebnu zahvalnost izražavam prof. Ž. Čulumu koji me je uveo u naučni rad i mnogo doprineo mom naučnom uzdizanju.

Za saradnju u naučnom radu iz kojeg rezultira ova disertacija, zahvaljujem se dr R. Herak iz N.I. "Boris Kidrič" Vinča i prof. dr I. Krstanoviću i S. Djuriću sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu.

Prof. dr M. Pavlovu zahvaljujem na savetima za izradu teze.

Za saradnju u Rendgenskoj laboratoriji, zahvaljujem F. Pajvančiću i J. Radovanovu, saradnicima Zavoda. Bibliotekaru Zavoda V. Jovanoviću zahvaljujem za saradnju u pribavljanju literature.

Posebno mi je priyatno da izrazim zahvalnost saradnicima Računskog centra Zavoda za fiziku i matematiku, Z. Petrić, D. Jojkiću i M. Marčićev za savete i saradnju u programiranju i za tehničku saradnju.

Za lep izgled crteža i teksta ovog rada zahvaljujem I. Mutavdžiću i R. Holot.

I na kraju, ali ne najmanje, zahvaljujem svojoj porodici, supruzi i deci, za samoodricanje i strpljenje kojem su bili izloženi tokom izrade ove disertacije.

Rad je umnožen i opremljen sredstvima Pokrajinske zajednice za naučni rad.

NOVI SAD, 21. februar 1976.

Nikola Milinski

S A D R Ž A J

Strana

	I
<u>I OPŠTI DEO</u>	1
1. Kompleksi i koordinaciona veza	1
2. Pregled istraživanja hidratnih nitrata dvoivalentnih metala	5
<u>II EKSPERIMENTALNI DEO</u>	11
1. PREPARACIJA KRISTALA	11
2.1 Odredjivanje kristalografskih podataka kombinacijom Laue i Precesione metode	14
2.2. Merenje na automatskom četvorokružnom rendgenskom difraktometru	20
3. KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	26
4. KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	27
5. KRISTALOGRAFSKI PODACI za $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$	29
6. KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	30
7. KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	31
<u>III REŠAVANJE STRUKTURA</u>	33
1. METOD REŠAVANJA STRUKTURA	33
2. KRISTALNA STRUKTURA $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	41
2.1. Rešavanje strukture	41
2.2. Opis i diskusija strukture	44
3. KRISTALNA STRUKTURA $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$	53
3.1. Rešavanje strukture	53
3.2. Opis i diskusija strukture	57
4. KRISTALNA STRUKTURA $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	67
4.1. Rešavanje strukture	67

4.2 Opis i diskusije strukture	70
5. KRISTALNA STRUKTURA $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	76
5.1. Rešavanje strukture	76
5.2. Opis i diskusije strukture	78
6. PREGLED KRISTALOGRAFSKIH I STRUKTURNIH SVOJSTAVA DIHIDRATNIH NITRATA DVOVALENTNIH METALA ,.....	81
IV ELEKTRONSKA STRUKTURA	87
1. OSNOVNI STAVOVI TEORIJE KRISTALNOG POLJA	87
2. PRIMENA TEORIJE GRUPA NA ODREDJIVANJE SOPSTVENIH FUNKCIJA ELEKTRONA U KRISTALNOM POLJU	94
3. ENERGIJE TERMOVA CENTRALNOG ATOMA U KRISTALNOM PO- LJU	101
4. REFLEKSIONI ELEKTRONSKI SPEKTRI NITRATA, NIKLA I KOBALTA	107
V Z A K L J U Č A K	119
VI D O D A C I	122
L I T E R A T U R A	153

U V O D

Ovaj rad posvećen je ispitivanju kristalne i elektronske strukture nitratnih kompleksa dvovalentnih metala.

Kristalne strukture, odredjene su metodom difrakcije X - zračenja na monokristalima. Ova metoda omogućuje da se veoma precizno odredi uzajamni razmeštaj atoma u kristalu, kao i da se nadje srednja vrednost amplitude temperaturnog oscilovanja pojedinih atoma.

Energetska struktura elektronskog omotača ispitivana je metodom refleksione spektrometrije. Ova metoda omogućuje da se utvrди cepanje energetskih nivoa atoma usled dejstva kristalnog polja i u slučaju kada ne može da se primeni metod apsorpcione spektrometrije, kao što je kod nas slučaj.

Strukturna i spektrometrijska istraživanja daju komplementarne podatke o ispitivanoj materiji. Sintezom rezultata ovih ispitivanja dobijamo celovitiju i potpunu sliku o gradji kompleksa i o uzajamnom uticaju atoma u kompleksu.

Parametri koje određujemo u ovom istraživanju opisuju mikroskopsko stanje kristala, a njihov značaj je u tome što se oni pojavljuju kao osnovne veličine, primarni parametri u svakoj ne fenomenološkoj teoriji i opisu makroskopskih osobina materije, kao što su mehaničke, toplotne, optičke, električne, magnetne i druge osobine. U tom smislu ovo ispitivanje spada u oblast fundamentalnog ispitivanja materije (materijala).

OPŠTI DEO

1. Kompleksi i koordinaciona veza

Još tokom prošlog stoljeća zapaženo je da izvrsne atomske grupe, koje su sa gledišta klasične teorije hemijske valence zasićene i egzistiraju kao stabilna zasebna jedinjenja, mogu dalje da se povezuju i obrazuju složenija jedinjenja [1], [2]. Takva složenija jedinjenja nazivaju se kompleksima ili koordinacionim jedinjenjima.

Za objašnjenje veze u kompleksima, elementima su pripisivane valencije dvaju različitih tipova [3], tzv. primarna i sekundarna valencija. Prema savremenoj terminologiji, primarna valencija odgovarala bi oksidacionom broju, ili jonskoj valenciji, dok sekundarna ili "sporedna" valencija odgovara koordinacionom broju.

Rendgenostruktturnom analizom je utvrđeno, da su atomi ili atomske grupe u kompleksu rasporedjeni u dve različite, koncentrične sfere oko nekog centralnog atoma. Sekundarnom valencijom, atomi i atomske grupe, neposredno se vezuju za centralni atom i čine prvu koordinacionu sferu. Ovako vezani atomi ili atomske grupe nazivaju se ligandima. Ligandi su relativno čvrsto vezani za centralni atom. Na većem udaljenju od liganda, u drugoj koordinacionoj sferi nalaze se atomi ili atomske grupe, koji se za centralni atom vezuju primarnom valencijom. Najčešće, broj ovih veza jednak je sa primarnom valencijom centralnog atoma, same veze su slabije od veze centralni atom - ligand.

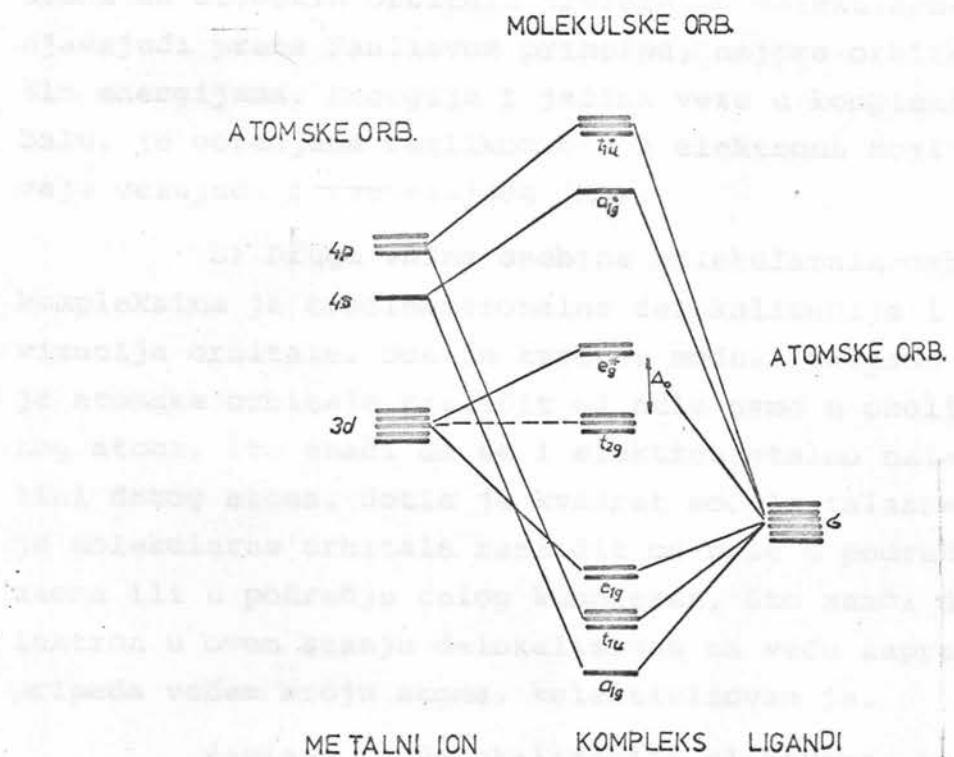
Zadovoljavajuće objašnjenje koordinacione veze daje tek kvantno mehanička teorija molekularnih orbitala.

S obzirom da do danas ne postoji tačno rešenje, u fizici dobro poznatog problem triju (i više) tela [4], pravilno opisivanje elektronske strukture mnogoatomskih

sistema, moguće je samo približno, na osnovu jednoelektronskih funkcija, koje opisuju jednoelektronsko stanje. Najbolja teorija molekularnih orbitala, do sada je dobijena tzv. metodom linearne kombinacije atomskeih orbitala [5,6].

Metodom linearne kombinacije atomskeih orbitala (LKAO), nadjeno je da se od atomskih orbitala centralnog atoma i orbitala liganda obrazuju nove, molekularne orbitalne (MO) kompleksa [1,2].

Na sl. I.1. šematski su prikazani nivoi energije atomskih i molekularnih orbitala za tipičan slučaj koordinacione veze.



Sl. I.1.

Molekularne orbitale imaju sledeća dva karakteristična svojstva:

a) Energija jednog dela molekularnih orbitala (a_{1g} , t_{1u} , e_{1g}) je niža od energije bilo koje atomske orbitale, čijom linearnom kombinacijom su nastale date molekularne orbitale.

Ove (MO) nazivaju se vezujuće (MO). Drugi deo molekularnih orbitala (t_{2g}) ima energiju jednaku energiji atomske orbitala. To su ne vezujuće orbitale. Treći deo (MO) (e_g^* , a_{1g}^* , t_{1u}) ima energiju višu od energije bilo koje atomske orbitale, čijom kombinacijom nastaju date (MO). To su razvezujuće orbitale. Pri stvaranju kompleksa, elektroni sa atomske orbitala prelaze na molekularne, popunjavajući prema Paulievom principu, najpre orbitale sa nižim energijama. Energija i jačina veze u kompleksu u globalu, je određena razlikom broja elektrona koji popunjavaju vezujuće i razvezujuće (MO).

b) Druga važna osobina molekularnih orbitala u kompleksima je trodimenzionalna delokalizacija i kolektivizacija orbitale. Dok je kvadrat modula talasne funkcije atomske orbitale različit od nule samo u okolini jednog atoma, što znači da se i elektron stalno nalazi u okolini datog atoma, dotle je kvadrat modula talasne funkcije molekularne orbitale različit od nule u području više atoma ili u području celog kompleksa, što znači da je elektron u ovom stanju delokalizovan na veću zapreminu i pripada većem broju atoma, kolektivizovan je.

Zavisno od delokalizacije elektrona, koordinaciona veza može imati pretežno jonski karakter, kovalentni karakter ili u određenoj srazmeri oba ova karaktera. Pretežno jonski karakter ima veza ako se elektron nalazi pretežno u okolini liganda (centralnog atoma), dok je verovatnoća njegovog nalaženja u okolini centralnog atoma (liganda) zanemarljivo mala. Veza centralni atom - ligand, u ovom slučaju je pretežno elektrostatska. Ovaj slu-

čaj ostvaruje se kod kompleksa kod kojih su energetski nivoi atomske orbitala centralnog atoma znatno različiti od energija ligandovih orbitala, tj. u slučaju kada se ionizacioni potencijali centralnog atoma i liganda znatno razlikuju [1].

Koordinaciona veza ima pretežno kovalentni karakter ako se elektron sa približno istom verovatnoćom nalazi u okolini centralnog atoma i liganda. U ovom slučaju integral izmene, daje najznačajniji doprinos energiji veze. Ovde jedan elektron ili elektronski par, ostvaruje vezu izmedju više od dva atoma, dok kovalentna veza u običnom smislu, povezuje samo dva atoma. Kovalentna koordinaciona veza ostvaruje se ako su energije jonizacije centralnog atoma i liganda približno jednake. U najvećem broju kompleksa, koordinaciona veza ne pripada ni jednom od dva navedena ekstremna slučaja, nego su u određenoj srazmeri zastupljene obe karakteristike veze.

Pri opisivanju veze medju atomima često se koristi tzv. metod hibridizacije [1,7]. U tom metodu se polazi od stava da stacionarna stanja elektrona odgovornih za hemijsku vezu, nisu s, p, d, f... stanja, nego odredjene linearne kombinacije ovih stanja. Na primer, hibridnim orbitalama sp^2 nazivaju se sledeće tri orbitale [30]:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (s + \sqrt{2} p_x)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\frac{2}{3}} s - \sqrt{\frac{1}{3}} p_x - p_y)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{\frac{2}{3}} s - \sqrt{\frac{1}{3}} p_x + p_y)$$

gde su s , p_x , p_y , dobro poznate oznake za elektronske orbitale. Hibridne orbitale su dakle linearne kombinacije

elektronskih orbitala istog atoma. Da bi ovakva kombinacija imala fizičkog smisla, potrebno je pre svega da sve orbitale koje ulaze u kombinaciju imaju istu energiju. Pored toga, ne trivijalna kombinacija orbitala sa različitim vrednostima orbitalnog kvantnog broja ℓ (s , p orbitali) predstavljaće stacionarno stanje samo ako je narušena sferna simetrija polja kojem je podčinjen elektron. Smatra se da ovi uslovi mogu biti ispunjeni, pre svega usled ujamnog dejstva atoma. Metodu hibridnih orbitala nedostaje stroga teorijska osnova. Ipak ona se dosta često koristi jer daje očiglednu predstavu o prekrivanju atomskih orbitala za različite konfiguracije atoma koji se vezuju. U opisivanju struktura mi ćemo takodje koristiti terminologiju metode hibridnih orbitala.

Smatra se da i slobodni atomi nekih elemenata imaju težnju za obrazovanjem hibridnih orbitala. Tako na primer za azot N i kiseonik O, smatra se da popunjavaju sp^3 hibridne orbitali [30].

2. Pregled istraživanja hidratnih nitrata dvovalentnih metala

Hidratni nitrati dvovalentnih metala su kompleksi kod kojih je centralni atom neki od dvovalentnih metala Me (primarna valencija ovih metala je 2) a okruženje sačinjavaju atomske grupe $(NO_3)_2$ ili molekuli vode H_2O . Bruto formula ovih kompleksa obično se piše u obliku



Broj molekula vode n u formulnoj jedinici, može biti različit. Dosta iscrpne podatke o fizičkim i hemijskim osobinama ovih kompleksa možemo naći u [8,9]. Nas ova jedi-

njenja interesuju sa gledišta molekularne i kristalne strukture.

Broj molekula vode u kompleksu n, obično se određuje termogravimetrijskom metodom. Takva istraživanja u novije vreme sistematski su vršena u Francuskoj [10]. Rezultati tih i drugih istraživanja prikazani su u tablici I.1. Na evidenciji ukupno imamo 46 nitrata sa različitim metalima naznačenim u levoj koloni tablice i sa različitim brojem molekula vode, naznačenim u desnim kolonama. Slovo r u desnim kolonama označava da je kristalna struktura datog nitrata odredjena. Do sada su odredjene struk-

Tablica I.1.

Me	n = broj molekula (H_2O) u kompleksu $Me (NO_3)_2 \cdot nH_2O$							
Be				4(r)				0
Mg	9	8	6(r)			2(r)		0
Ca				4(r)	3	2(r)	1	0(r)
Sr				4(r)				0(r)
Ba								0(r)
Ra								0
Pb								0(r)
Mn			6	4(r)		2	1(r)*	0
Te	9		6					
Co	9	8	6(r)	4(r)		2(r)*	1	0
Ni		8	6(r)	4(r)		2(r)*		0
Cu	9		6				0(r)	2,5(r)
Zn	9	8	6(r)	4(r)		2(r)	1	0 1,5
Y			6			2		
Cd	9	8		4(r)		2(r)*		0
Hg								0
	6	5	8	8	1	8	4	14 2

ture 4 heksahidrata, 8 tetrahidrata, 6 dihidrata, 1 monohidrat, 5 anhidrata i jedan nitrat za 2,5 molekula vode, ukupno 25 struktura je rešeno. Zvezdicom su označeni nitrati

čija kristalna struktura je predmet ovog rada.

Podaci o broju molekula vode u kompleksu ne mogu se smatrati sasvim pouzdanim sve dok nisu dokazani rešavanjem strukture. Tako na primer, u literaturi je pominjan trihidrat bakar nitrata $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, za koji je posle rešavanja strukture [11] utvrđeno da sadrži samo 2,5 molekula vode po formulnoj jedinici, odnosno da je to nitrat sa formulom $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. U literaturi, naročito starijoj [8, 9], spominje se egzistencija trihidratnih nitrata za Ni, Co, Zn, dok u novijim istraživanjima nitrata ovih metala [10] takvi hidrati nisu utvrđeni. Zato su oni izostavljeni iz tablice 1. Iz istog razloga izostavljeni su i hidrati za $n = 12, 15, 16, 18$ molekula H_2O , mada se pominju u literaturi, ali do sada nije rešena struktura ni jednog nitrata sa tolikim brojem molekula H_2O .

Od heksahidratnih nitrata rešene su strukture za cink nitrat heksahidrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [12], magnezijum nitrat heksahidrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [13], nikal nitrat heksahidrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14] i kobalt nitrat heksahidrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [15, 16]. Karakteristična osobina svih ovih struktura je da imaju oktaedarsku koordinaciju i da ligandno okruženje čini 6 molekula vode, dok su nitratne grupe $(\text{NO}_3)^-$ u drugoj koordinacionoj sferi. Može se smatrati da strukturu čine hidratizirani dvaput pozitivni joni $[\text{Me}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ i negativni joni $(\text{NO}_3)^-$. S obzirom na ovo, korektno pisanje hemijskih formula je: $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Mg}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$ i $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$. Na osnovu prostornog rasporeda atoma, analizom uglova medju atomima, A. Braibanti i drugi [13] smatraju da je veza $(\text{OH}_2)^-$ - Mg, u magnezijumovom kompleksu pretežno tipa dipol-jon, dok u vezi $(\text{OH}_2)^-$ - Zn može biti zastupljen još i kovalentni karakter veze.

Vodonici u ovim strukturama nisu lokalizovani, ali autori smatraju da se mogu prepostaviti verovatne vodonične veze, kojima je svaki kiseonikov atom iz $(\text{NO}_3)^-$ jona vezan sa dva različita molekula vode. Ove veze su dosta ja-

ke (kratke) i kreću se od 2.797 [Å] kod kobaltovog kompleksa do 2.861 [Å] kod kompleksa cinka i nikla.

Tetrahidratni nitrati $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17], $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [18] i $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [19, 20] su izostrukturalni. Koordinacija je oktaedarska sa 4 kiseonika iz H_2O i jeden kiseonik iz dve nitratne grupe. Kiseonici iz (NO_3) grupe zauzimaju cis položaj prema centralnom atomu metala. Koordinacioni poliedri su medjusobno povezani vodoničnim vezama. U strukturi $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lokalizovani su položaji vodonika.

Kristal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [21] takođe ima oktaedarsku koordinaciju sa četiri kiseonika iz vode i dva iz dve nitratne grupe, ali je ovde atom Co u centru simetrije elementarne celije, a (NO_3) grupe zauzimaju trans položaj prema atomu Co. I ovde su koordinacioni poliedri povezani vodoničnim vezama.

Tetrahidratni nitrati zemnoalkalnih metala Ca i Sr: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22] i $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [23] takođe pokazuju srodnost u pogledu koordinacije. Atom Ca koordiniran je sa 9 atoma kiseonika koji grade nepravilan poliedar. Dva susedna poliedra povezana su preko zajedničkih bridova u dimer čija je formula $(\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_8)$. Dimeri su dalje povezani vodoničnim vezama. U $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ atom Sr koordiniran je sa 10 atoma kiseonika, od čega 8 atoma čini deformisanu arhimedovu antiprizmu, a preostala dva leže iznad najveće strane antiprizme. Koordinacioni poliedri su povezani zajedničkim bridovima u cik - cak polimerne lance paralelne sa $[10\bar{1}]$ pravcem.

$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [24] je za sada jedini nitrat sa tetraedarskom koordinacijom centralnog atoma. Ovako mali koordinacioni broj se može objasniti malim jonskim radijusom jona Be^{2+} ($r = 0.31 \text{\AA}$). Četiri atoma O iz H_2O koordiniraju Be čineći jon $[\text{Be}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$, koji je vodoničnim vezama vezan za kiseonike iz $(\text{NO}_3)^-$ grupe.

U strukturi $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25] atom Cd je ko-

ordiniran sa 8 kiseonika, od čega su četiri iz H_2O , a druga četiri i (NO_3) grupa, po dva iz svake (NO_3) grupe. Koordinacioni poliedri imaju oblik deformisanih arhimedovih antiprizmi, koji su medjusobno povezani vodoničnim vezama.

Od dihidratnih nitrata ovde ćemo ukratko opisati β modifikaciju kalcijum nitrata dihidrata $\beta Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [26] i izostrukturne kristale $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [27] i $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [28, 29], dok će preostala tri rešena dihidrata, koji su predmet ovog rada, biti opisani kasnije.

U $\beta Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ koordinacioni broj je 10. Svakna (NO_3) grupa koordinira prema dva Ca atoma i to bidentno [30], što znači da jedan O atom iz (NO_3) koordinira prema dva Ca atoma. Nitratne grupe i Ca atomi leže približno u istoj ravni koja je paralelna sa (001) i obrazuju sloj čvrsto vezanih atoma. Normalno na ove slojeve, u trans položaju prema Ca leže dva molekula vode, koji vodoničnim vezama povezuju slojeve. Jednu drugu modifikaciju kalcijum nitrata dihidrata mi smo preparirali i odredili joj kristalografske podatke [31], ali struktura ovog kompleksa nije rešena.

U $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ i $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, metalni jon je koordiniran sa četiri kiseonika iz četiri različite (NO_3) grupe i sa dva molekula vode u trans položajima. Koordinacioni poliedri su povezani preko zajedničkih nitratnih grupa u slojeve paralelne sa (100) ravni.

Od monohidratnih struktura do sada je rešena samo jedna, koja je takođe predmet istraživanja ovog rada i biće opisana kasnije.

Struktura $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ [11] je neobična ne samo po tome što sadrži ne ceo broj molekula vode u formulnoj jedinici, nego i po koordinaciji. Atom bakra u bližoj koordinaciji ($\sim 2 \text{ \AA}$) ima četiri atoma kiseonika iz dve molekule vode i iz dve (NO_3) grupe, u daljoj koordinaciji ($\sim 2.66 \text{ \AA}$) još dva kiseonika iz pomenutih (NO_3) grupe i jedan kiseonik ($\sim 2.39 \text{ \AA}$) iz susedne (NO_3) grupe. Jedan molekul

vode ne učestvuje u koordinaciji, nego samo vodoničnim vezama povezuje po dva susedna koordinaciona poliedra. Koordinacija bakra sa tako različitim dužinama veze je nadje na kod više kompleksa sa Cu kao centralnim atomom [30].

Od pet rešena anhidridna nitrata, četiri su izostrukturalna [32, 33]. Izostroštrurni su $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Svi ovi kristali imaju kubičnu simetriju, sa strukturom tipa fluorita, gde je jon metala okružen sa 12 kiseonika. Peti rešeni anhidrid je $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, u kojem je svaki Cu atom okružen sa osam $(\text{NO}_3)^-$ jona.

U ovom pregledu obuhvaćeni su samo tzv. "pravi" hidratni nitrati dvovalentnih metala [34] kod kojih je u kristal ugradjen ceo molekul vode, kao (H_2O) . Izostavljeni su tzv. "pseudohidrati", kod kojih je u kristal ugradjen samo deo vode, npr. u formi hidroksilne grupe (OH). U literaturi su poznati hidroksilni nitrati dvovalente žive [35].

II

EKSPERIMENTALNI DEO

1. Preparacija kristala

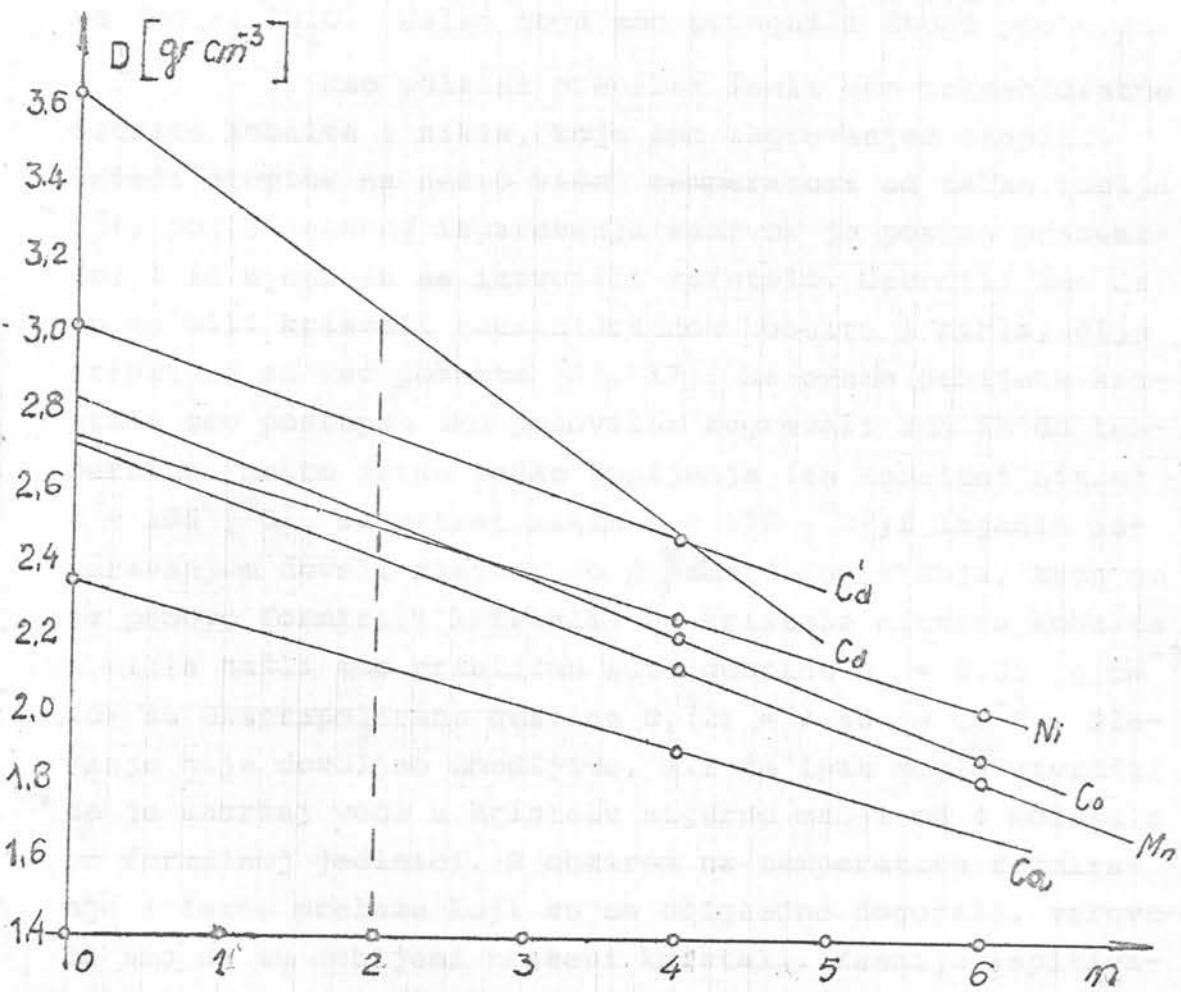
Monokristali $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dobijeni su na taj način što je odredjenoj zapremini zasićenog vodenog rastvora nitrata odgovarajućeg metala dodata isto toliko zapremina koncentrovane azotne kiseline [8] u koju su zatim ubačene klice bezvodnog nitrata. Posle desetak dana, u eksikatoru iznad P_2O_5 , iz rastvora na sobnoj temperaturi, nastali su monokristali dovoljne veličine za rendgenostrukturu analizu.

Preliminarnu identifikaciju kristala izvršili smo uporedjivanjem merene gustine dobijenih kristala D_m sa gustinom $D_i(2)$, koje se mogu očekivati na osnovu linearne interpolacije, odnosno ekstrapolacije gustine hidratnih nitrata. Veličine $D_i(2)$ odredili smo polazeći od stava da gustina hidratnog nitrata datog metala zavisi od broja molekula vode n , sadržanih u formulnoj jedinici kristala. Znajući gustine D za dve vrednosti n , linearnom interpolacijom odnosno ekstropolacijom, možemo odrediti gustinu $D_i(n)$, za koju drugu vrednost n , u našem slučaju za $n = 2$. U tablici II.1. date su gustine D , već ispitanih nitrata, na osnovu kojih su nacrtani grafikoni (sl. III.1.) za svaki od 5 navedenih metala.

Za $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ našli smo $D_m = 2.12 \text{ [g cm}^{-3}]$, $D_i(2) = 2.12 \text{ [g cm}^{-3}]$, što nas je uveravalo da smo dobili traženi kristal, dok smo za $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ našli $D_m = 2.72 \text{ [g cm}^{-3}]$, $D_i(2) = 3.04 \text{ [g cm}^{-3}]$, što nije bilo dovoljno saglasno. Kako podatak o izračunatoj gustini $D_x = 3.62 \text{ [g cm}^{-3}]$, koju smo sami izračunali na osnovu kristalografskih podataka nadjenih za $\beta \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2$ u literaturi [37],

Tablica II. 1.

KRISTAL	Dm [g cm ⁻³]	Dx [g cm ⁻³]	Refe- renca	KRISTAL	Dm [g cm ⁻³]	Dx [g cm ⁻³]	Refe- renca
Ca(NO ₃) ₂	2.33	-	[8]	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1.88	1.90	[22]
Cd(NO ₃) ₂	3.07	3.62	[37]	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2.46	2.47	[25]
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2.113	2.115	[19,20]	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.81	1.85	[36]
Co(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	-	2.189	[21]	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1.87	1.885	[15,16]
Ni(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	2.21	2.24	[17]	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2.01	2.014	[14]



Slika II. 1.

nismo smatrali dovoljno pouzdanim, sami smo izvršili dehidrataciju kadmium nitrata tetrōhidrata zagrevanjem do temperature $t = 190 [^{\circ}\text{C}]$ pri $p = 760 [\text{mm Hg}]$ i za tako dobijen prah, za koji smo prema [37] smatrali da je $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2$, izmerili gustinu $D_m = 3.07 [\text{g cm}^{-3}]$. Na osnovu ove gustine, interpolacija za dihidrat kodmijuma dala je $D_i(2) = 2.74 [\text{g cm}^{-3}]$ što je bilo u dovoljnoj saglasnosti sa vrednošću D_m izmerenom za preparat $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kojeg smo kristalizirali. Kasnije ispitivanje pokazalo je da smo ovde zaišta dobili traženi kristal.

Gore opisanim postupkom nije nam uspelo da dobijemo monokristale $\text{Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Usled toga smo primenili drugi postupak.

Kao polazni preparat imali smo heksahidratne nitrate kobalta i nikla, koje smo zagrevanjem otopili. Držeći otopinu na nešto višoj temperaturi od tačke topljenja, posle laganog isparavanja rastvor je postao prezasićen i iz njega su se izdvojili kristali. Utvrdili smo da su to bili kristali tetrahidratnog kobalta i nikla, čije strukture su već poznate [21, 17]. Na ovako dobijene kristale ceo postupak smo ponovili: zagrevali smo ih do temperature nešto iznad tačke topljenja (za kobaltni nitrat $t \approx 106 [^{\circ}\text{C}]$, za nitrat nikla $t \approx 138 [^{\circ}\text{C}]$) i laganim isparavanjem doveli rastvor do prezasićenog stanja, kada su se ponovo formirali kristali. Za kristale nitrata kobalta i nikla našli smo približno iste gustine $D_m = 2.35 [\text{g cm}^{-3}]$, dok su ekstrapolirane gustine $D_i(2) = 2.50 [\text{g cm}^{-3}]$. Slaganje nije dovoljno ubedljivo, ali se ipak moglo utvrditi da je sadržaj vode u kristalu sigurno manji od 4 molekula po formulnoj jedinici. S obzirom na temperaturu formiranja i fazne prelaze koji su se očigledno dogodili, verovali smo da su dobijeni traženi kristali. Kasnije ispitivanje to je i potvrdilo.

Kao polazni preparat za dobijanje kristala $\text{Mn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ imali smo $\text{Mn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ovde smo gore o-

pisani postupak primenili u jednom ciklusu. Polazni pre-
parat smo postepenim zagrevanjem otopili a zatim ga drža-
li na temperaturi $t = 98$ [$^{\circ}\text{C}$] što je nešto iznad tačke top-
ljenja $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Posle laganog isparavanja rastvor
se prezasitio i formirali su se novi kristali. Merenjem
gustine i ovde smo utvrdili da se sadržaj vode u kristalu
smanjio, da je manji od 4, što smo smatrali kao dovoljan
dokaz da je dobijen novi kristal kojeg vredi dalje ispi-
tivati. Kasnija strukturalna analiza je pokazala da je ova-
ko dobijeni kristal zapravo steheometrijska smeša bezvod-
nog nitrata $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ i dihidratnog nitrata $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
čija bruto formula može biti napisana u obliku $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$. U daljem izlaganju ovaj kristal ćemo označavati
bruto formulom tj. kao monohidrat mangan nitrata.

Svi ovi kristali su manje ili više higros-
kopni te smo ih radi zaštite od vlage zatopili u Lindema-
nove staklene kapilare. Pre stavljanja u kapilare, krista-
le smo obradjivali na sferni oblik. Za $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sni-
mili smo i rengogram praha. Nadjene linije debajgrama
slažu se sa linijama za $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u [10]. Za ostale
kristale takve snimke nismo pravili, jer je zbog higroskop-
nosti priprema praha bila otežana.

2. Kristalografski podaci

2.1. Određivanje kristalografskih podataka kombinacijom Laue i precesione metode

Na početku ovog istraživanja, kristalografske podatke smo odredjivali kombinacijom metode oscilacionih i Weissenbergovih snimaka [38]. Kasnije, kada je nabavljena precesiona kamera, prešli smo na kombinaciju metode Laue i precesionih snimaka. U našoj laboratoriji ova metoda je prvi put primenjena tokom ovih istraživanja. Zato ćemo je ukratko opisati.

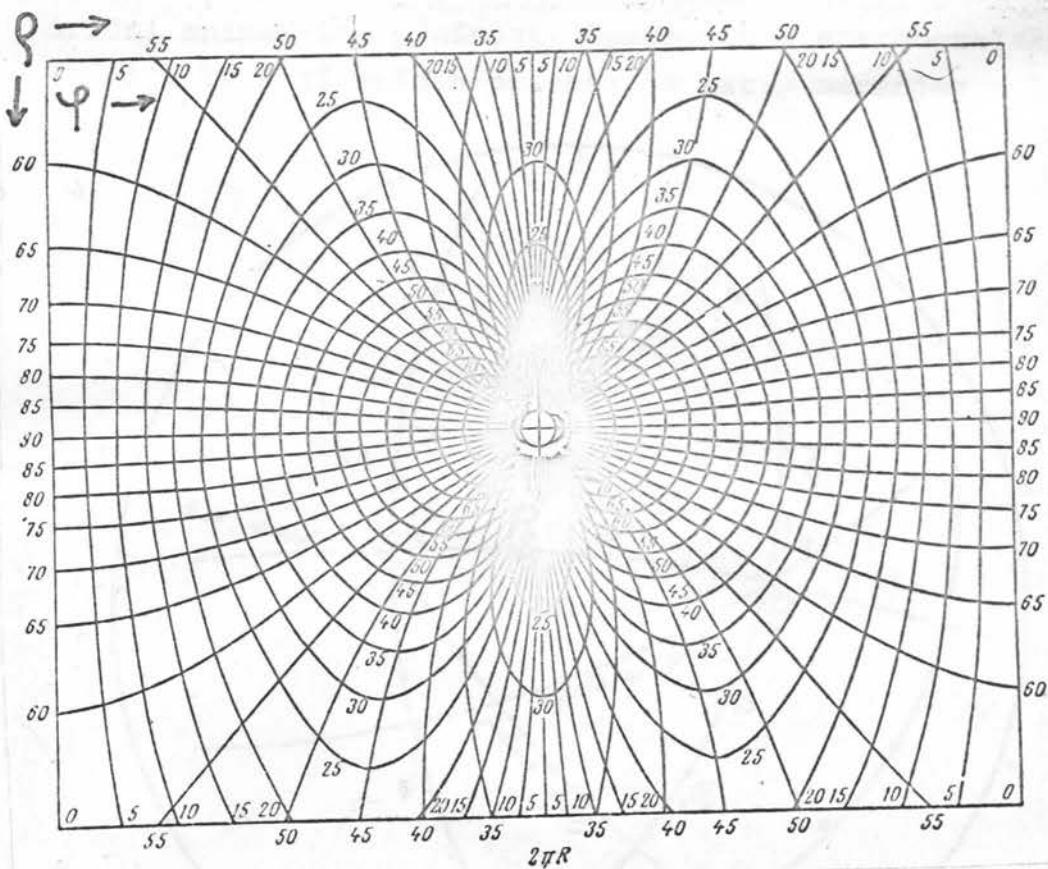
U interpretaciji Lauegrama važan pojam je zona ravni [38]. Pod zonom ravni podrazumeva se skup svih ravni koje prolaze kroz istu pravu. Ta prava zove se osa zone. Glavni kristalografski pravci (ose i dijagonale) su ose tzv. "važnih" zona ravni. Na Lauegramu (sl. II.2) zona kristalografskih ravni daje reflekse koji su raspore-



Slika II.2.

djeni na elipsi, čiji jedan kraj leži u centru snimka. "Važne" zone se izdvajaju po tome što su okružene slepim zonama, u okolini važnih zona nedostaju refleksi. Glavne kristalografske pravce odredjujemo sa Lauegrama kao ose "važnih" zona ravni. Glavne ravni direktnе rešetke raspozajemo na snimku po tome što te ravni daju reflekse, koji su u preseku dve ili više "važnih" zona, a u njihovoj okolini je "slepa" oblast u kojoj nedostaju refleksi.

Pri tumačenju Laue snimka treba odabrati "važne" zone i "važne" pojedinačne reflekse i naneti ih na stereografsku projekciju. Mi smo Laue snimke pravili na cilindričnom filmu (cilindričnoj kameri), usled čega je crtanje stereografske projekcije bilo nešto složenije nego sa ravnom snimku. U našem slučaju na Laue snimak se najpre naslanja mreža za očitavanje sfernih koordinata, azimuta ϕ i polarnog ugla ρ (sl. II.3), čvora recipročne rešetke, čijim presecanjem Evaldove sfere nastaje dati refleks, a zatim te uglove zauzimamo na Vulfovoj mreži i u stereogra-



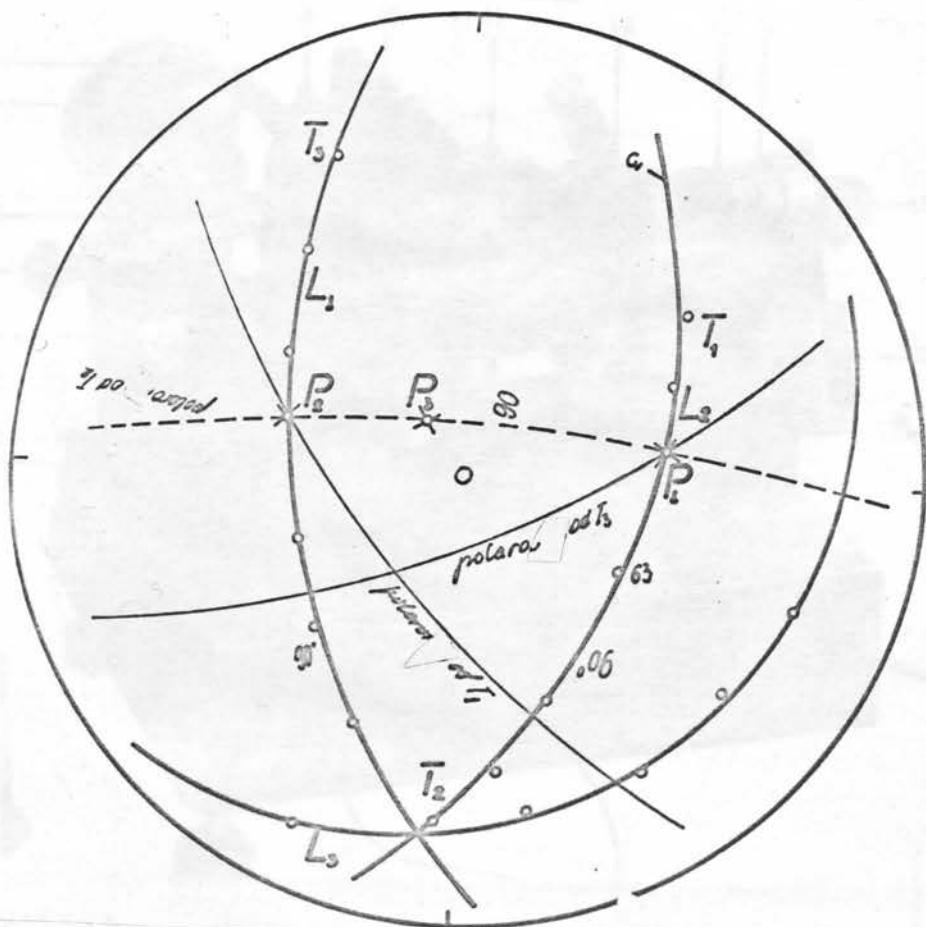
Slika II.3.

sku projekciju ucrtavamo tačku, koja predstavlja čvor recipročne rešetke. (Kod nepomičnog kristala ϕ i ρ se jednoznačno određuje iz položaja refleksa na rendgengramu,

što nije slučaj kod pomicnog kristala, oscilacionog ili rotacionog.)

Refleksi iz iste zone ravni na stereografskoj projekciji daju tačke koje leže na istom velikom krugu (sl.II.4). Pol tog velikog kruga je neki glavni pravac, osa ili dijagonala. Ako napravimo tri Laue snimka sa azimutnim razlikama $\Delta\phi = 60^\circ$, možemo očitati praktično sve moguće važne pravce u kristalu.

Za očitavanje svih važnih pravaca u kristalu bio bi potreban veći broj ravnih snimaka, u čemu dakle cilindrični snimak ima prednost. Unošenjem u stereografsku projekciju $10 \div 15$ važnih pravaca, a zatim merenjem uglova

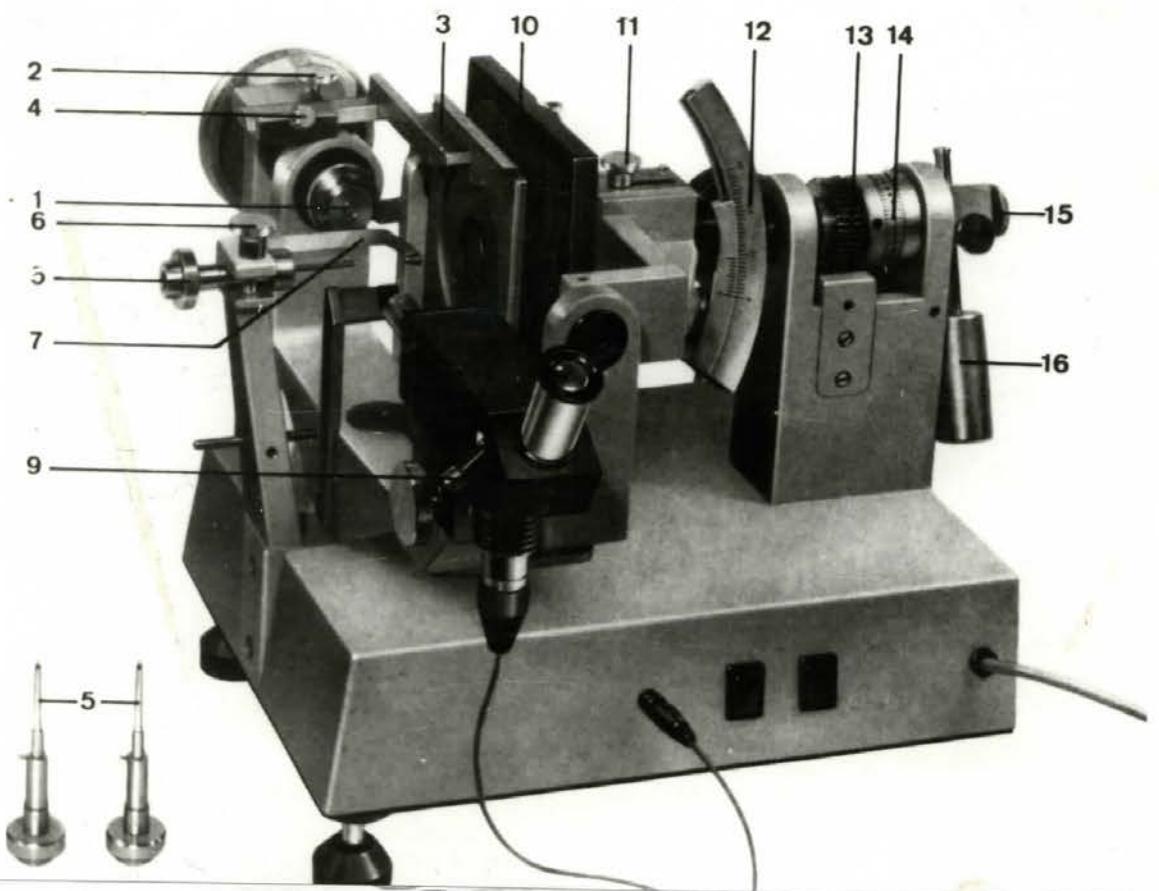


Slika II.4.

izmedju ovih pravaca, što pomoću Vulfove mreže lako čini-

mo, veoma pouzdano možemo utvrditi singoniju kristala i pravilno odabratи kristalografske ose. U praksi ponekad nije potrebno crtati stereografsku projekciju, jer sa snimka odmah može da se uoče glavne kristalografske ose.

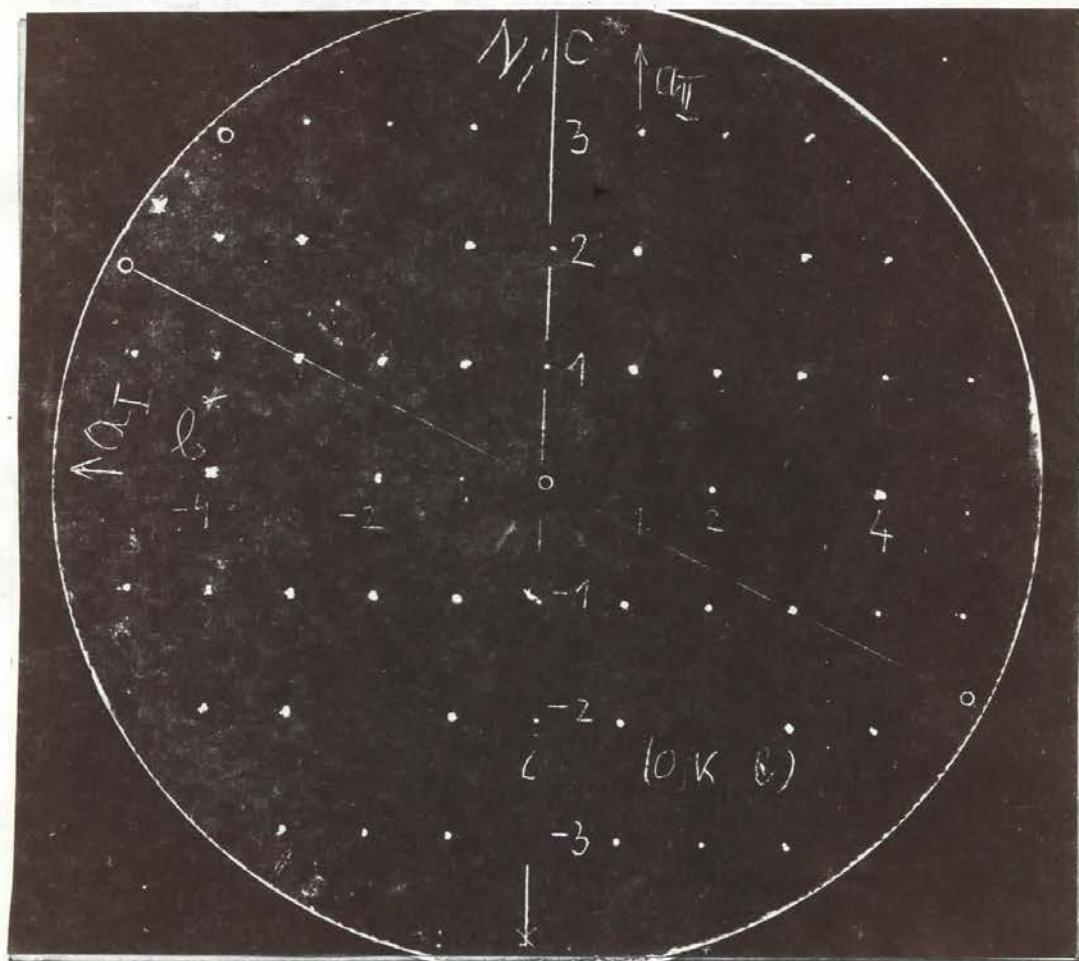
Kada su na ovaj način utvrđeni kristalografski pravci, prelazi se na snimanje precesionovom kamerom (sl. II.5). U precesionoj metodi X-zrak, pravac kolimatore, se poklapa sa jednom kristalografskom osom kristala [39, 40]. Poklapanje ovih osa izvrši se najpre približno, na osnovu podataka dobijenih Laue metodom, a zatim se specijalnom metodom koja se primenjuje kod ovog snimanja [40] izvrši doterivanje ovog poklapanja. Precesioni snimak daje nam ne deformisanu sliku sloja čvorova recipročne rešetke, (slika II.6). Iz ovog snimka (sl. II.6) jednostavno odredujujemo periode rešetke, uglove, [39, 40] i ut-



- | | |
|--|---|
| 1 osa kristala | 9 autokolimator |
| 2 zavrtanj za učvršćivanje
ose kristala | 10 kaseta sa filmom |
| 3 skrin za izbor slojne ravni | 11 skala za podešavanje odsto
janja kristal-film |
| 4 zavrtanj za fiksiranje daljine
skrina 3 | 12 skala za podešavanje
precesionog ugla |
| 5 kolimator primarnog X-zraka | 13 zubčanik |
| 6 regulator pravca kolimatore | 14 skala za podešavanje
ugla oscilovanja |
| 7 antikolimator | 15 zavrtanj za vezu sa
motorom |
| | 16 protivteg |

Slika II.5.

vrdjujemo zakone pogašenja, odnosno odredjujemo prostornu grupu [38, 41]. U našem radu nismo obraćali veću pažnju na tačnost ovako određenih perioda i uglova, jer je glavni cilj ovog merenja bila identifikacija kristala. Pošto je na ovaj način utvrđen traženi kristal, njegovo dalje merenje je nastavljeno na automatskom difraktometru.



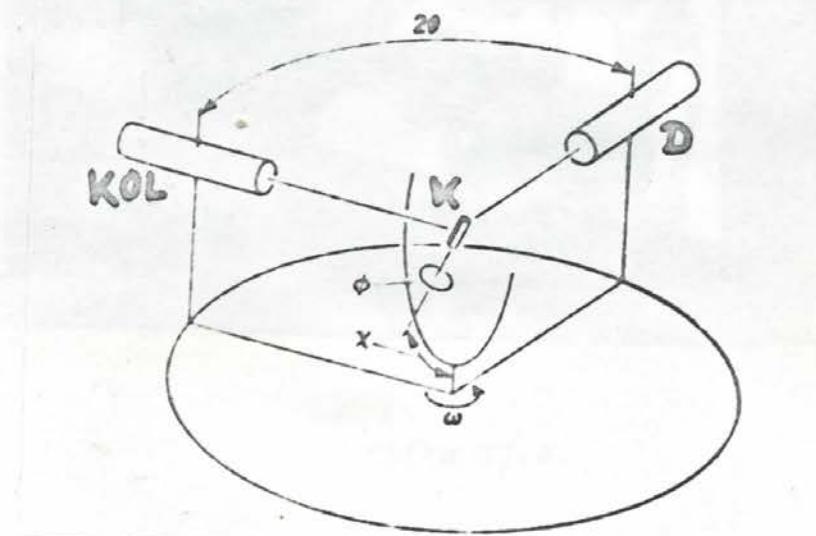
Slika II.6.

Postupak traženja monokristalnog uzorka sa čistim refleksima (ne sraslaca) je po pravilu duže trajao nego određivanje kristalografskih podataka opisanom kombinacijom Laue i precesione metode.

2.2. Merenje na automatskom četvorokružnom rendgenskom difraktometru

Osnovni karakteristični delovi automatskog četvorokružnog rendgenskog difraktometra su četiri kruga (sl. II.7) koji služe za orjentaciju kristala i njegovo navodjenje u položaj za detekciju difraktovanog X - zračenja [39].

Osa kruga 2θ definiše meridijansku ravan difraktometra. U toj ravni nalaze se kolimator X - zračenja, kol, kristal na goniometarskoj glavi K i detektor X - zračenja D. Po krugu za očitavanje ugla 2θ može se kretati detektor zračenja D, ostajući stalno u meridijanskoj ravni. To je jedini stepen slobode kretanja detektora. Preostala tri kruga ω , χ i ϕ služe za orjentaciju kristala. To su zapravo krugovi za merenje Eulerovih uglova kristala.



Slika II.7.

Automatski difraktometar ima još generator X - zračenja i mali pridodati digitalni elektroniski račun-

nar sa memorijom od 8K (sl. II.8). U našim merenjima korišćena je rendgenska cev sa molibdenskom anodom, a kao detektor X - zračenja upotrebljen je scintilacioni brojač.



Slika II.8.

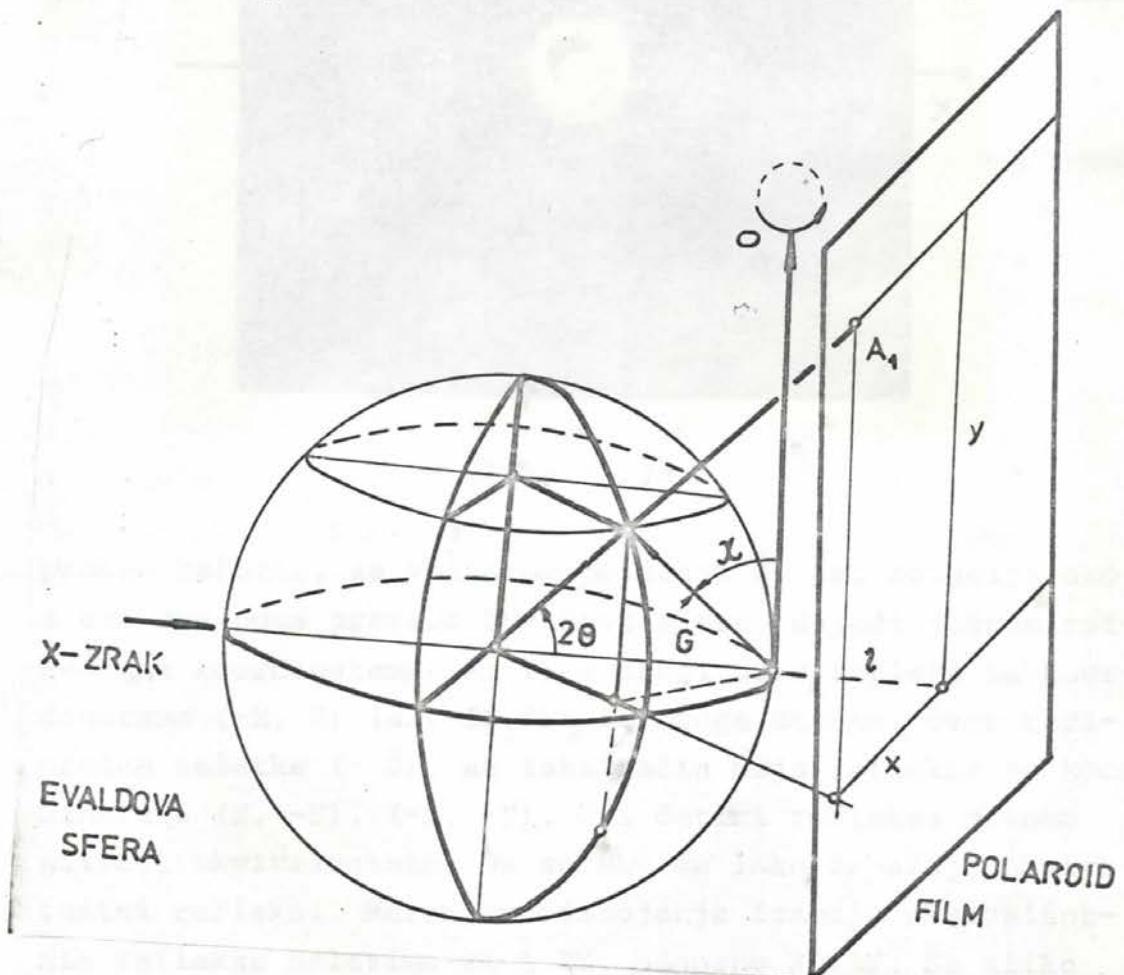
Na ovakovom uredjaju mogu se izvršiti sva merenja potrebna za rendgenostruktturnu analizu, a to su:

- a) orijentacija kristala i odredjivanje kristalografskih podataka;
- b) merenje intenziteta refleksa.

Ukratko ćemo opisati ova merenja.

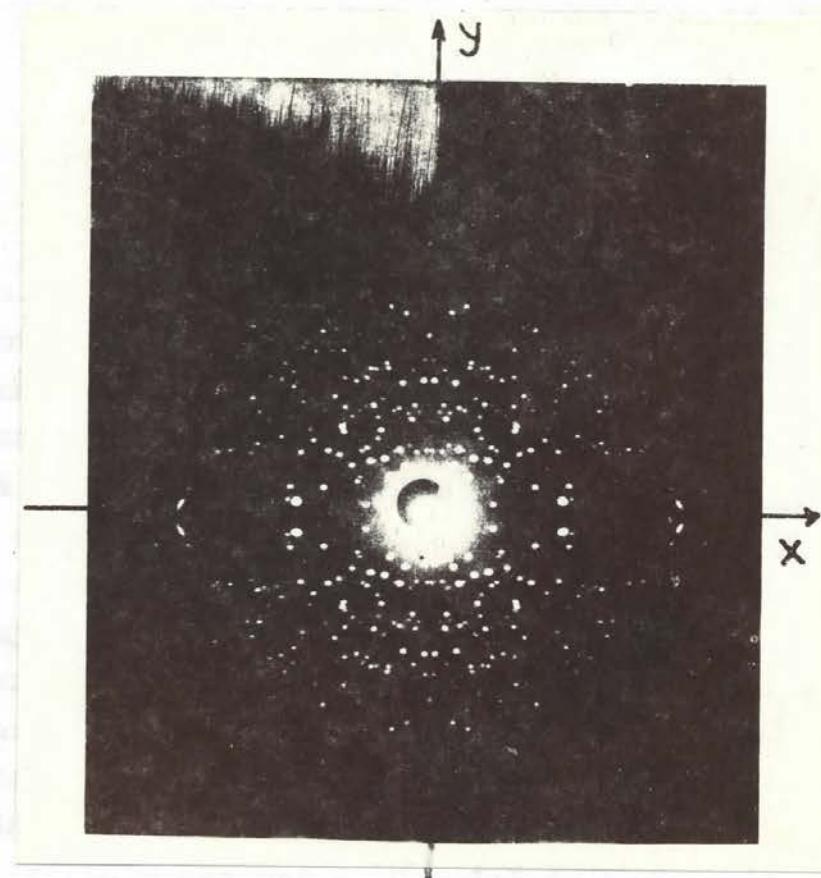
a) Orientacija kristala i određivanje kristalografskih parametara

Orientacija kristala i određivanje kristalografskih parametara izvodi se na sledeći način: Kristal se postavi na goniometarsku glavu difraktometra, a na odgovarajućim krugovima (sl. II.7) se zauzmu vrednosti $w = 0$, i $\chi = 0$. Osa uglomera ϕ u ovom slučaju je normalna na meridijansku ravan (u kojoj leže kolimator, detektor i kristal). Nasuprot kolimitora postavlja se ravna kaseta sa polaroid filmom, na udaljenju l od kristala (sl. II.9). Obr-



Slika II.9.

tanjem kristala oko ose ϕ , načini se rotacioni snimak. Izgled tako dobijenog snimka prikazan je na slici II.10. Ose koordinatnog sistema X,Y su ose ogledalske simetrije snimka. Ova simetrija nastaje usled toga što isti čvor reci-



Slika II.10.

pročne rešetke, sa vektorom položaja \vec{G} , pri rotaciji oko ϕ ose dva puta preseca Evaldovu sferu, dajući jednom refleks sa koordinatama (X, Y) a drugi puta refleks sa koordinatama (-X, Y) (sl. II.9). Sa druge strane, čvor reci pročne rešetke ($-\vec{G}$), na isti način daje reflekse sa koordinatama (X, -Y), (-X, -Y). Ova četiri refleksa možemo nazvati ekvivalentnim. Na snimku se lako zapažaju ekvivalentni refleksi. Merenjem odstojanja izmedju ekvivalentnih refleksa nalazimo $2X$ i $2Y$, odnosno X i Y. Sa slike (II.9.) se može videti da X i Y refleksa određuje ugao difrakcije X - zraka 2θ , i dve sferne koordinate pripadnog

čvora recipročne rešetke, modilo $|\vec{G}|$ i polarni ugao χ :

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} \quad (\text{II.1})$$

$$|\vec{G}| = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{II.2})$$

$$\cos \chi = \frac{y}{2 \sin \theta \cdot (z^2 + x^2 + y^2)^{1/2}} \quad (\text{II.3})$$

Treću sfernu koordinatu ϕ vektora \vec{G} nije moguće odrediti na osnovu podataka koje pruža rotacioni snimak. Ugao ϕ se određuje na sledeći način: Detektor se postavi u položaj za detekciju pod izračunatim uglom difrakcije 2θ , krug za očitavanje ugla χ postavi se tako da svojom ravni polovi ugao izmedju kolimatora i detektora, tj. na krugu w zauzme se vrednost $w = \theta$ (sl.II.7) i na uglomeru za očitavanje χ zauzme se vrednost $90^\circ - \chi$ (gde je χ polarni ugao izračunat na osnovu X i Y). U tom slučaju mali krug $X = \text{const.}$ na kojem leži vrh vektora \vec{G} , dodiruje ekvatorialnu ravan na simetrali ugla izmedju kolimatora i detektora. Sada se, pri fiksiranim uglovima 2θ , w , χ , vrši rotacija kristala oko ose ϕ . U položaju kada se detektuje maksimum zračenja, refleks, ovo kretanje se zaustavlja i očitava ugao ϕ . Tako je odredjena i treća sferna koordinata vektora \vec{G} , odnosno odredjen je položaj čvora recipročne rešetke. Na ovaj način odrede se koordinate za izvestan broj, u našem slučaju za 15 časova recipročne rešetke i to onih čvorova koji su najbliže koordinatnom početku.

Ovo merenje je automatizovano. Istraživač ima zadatak samo da sa polaroid filma očita vrednosti $2X$ i $2Y$ za 15 nezavisnih četvorki refleksa, da ih učita u kompjuter i da instrukcije za izvršenje odredjenog programa.

Pošto je na opisan način odredjen položaj za 15 čvorova recipročne rešetke, kompjuter izračunava medju-

čvorne vektore. Na listingu kojeg štampa kompjuter, ispisani su moduli medjučvornih vektori i uglovi koje zaklapaju ti vektori. Analizom ovih podataka odabira se elementarna ćelija, odnosno odaberu se vektori elementarnih translacija \vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* . Posle toga pomoću računara se izvrši test autoindeksiranja, tj. proveri se dali svaki od izračunatih medjučvornih vektori \vec{G} može da se prikaže u obliku

$$\vec{G} = H\vec{a}^* + k\vec{b}^* + L\vec{c}^* \quad (\text{II.4})$$

sa celim brojevima H , k , L . Ukoliko je test pozitivan elementarna ćelija je pravilno izabrana.

Tačnost orijentacije kristala i parametara elementarne ćelije koje na ovaj način odredjujemo nije ograničena sa tačnosti očitavanja veličina $2X$ i $2Y$ sa polaroid snimka, jer ove veličine služe samo za približno navodjenje difraktometra na čvor recipročne rešetke. Položaj ovog čvora zatim se utvrđuje automatskim navođenjem detektora u položaj maksimalnog intenziteta, pika datog refleksa. Na ovaj način odredjeni kristalografski podaci imaju grešku od nekoliko hiljaditih delova angstrema za periode i nekoliko stotih delova stepena za kristalografske uglove. Ceo ovaj postupak za jedan kristal, može da se izvrši u proseku za jedan radni dan (6 časova).

b) Merenje intenziteta refleksa

Dok je orijentacija kristala i određivanje kristalografskih parametara u suštini bilo poluautomatsko, ovo merenje je potpuno automatsko. Zadatak istraživača je da u računar učita instrukcije za izvršenje programa "merenje intenziteta refleksa", a računar dalje na osnovu podataka do kojih je došao u predhodnom postupku, (opisanom pod tačkom a)) izračunava uglove 2θ , ω , χ i ϕ za svaki

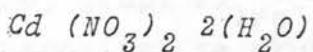
čvor recipročne rešetke sa indeksima $H \leq H_{\max}$, $K \leq K_{\max}$, $L \leq L_{\max}$ i redom navodi kristal u položaj za detekciju i merenje intenziteta refleksa. Mogućnosti u pogledu mereњa ovakvim difraktometrom su veoma velike. Difraktometrom može da se meri profil svakog refleksa, ali je za strukturu analizu dovoljan samo integralni intenzitet refleksa. U listingu kojeg stampa računar, za svaki refleks su dati sledeći podaci: indeksi refleksa H, K, L , integralni intenzitet I , standardna devijacija integralnog intenziteta $\sigma(I)$, maksimalni intenzitet pika, levi i desni fon, i uglovi $2\theta, \omega, \chi, \phi$.

Pri korišćenju ovako izmerenih integralnih intenziteta I , treba voditi računa o načinu snimanja. Mi smo koristili ω - skan. Pri ω - skanu kristal se nalazi u ekvatorijalnoj ravni i ravnomerно rotira oko ω - ose. Vreme zadržavanja čvora recipročne rešetke na Evaldovoj sferi u ovom slučaju upravo je сразмерно veličini L :

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{II.5})$$

Što znači da je Lorencov korekcioni faktor [38] dat upravo navedenim izrazom za L .

3. Kristalografski podaci za kadmium nitrat dihidrat



Ovaj kristal je providan, bezbojan a najčešće habitus ima oblik izdužene prizme sa zarubljenim bazisima. Dimenzije elementarne ćelije odredjene su pomoću oscilacionih i Weissenbergovih snimaka sa $Cu K_\alpha$ zračenjem. Iz snimaka oko a i b ose nadjene su sledeće vrednosti perioda i monoklinskog ugla β :

$$\begin{aligned} a &= 5.979 \text{ } [\text{\AA}] & b &= 9.029 \text{ } [\text{\AA}] \\ c &= 12.157 \text{ } [\text{\AA}] & \beta &= 101^\circ 49' \end{aligned}$$

Kasnijim merenjem na Syntex P1 difraktometru ovi rezultati su utačnjeni na vrednosti:

$$a = 5.972 \text{ (2)} [\text{\AA}^\circ], \quad b = 8.996 \text{ (4)} [\text{\AA}^\circ]$$

$$c = 12.129 \text{ (6)} [\text{\AA}^\circ], \quad \beta = 102.19 \text{ (4)} [\text{\AA}^\circ].$$

Piknometarski merena gustina je $D_m = 2.72 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}.$

Zapremina elementarne čelije je $V = 640 \cdot 49 \text{ (3)} [\text{\AA}^3].$

Molekularna masa $M = 272.46 \text{ [ajm].}$

Rendgenska gustina $D_x = 2.84 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}.$

Broj molekula u elementarnoj čeliji $Z = 4.$

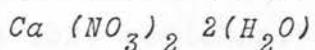
Na Weissenbergovim snimcima je zapaženo da za reflekse tipa HKL , $H \neq 0$, $K \neq 0$, $L \neq 0$, ne važe nikakvi zakoni pogašenja, što znači da je elementarna čelija primitive [38]. Na snimcima je takođe zapaženo da su pogašeni svi refleksi tipa:

$$H O L, \quad L = 2n + 1;$$

$$O K O, \quad K = 2n + 1,$$

na osnovu čega je utvrđeno [41] da kristal pripada prostornoj grupi $P2_1/c$. Na difraktometru je izmeren integralni intenzitet za ukupno 2.145 refleksa, sa $H_{\max} = 8$, $K_{\max} = 12$ i $|L|_{\max} = 16.$

4. Kristalografski podaci za kalcijum nitrat dihidrat



Kristali su providni, bezbojni i najčešće imaju oblik pločica koje se dosta lako cepaju. Iz oscilacionih i Weissenbergovih snimaka sa $Cu K_\alpha$ zračenjem je na-

djeno da kristal ima ortorombsku singoniju sa periodima:

$$a = 11.87 \text{ } [\text{\AA}], \quad b = 16.57 \text{ } [\text{\AA}]$$

$$c = 12.65 \text{ } [\text{\AA}]$$

dok je merenje na automatskom difraktometru dalo

$$a = 11.838(4) \text{ } [\text{\AA}] \quad b = 16.510(5) \text{ } [\text{\AA}]$$

$$c = 12.600(3) \text{ } [\text{\AA}].$$

Piknometarski merena gustina je $D_m = 2.12 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}.$

Rendgenska gustina je $D_x = 2.14 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}.$

Broj molekula u elementarnoj čeliji je $Z = 16.$

Na Weissenbergovim snimcima je zapaženo da su pogašeni refleksi tipa

$H K L, H \neq 0, K \neq 0, L \neq 0, H + K = 2n + 1,$ što znači da je Bravaisova rešetka bazno centrirana [38], tipa C. Osim ovog opštег zakona pogašenja iz statistike refleksa utvrđeno je sistematsko gašenje sledećih refleksa:

$$O K L, L = 2n + 1; \quad H O O, H = 2n + 1$$

$$H O L, L = 2n + 1; \quad O K O, K = 2n + 1$$

$$H K O, H = 2n + 1; \quad O O L, L = 2n + 1.$$

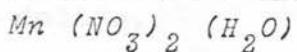
Na osnovu ovog smo zaključili da kristal pripada prostornoj grupi C_{cca} [41].

Na difraktometru je izmeren intenzitet za ukupno 1029 refleksa. Patersonovu mapu ovog kristala za sada nismo uspeli da rastumačimo.

Kao što smo već rekli u literaturnom pregledu hidratnih nitrata, β modifikacija kalcijum nitrata dihi-

hidrata je rešena tokom 1974. godine od strane A. Leclaire-a [26]. Naši kristalografski podaci se bitno razlikuju od odgovarajućih veličina u [26], što znači da su ovo različiti kristali.

5. Kristalografski podaci mangan nitrat monohidrata



Ovi kristali najčešće imaju vretenast oblik dužine do nekoliko milimetara. Boja im je bledo žuta. Dimenzijske elementarne čelije odredjene su kombinacijom metode Laue i Buergerove precesione metode, koja je napred opisana. Iz precesionih snimaka recipročne rešetke nadjeno je:

$$a = 7.33 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad b = 13.13 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}]$$

$$c = 6.12 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad \beta = 115 \text{ } [\overset{\circ}{\text{}}]$$

a zatim je merenjem na difraktometru nadjeno

$$a = 7.292 (3) \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}] \quad b = 13.087 (6) \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}]$$

$$c = 6.115 (2) \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad \beta = 114.73 (3) \text{ } [\overset{\circ}{\text{}}].$$

Za ovaj kristal dalje smo našli:

Gustina merena metodom lebdenja $D_m = 2.35 \text{ [g cm}^{-3}\text{]},$

Zapremina elementarne čelije $V = 530.07 (36)$ $[\overset{\circ}{\text{A}}^3],$

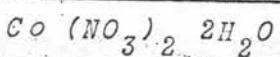
rendgenska gustina $D_x = 2.44 \text{ [g cm}^{-3}\text{]},$

broj formulnih jedinica i elementarnoj čeliji $Z = 4.$ (Formulna jedinica $Mn (NO_3)_2 H_2O$, ovde se ne poklapa sa asimetrijskom jedinicom $Mn_2 (NO_3)_4 2H_2O$, niti sa molekulom, koju je kod ovih kompleksa teško definisati, što ćemo videti iz opisa strukture.)

Na rendgenskim snimcima se moglo uočiti da su sistematski pogašeni refleksi $O\ K\ O$, $K = 2n + 1$ i to je bio jedini zakon pogašenja. Na osnovu ovog dolazile su u obzir dve prostorne grupe [41]: $P2_{1/m}$ koja je izgledala verovatnija i prostorna grupa $P2_1$. Analizom Pattersonove mape ustanovili smo da kristal ipak pripada grupi $P2_1$, sa dve formulne jedinice u asimetrijskoj jedinici elementarne čelije.

Difraktometrom je izmeren intenzitet za 1051 refleksa koji zadovoljavaju uslov $I > 3 \sigma (I)$.

6. Kristalografski podaci kobalt nitrat dihidrata



Kristali prizmatičnog oblika imaju crvenu boju. Iz precesionih snimaka recipročne rešetke za parametre elementarne čelije nadjeno je:

$$a = 6.05 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad b = 8.62 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}]$$

$$c = 5.82 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad \beta = 92. \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}]$$

dok je preciznije merenje na difraktometru za iste parametre dalo:

$$a = 6.019 \text{ (4)} \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad b = 8.629 \text{ (4)} \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}]$$

$$c = 5.729 \text{ (2)} \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}], \quad \beta = 92.65 \text{ (4)} \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}].$$

Ostali parametri imaju vrednosti:

$$D_m = 2.35 \text{ [g cm}^{-3}]$$

$$V = 297.2 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}^3]$$

$$M = 218.9 \text{ [ajm.]}$$

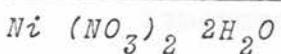
$$D_x = 2.44 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$$

$$Z = 2$$

prostorna grupa $P2_{1/n}$.

Integralni intenzitet je izmeren za ukupno 1540 trodimenzionalna refleksa.

7. Kristalografski podaci nikal nitrat dihidrata



Kod ovog kristala imali smo poteškoća u traženju uzorka pogodnog za ispitivanje metodom monokristala. Monokristalni uzorci su vadjeni iz vrele otopine i malo liko da su lepo izgledali pod mikroskopom, rendgenogram je pokazivao da je uzeti uzorak blizanac (twin). Tek posle dvadesetak snimljenih kristala, našli smo uzorak sa zadovoljavajućim refleksima. Izgleda da ovaj kristal ima veliku sklonost ka bližnjenu.

Habitus kristala je prizma zelene boje. Parametri kristala su odredjeni najpre kombinacijom Lave i precesione metode. Na ovaj način je nadjeno:

$$a = 5.75 \text{ [\AA]} \quad b = 5.88 \text{ [\AA]}$$

$$c = 8.40 \text{ [\AA]}, \quad \beta = 90. [^{\circ}] .$$

Izgledalo je da kristal ima ortorombsku singoniju. Preciznije merenje na automatskom difraktometru pokazalo je da je kristal monoklinski sa parametrima

$$a = 5.766 (4) \text{ [\AA]} \quad b = 5.907 (4) \text{ [\AA]}$$

$$c = 8.467 (5) \text{ [\AA]} \quad \beta = 90.96 (4) [^{\circ}] .$$

Ostali parametri imaju vrednosti:

$$D_m = 2.35 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$$

$$V = 287.3 \text{ [\AA}^3\text{]}$$

$$M = 218.7 \text{ [ajm]}$$

$$D_x = 2.53 \text{ [g cm}^{-3}\text{]}$$

$$Z = 2$$

prostorna grupa je $P2_{1/c}$.

Izmereno je 1230 trodimenzionalna intenziteta.

Uspoređujući s uobičajenim rezultatima dobijenim u nekim drugim radovima, ovi su rezultati dobro potvrđeni prethodnim rezultatima.

Uspoređujući sa uobičajenim trodimenzionalnim rezultatima u drugim različitim temperaturnim intervalima, ovi su rezultati dobro potvrđeni.

U ovom posmatranju nismo uvele u obzir varijacije redoslijeda i rasporeda refleksa, ali su uvažene i uobičajene u ovoj strukturi polikristalne karakteristike. U ovoj strukturi, u uobičajenim temperaturnim intervalima, nema pojavljivanja novih refleksa, ali pojavljuju se novi refleksi u uobičajenim temperaturnim intervalima. Ovi novi refleksi mogu predstavljati novu fazu, ali mogu predstavljati neke posebne mreže pravilno raspoređene tako da se u uobičajenim temperaturnim intervalima ne pozive u uobičajenu mrežu refleksa. Ovi novi refleksi mogu predstavljati novu fazu, ali mogu predstavljati neke posebne mreže pravilno raspoređene tako da se u uobičajenim temperaturnim intervalima ne pozive u uobičajenu mrežu refleksa.

U ovom posmatranju strukturu rečemo da je u uobičajenim temperaturnim intervalima da bi se kontrolišala koncentracija parametara. U cilju kontrolišanja koncentracije parametara je koristila struktura. Na kraju, kada su identificovani svih osam i utvrđeni njihovi položaji, struktura se još je standardizirala uvela i rezultatnosti kontrolirane.

Osim toga, uobičajeni vrednosti i opšte gleda-

III

REŠAVANJE STRUKTURA

1. Metod rešavanja struktura

Sve kristalne strukture, koje su predmet ovog rada, rešavane su po sledećoj šemi:

- a) Integralni intenziteti refleksa najpre su korigovani na LP faktor, a zatim su naneseni na magnetnu traku (magnetni disk) elektronskog digitalnog računara, odakle su kasnije očitavani prilikom svakog računanja.
- b) Načinjena je Pattersonova sinteza iz koje je odredjen položaj teškog atoma.
- c) Načinjen je niz od nekoliko trodimenzionalnih Fourier i diferentnih Fourierovih sinteza [38], iz kojih su sukcesivno identifikovani ostali atomi strukture.
- d) Posle Pattersonove sinteze i svake Fcurierove sinteze primenjeno je nekoliko ciklusa metode najmanjih kvadrata [38, 42], u kojima su utačnjeni položaji nadjenih atoma i odredjeni temperaturni faktori, a na kraju ciklusa je izračunat R - faktor (faktor pouzdanosti). Novo nadjene atome smatrati smo pravilno identifikovanim ako su dovodili do sniženja R - faktora. Smatrati smo da je Pattersonova mapa pravilno rastumačena ako je R - faktor računat na osnovu samo teškog atoma imao vrednost manju od 0.5.
- e) Tokom rešavanja strukture računati su medjuatomski razmaci i uglovi da bi se kontrolisala geometrija strukture. U cilju kontrolisanja geometrije pravljen je i model strukture. Na kraju, kada su identifikovani svi atomi i utačnjeni njihovi položaji, izračunate su još i standardne devijacije uglova i medjuatomskih rastojanja.

Opisana šema sadrži veoma obimna i dosta slože-

na računanja koja bi, bez upotrebe elektronskih računara, bilo nemoguće izvesti u razumnom vremenskom roku. Mi smo koristili digitalni računar CDC - 3600 u N.I "Boris Kidrič" u Vinči i digitalni računar Varian u Zavodu za fiziku i matematiku Univerziteta u Novom Sadu. U ranijoj, pre kompjuterskoj eri strukturne analize, istraživači su bili prisiljeni da uprošćavaju teorijski utvrdjen postupak strukturne analize. Tako na primer, umesto trodimenzionalnih Fourierovih redova, koji jednoznačno određuju sve tri koordinate atoma, računati su samo dvodimenzionalni redovi koji određuju samo dve koordinate. Tada je često došlo do preklapanja atoma, što je zahtevalo posebnu metodu za razdvajanje prekopljenih atoma. Sada problem preklapanja atoma ne postoji. Ranije metod najmanjih kvadra veoma retko je primenjivan. Sada se on veoma obilno primenjuje što je dovelo do znatno veće tačnosti u određivanju parametara kristalne strukture. Većoj tačnosti struktura svakako je doprinelo i difraktometarsko merenje integralnih intenziteta refleksa.

Ukratko ćemo se osvrnuti na svaku od nabrojanih pet faza u šemi rešavanja kristalne strukture.

1.1. Korekcija intenziteta i nanošenje na magnetnu traku (DISK)

Korekcija na Lorentz polarizacioni faktor [38] je izvršena po formuli

$$I = (I'/LP) \quad (\text{III.1})$$

gde je I korigovana vrednost integralnog intenziteta, I' merena vrednost intenziteta, a LP s obzirom na način snimanja, koji je opisan u poglavljiju o merenju intenziteta, ima vrednost

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta)/2 \sin 2\theta \quad (\text{III.2})$$

Program za upisivanje refleksa na magnetnu traku (disk) najpre izvrši sortiranje refleksa po rastućim vrednostima indeksa H, K, L, a zatim ih tako sortirane upisuje na traku. Ovakav način upisivanja omogućuje racionalno korišćenje memorije računara i znatno skraćivanje vremena računanja koje posle upisivanja sledi. Naime, u rendgenostrukturnoj analizi koristi se niz računskih programa, koji čine jednu celinu, koji se nastavljaju jedan na drugi. Ovi programi su napisani kao jedan veliki program koji se na više mesta prekida. Prekidi su diktirani veličinom računske mašine i potrebom da istraživač izvrši analizu međurezultata koje mašina štampa posle svakog prekida. Na osnovu rezultata ove analize zadaju se nove instrukcije za nastavak računanja.

1.2. Pattersonova sinteza

Pattersonova funkcija P (u, v, w) odredjena je izrazom [38] :

$$P(u,v,w) = \sum_{H} \sum_{K} \sum_{L} I(H,K,L) \exp [-2\pi i (Hu + Kv + Lw)] \quad (\text{III.3})$$

gde su u, v, w pravolinijske koordinate u tzv. vektorskom prostoru [43], a I(H,K,L) su korigovani integralni intenziteti refleksa predstavljeni kao funkcije odgovarajućih indeksa H,K,L. Vrednosti funkcije P (u,v,w) računate su po programu za izračunavanje Fourierove sume [44, 45]. Za prostornu grupu $P2/m$ ($N^{\circ} 10$ prema [41]) kojoj pripada Pattersonova funkcija većine kristala sa monoklinskom sifonijom [43], domen asimetrijske jedinice elementarne celije odredjen je relacijama :

$$0 < u < 0.5$$

$$0 < v < 0.5$$

$$0 < w < 1$$

To je najmanja zapremina unutar koje je potrebno odrediti vrednosti funkcije $P(u, v, w)$. Ako računanje vršimo u diskretnim tačkama sa razmakom $\Delta u = 0.02$, $\Delta v = 0.02$, $\Delta w = 0.02$, onda to znači da je vrednost funkcije potrebno izračunati u 31.250 tačaka vektorskog prostora. Mi smo najčešće u toliko tačaka i računali vrednost funkcije $P(u, v, w)$.

Za lokalizaciju teškog atoma koristili smo Harkerovu analizu [43], koja daje zavisnost koordinata atoma (X, Y, Z) u kristalnom prostoru i koordinata maksimuma (u, v, w) u tablici vrednosti Pattersonove funkcije. Od značaja je da Harkerova analiza daje mnogostruktost (multiplicitet) maksimuma na koji se odnosi data veza koordinata (X, Y, Z) sa koordinatama (u, v, w), što omogućuje da se u tablici stvarno prepoznaju ti maksimumi.

1.3 Fourierova sinteza

Elektronska gustina $\rho(X, Y, Z)$ odredjena je izrazom [38]:

$$\rho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{H} \sum_{K} \sum_{L} F_O(H, K, L) \exp [-2\pi i (HX + KY + LZ)] \quad (\text{III.4})$$

gde je $F_O(H, K, L)$ strukturni faktor (tzv. opaženi strukturni faktor), čiji moduo $|F_O(H, K, L)|$ je srazmeran kvadratnom korenu iz korigovanog intenziteta $I(H, K, L)$:

$$|F_O(H, K, L)| = K \sqrt{I(H, K, L)} \quad (\text{III.5})$$

sa faktorom srazmere K , koji se zove još i faktor skale

[38].

Pošto faze $\phi_O(H, K, L)$ opaženih strukturalnih faktora ne mogu biti odredjene eksperimentalne, u procesu rešavanja strukture, strukturalnim faktorima $F_O(H, K, L)$ se pripisuju faze $\phi_C(H, K, L)$, koje imaju strukturalni faktori $F_C(H, K, L)$, računati na osnovu koordinata X_r, Y_r, Z_r , već lokalizovanih atoma. U prvoj Fourierovoj sintezi faze $\phi_C(H, K, L)$ su odredjene koordinatama teškog atoma, nadjenog u Pattersonovoj sintezi.

Izračunavanje elektronske gustine $\rho(X, Y, Z)$ izvršavamo u okviru dva programa. Prvi je program strukturalnih faktora [46], u kojem izračunavamo $F_C(H, K, L)$ i $\phi_C(H, K, L)$ a drugi je program za izračunavanje Fourierove sume [44, 45].

Strukturalne faktore $F_C(H, K, L)$ računamo po formulama

$$F_C(H, K, L) = \sum_{r=1}^m f'_r(H, K, L) \exp [2\pi i (HX_r + KY_r + LZ_r)] \quad (\text{III.6})$$

gde su $f'_r(H, K, L)$ atomski faktori rasejanja, korigovani na temperaturski faktor [47]. U aproksimaciji izotropnih oscilacija atoma, temperaturnu korekciju vršimo po formuli

$$f'_r(H, K, L) = f_r(H, K, L) \exp [-B_r \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2] \quad (\text{III.7})$$

gde su $f_r(H, K, L)$ atomski faktori rasejanja za nepokretni atom. Mi smo za $f_r(H, K, L)$ uzimali vrednosti iz tablica [41] sačinjenih na osnovu elektronskih gustina atoma, računatih Thomas - Fermi - Dirac-ovom metodom [41].

Temperaturne parametre B_r smo odredjivali metodom najmanjih kvadrata, a veličine $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ su odredjene tzv. kvadratnom formom Q_{HKL} [41]:

$$\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{1}{4} Q_{HKL}. \quad (\text{III.8})$$

Za monoklinsku singoniju je

$$Q_{HKL} = H^2 a^{*2} + K^2 b^{*2} + L^2 c^{*2} + 2HL a^{*} c^{*} \cos \beta^{*}. \quad (\text{III.9})$$

U aproksimaciji anizotropnog temperaturnog oscilovanja, $f'_r(H, K, L)$ odredjeno je po formuli [47]:

$$f'_r(H, K, L) = f_r(H, K, L) \exp [- (B_{r11} H^2 + B_{r22} K^2 + B_{r33} L^2 + 2 B_{r12} HK + 2 B_{r13} HL + 2 B_{r23} KL)] \quad (\text{III.10})$$

gde su B_{r11} , B_{r22} , B_{r33} , B_{r12} , B_{r13} , B_{r23} elementi simetričnog temperaturskog tenzora, koje takodje odredjujemo metodom najmanjih kvadrata. Konverzija izotropnog temperaturnog parametra B_r u tenzorsku formu vrši se prema relacijama:

$$B_{r11} = B_r \frac{a^{*2}}{4}, \quad B_{r22} = B_r \frac{b^{*2}}{4}, \quad B_{r33} = B_r \frac{c^{*2}}{4},$$

$$B_{r12} = B_r \frac{a^{*} b^{*} \cos \gamma^{*}}{4}, \quad B_{r13} = B_r \frac{a^{*} c^{*} \cos \beta^{*}}{4} \quad (\text{III.11})$$

$$B_{r23} = B_r \frac{b^{*} c^{*} \cos \alpha^{*}}{4}.$$

Pri izračunavanju Fourierove sume za koeficijente $F_o(H, K, L)$ uzimamo vrednosti:

$$F_o(H, K, L) = K \sqrt{I(H, K, L)} \cdot \exp [- i \phi_c(H, K, L)] \quad (\text{III.12})$$

pri čemu su $\phi_c(H, K, L)$ odredjene iz relacije

$$F_C(H, K, L) = |F_C(H, K, L)| \exp [-i\phi_C(H, K, L)].$$

Kod diferentnog Fourierovog reda, umesto $F_O(H, K, L)$ kao koeficienti reda figurišu razlike:

$$[K \sqrt{I(H, K, L)} - |F_C(H, K, L)|] (\exp) [-i\phi_C(H, K, L)]. \quad (\text{III.14})$$

Faktor skale K odredjen je izrazom [28]:

$$K = \sum_{H, K, L} F_C(H, K, L) / \sum_{H, K, L} \sqrt{I(H, K, L)}. \quad (\text{III.15})$$

Program izračunavanja strukturnih faktora koristi se takođe kao priprema za primenu metode najmanjih kvadrata.

1.4 Metod najmanjih kvadrata

Ovom metodom, parametri kristalne strukture se utičnjavaju rešavanjem tzv. sistema normalnih jednačina [38, 47]. Sistem normalnih jednačina izvodi se na osnovu sledećeg principa: Uočava se funkcionala ϕ :

$$\phi = \sum_{H, K, L} w(H, K, L) | |F_O(H, K, L)| - |F_C(H, K, L)| |^2 \quad (\text{III.16})$$

sa nekom težinskom funkcijom $w(H, K, L)$. Veličina ϕ , preko $|F_C(H, K, L)|$ zavisi od parametara strukture, od koordinata x_r, y_r, z_r , temperaturskih parametara B_r i faktora skale K. Za tačno rešenu strukturu ova funkcionala ima minimalnu vrednost. U principu, struktura bi mogla da se rešava traženjem ovog minimuma. Praktično ta procedura je neostvarljiva. Ali ako su poznate približne vrednosti pomenutih parametara onda odredjenom procedurom može da se

izvrši približavanje minimumu funkcionele ϕ , a to znači da se na taj način približavamo tačnijim vrednostima parametara strukture. Izvodjenje sistema normalnih jednačina možemo naći u [38], a metode praktičnog rešavanja kompjuterskom računskom tehnikom opisane su u [47]. Kompjuterski program metode najmanjih kvadrata zahteva prilično veliki memorijski registar koji raste sa kvadratom broja parametara koji se utočnjavaju.

Mi smo ovu metodu primenjivali na taj način što smo približne vrednosti koordinata atoma odredjivali iz Fourierove sinteze. Početne približne vrednosti temperaturskih parametara B_r mogli smo odrediti Wilsonovom metodom [38], kao što se to ranije činilo, ali mi nismo tako činili. U literaturi je već utvrđeno da za određeni tip strukture B faktor ima vrednost u nekom dosta uzanom intervalu. U našem slučaju B se kreće u intervalu $1 \text{ [Å}^2] \div 5 \text{ [Å}^2]$. Za početno B uvek smo uzimali neku vrednost iz ovog intervala. U nekoliko ciklusa, metod najmanjih kvadrata sasvim nas je približio pravoj vrednosti, koja se daljom primenom metode najmanjih kvadrata nije menjala.

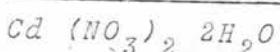
1.5 Geometrija strukture

Geometrija strukture je veoma važan elemenat o kojem se tokom rada stalno mora voditi računa. Pošto su faze $\phi_c(H, K, L)$ u početnom stadiumu rešavanja strukture nedovoljno tačne , to će i elektronske gustine $\rho(X, Y, Z)$ računate pomoću Fourierovog reda biti manje ili više tačne. Medju maksimumima Fourierovog reda često će se pojaviti lažni maksimumi koji ne predstavljaju stvarne atome strukture. Jedan od glavnih kriterijuma za razlikovanje lažnih maksimuma od realnih zasniva se na geometrijskim odnosima koje struktura mora udovoljiti. Zato se geometrijska izračunavanja dosta često provode i preno što su nadjeni svi atomi strukture. Nakon lokalizacije

svih atoma i utočnjavanja parametara strukture izračunavaju se medjuatomska rastojanja, uglovi i ravni sa standardnim devijacijama ovih veličina.

Za potrebe izučavanja koordinacije atoma u strukturi, sami smo napisali program na računskom jeziku fortran IV, pomoću kojega izračunavamo sferne koordinate atoma. Listing ovog programa dat je u prilogu.

2. Kristalna struktura kadmium nitrata dihidrata



2.1 Rešavanje strukture

Za rešavanje strukture upotrebljeni su samo oni refleksi čiji integralni intenzitet I su veći od trostrukke vrednosti standardne devijacije $\sigma(I)$. Takvih je ovde bilo 1622. Ovi intenziteti su korigovani na Lorentz-polarizacioni faktor, dok korekcija na apsorpciju nije vršena, jer je za uzorak sfernog oblika na kojem je vršeno merenje sa $M_{\text{OK}\alpha}$ zračenjem (μ_r) = 0.67. Za ovaku vrednost (μ_r) apsorpcioni faktor A [41] varira u granicama 2.39 \div 2.18 i još uvek može biti zanemaren.

Harkerovom analizom [43] prostorne grupe $P2_1/c$, kojoj pripada ovaj kristal, nalazimo da za svaki atom elementarne celije, Pattersonova funkcija sadrži po dva dvostruka maksimuma sa koordinatama:

$$\text{I} \quad u = 0, \quad v = 0.5 - 2y, \quad w = 0.5$$

(III.17)

$$\text{II} \quad u = 2x, \quad v = 0.5, \quad w = 2z - 0.5$$

i jedan jednostruki maksimum sa koordinatama

$$u = 2x, \quad v = 2y, \quad w = 2z.$$

Kao približna vrednost relativnog intenziteta jednostru-
kih maksimuma koji određuju medjuatomski vektor Cd-Cd,
može se očekivati [43]:

$$(z_{\text{Cd}}^2 / \sum_i z_i^2) = 0.20$$

i prema tome za dvostrukе maksimume Cd atoma očekivana
vrednost relativnog intenziteta je 0.40.

U tablici vrednosti Pattersonove funkcije na-
djena su dva izrazito jaka maksimuma sa relativnim inten-
zitetima 0.44 u tačkama:

$$\begin{array}{lll} \text{I } u = 0 & v = 0.12, & w = 0.5 \\ & & (\text{III.19}) \\ \text{II } u = 0.47 & v = 0.50, & w = 0,15 \end{array}$$

iz kojih su na osnovu (III.17) određene koordinate ato-
ma Cd:

$$x = 0.235, \quad y = 0.19, \quad z = 0.31.$$

One koordinate su potvrđene jednostrukim maksimumom
(III.18) za koji je nadjen relativan intenzitet 0.21.
R-faktor računat na osnovu ovih koordinata i izotropnog
temperaturnog parametra $B = 2 [\text{\AA}^2]$ koji je određen u
dvа ciklusa metode najmanjih kvadrata, iznosio je $R=0.35$,
što je bilo veoma dobro.

Na osnovu Cd atoma izvršena je Fourierova sin-
teza. Iz tablice vrednosti Fourierove sume (III.4) uspe-
li smo da identifikujemo samo jednu nitratnu grupu (NO_3^-),
koja je R-faktor snizila na $R = 0.27$. Sledeća Fourierova
sinteza na osnovu Cd atoma i prethodno nadjene (NO_3^-) gru-
pe, davala je tablicu vrednosti elektronskih gustina

$\varrho(x, y, z)$ iz koje nismo mogli naći ni jedan novi atom. Diferentna Fourierova suma, koju smo takodje računali, nije dala ništa bolje. Rešavanje strukture na ovom mestu je zapelo. Tek posle više meseci zapazili smo da je Fourierov red računat sa pogrešnim koeficijentima; nije uzet u obzir kvadratni koren, koji figuriše u izrazu (III.5). Greška je nastala usled toga što je računanje vršeno na dve različite računske mašine. Ipak, interesantno je da smo iz reda sa pogrešnim koeficijentima uspeli da odredimo jednu nitratnu grupu (NO_3^-). Posle otklanjanja pomenute greške iz sledećeg Fourierovog reda nadjena je i druga nitratna grupa (NO_3^-) koja je značajno snizila R-faktor na $R = 0.16$. Iz diferentnog Fourierovog reda nadjena su i preostala dva kiseonika iz molekula vode. Utočnjavanje sa anizotropnim temperaturnim faktorima za sve nadjene atome, za krajnju vrednost R-faktora daje $R = 0.063$.

Relativne koordinate $(X/a), (Y/b), (Z/c)$ sa standardnim devijacijama (σ), za atome strukture kristala $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ date su u tabeli (III.1), dok su anizotropni temperaturni parametri sa standardnim devijacijama (σ) dati u tabeli (III.2).

Koordinate atoma ($\times 10^4$)

Tabela (III.1)

Atom	(X/a)	(σ)	(Y/b)	(σ)	(Z/c)	(σ)
Cd	2342	(1)	1914	(1)	3104	(1)
011	516	(13)	4264	(9)	2916	(6)
012	2335	(13)	4864	(9)	4567	(6)
013	406	(13)	6507	(8)	3526	(6)
021	5843	(15)	-2068	(8)	3291	(6)
022	4640	(14)	-107	(9)	2298	(7)
023	3769	(13)	-465	(8)	3901	(6)
OW1	280	(14)	1542	(10)	4490	(7)
OW2	5694	(13)	2449	(8)	4377	(6)
N1	1114	(16)	5191	(10)	3689	(8)
N2	4770	(17)	-895	(10)	3147	(8)

Anizotropni temperaturni parametri ($\times 10^4$), temperaturni faktor: $\exp [- (B_{11}H^2 + B_{12}K^2 + B_{33}L^2 + 2 B_{12}HK + 2B_{13}HL + 2B_{23}KL)]$

Tabela (III.2)

Atom	B11 (σ)	B22 (σ)	B33 (σ)	B12 (σ)	B13 (σ)	B23 (σ)
Cd	168 (2)	62(0.8)	40(0.5)	19 (1)	10(0.7)	6(0.5)
011	166(22)	83(10)	67(6)	27(13)	-30(9)	-14(6)
012	228(25)	85(10)	53(5)	51(13)	-21(9)	8(6)
013	225(23)	62(9)	59(6)	16(11)	-31(9)	7(6)
021	309(28)	76(10)	53(6)	59(14)	28(10)	16(6)
022	244(27)	86(10)	59(6)	26(14)	16(10)	18(6)
023	219(24)	73(9)	39(4)	18(12)	9(8)	-13(5)
0W1	263(26)	111(12)	77(7)	23(15)	55(11)	16(8)
0W2	189(22)	68(9)	42(5)	7(12)	4(9)	1(6)
N1	333(32)	106(12)	89(8)	29(16)	20(13)	-8(8)
N2	397(37)	75(11)	77(8)	16(16)	0(13)	-9(7)

Na osnovu 1622 izmerena intenziteta refleksa, izračunato je 99 parametara (koordinata i temperaturnih parametara), što znači da je svaki parametar odredjen u proseku sa 16 refleksa. Ovakav odnos broja merenih refleksa i broja računatih parametara može se smatrati kao veoma povoljan.

Maksimalna elektronska gustina na mestu Cd atoma iznosi 150 [elektrona / \AA^3], a na mestima gde su locirani atomi N i O, maksimalna elektronska gustina se kreće u intervalu 10.8 do 16.3 [elektrona/ \AA^3]. Mereni F_O i računati F_C strukturni faktori prikazani su u dodatku (D.III.1).

2.2 Opis i diskusija strukture

Kristalna struktura $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ prikazana

je u dve projekcije na slikama (III.1) i (III.2). Svi atomi su u opštim položajima. U strukturi imamo jedan simetrijski nezavisani atom kadmija Cd, na slikama predstavljen velikim krugovima, dve simetrijski nezavisne nitratne grupe i dvije simetrijski nezavisne molekule vode OW1 i OW2. Prvu nitratnu grupu čine atomi O11, O12, O13, N1, a drugu nitratnu grupu sačinjavaju atomi O21, O22, O23, N2.

U kristalu je zastupljena koordinaciona veza sa Cd kao centralnim atomom i molekulima vode i nitratnim grupama kao ligandima. U temenima koordinacionog poliedra nalazi se sedam atoma kiseonika, kao što se to vidi na slikama (III.1) i (III.3). Koordinacioni polieder može biti opisan kao deformisana pentagonalna bipiramida, sa atomima O'13 i OW2 kao vrhovima bipiramide i atomima OW1, O11, O'21, O22 i O23 kao temenima pentagonalnog bazisa. Prema Kimballu [50,1], ovakva koordinacija može se objasniti vezom preko sp^3d^3 hibridnih orbitala kadmija. Inače koordinacioni broj 7 dosta retko se pojavljuje. Za kadmij ovakva koordinacija, ranije je nadjena u sledećim strukturama: u $Cd_2Zn(PO_4)_2$ [51] i Cd Oxy $3\frac{1}{2}H_2O$, Cd Oxy $3H_2O$ [52] (gde je Oxy = O $(CH_2COO)_2^{2-}$) nadjena je deformisana pentagonalna bipiramida, dok je u $Cd(AcO)_22H_2O$ [53] nadjen deformisani polieder, kojeg autori rade nazivaju kvadratna baza - trigonalna kupa (square base - trigonal cap).

Iz tabele (III.3) koja daje važnije medjuatom-ske razmake i uglove, vidimo da se dužina veze Cd - O kreće u intervalu od $2.306 \text{ } [\text{\AA}]$ do $2.591 \text{ } [\text{\AA}]$.

Tabela (III.3)

Dužine veza i uglovi u strukturi $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Dužine u poliedru

Cd - O11 = 2.368 (8) [\AA]°

Cd - OW2 = 2.306 (7) [\AA]°

Cd - 022 = 2.591 (8)	Cd - 0'13 = 2.316 (8)
Cd - 023 = 2.428 (7)	Cd - 0'21 = 2.377 (8)
Cd - OW1 = 2.308 (9)	<u>Cd - O = 2.385 (8)</u>

Uglovi u koordinacionom poliedru

0'13 - Cd - 0'21 = 78 . 5 [°]	0'21 - Cd - OW2 = 86. 3 [°]
0'13 - Cd - 022 = 84 . 5	022 - Cd - 023 = 50 . 4
0'13 - Cd - 023 = 109 . 1	022 - Cd - OW1 = 125 . 4
0'13 - Cd - OW1 = 102 . 0	022 - Cd - 011 = 149 . 3
0'13 - Cd - OW2 = 164 . 3	022 - Cd - OW2 = 86 . 8
0'13 - Cd - 011 = 80 . 2	023 - Cd - OW1 = 77 . 2
0'21 - Cd - 022 = 69 . 2	023 - Cd - 011 = 160 . 3
0'21 - Cd - 023 = 116 . 6	023 - Cd - OW2 = 74 . 6
0'21 - Cd - OW1 = 165 . 4	OW1 - Cd - 011 = 83 . 9
0'21 - Cd - 011 = 81 . 8	OW1 - Cd - OW2 = 93 . 7
011 - Cd - OW2 = 101 . 2	Cd - 022 - N2 = 91 . 9
Cd - 0'13 - N1 = 115 . 9	Cd - 023 - N2 = 99 . 4
Cd - 0'21 - N2 = 122 . 2	Cd - 011 - N1 = 118 . 1

Nitratne grupe

<u>Dužine</u>	<u>Uglovi</u>	[°]
N1 - 011 = 1.249 (12)	011 - N1 - 012 = 121.9 (9)	
N1 - 012 = 1.193 (12)	012 - N1 - 013 = 119.6 (9)	
N1 - 013 = 1.259 (12)	013 - N1 - 011 = 118.5 (9)	
N2 - 021 = 1.228 (12)	021 - N2 - 022 = 123.3 (9)	
N2 - 022 = 1.239 (13)	022 - N2 - 023 = 118.3 (9)	
N2 - 023 = 1.255 (12)	023 - N2 - 021 = 118.4 (9)	

Ravni nitratnih grupa

Jednačine najboljih ravni nitratnih grupa,
R (1) i R (2) (U odnosu na kristalografski koordinatni
sistem):

$$R(1) : 0.9X + 0.231Y - 0.551Z = 0.784$$

$$R(2) : 0.744X + 0.495Y + 0.448Z = 2.799$$

Uglovi izmedju ravni i pravaca O - Cd:

$$R(1) - 011 - Cd = 9.0 [^{\circ}], \quad R(2) - 022 - Cd = 3.3$$

$$R(1) - 013 - Cd' = - 7.0, \quad R(2) - 023 - Cd = 3.6$$

$$R(2) - 021 - Cd'' = - 3.0$$

Odstojanje Cd atoma od ravni nitratnih grupa:

$$R(1) - Cd = 0.368 [\text{\AA}] \quad R(1) - Cd' = - 0.286 [\text{\AA}]$$

$$R(2) - Cd = 0.154 \quad R(2) - Cd'' = - 0.121$$

Dužine verovatnih vodoničnih veza

$$OW'1 \dots O''13 = 3.075(11) [\text{\AA}] \quad OW2 \dots O'12 = 2.869(11) [\text{\AA}]$$

$$OW'1 \dots OW2 = 2.833(11) \quad OW2 \dots O'23 = 2.714(10)$$

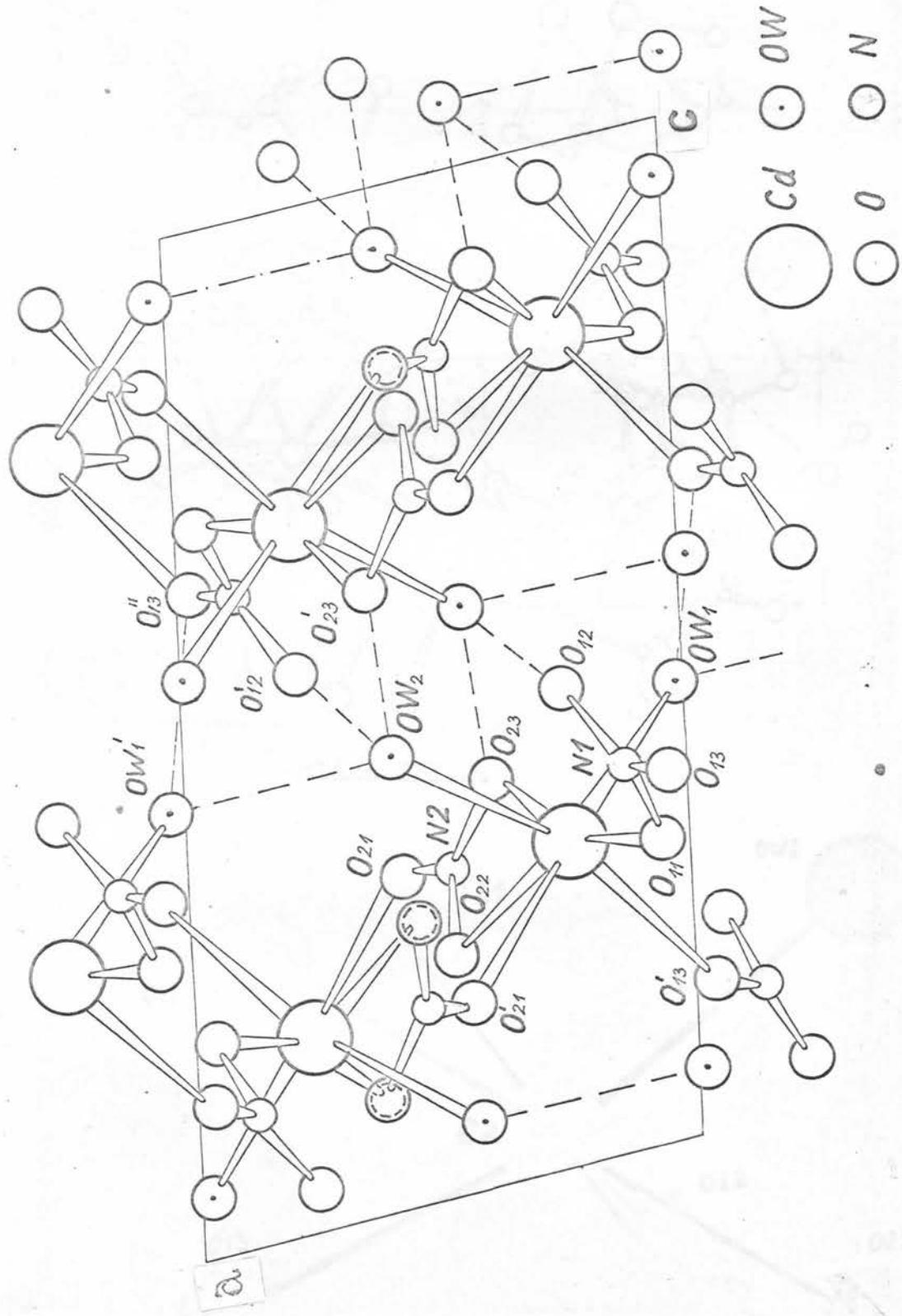
Koordinate atoma označenih apostrofima

$$O'13 : -X, \quad Y - \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} - Z; \quad OW'1 : 1+X, Y, Z;$$

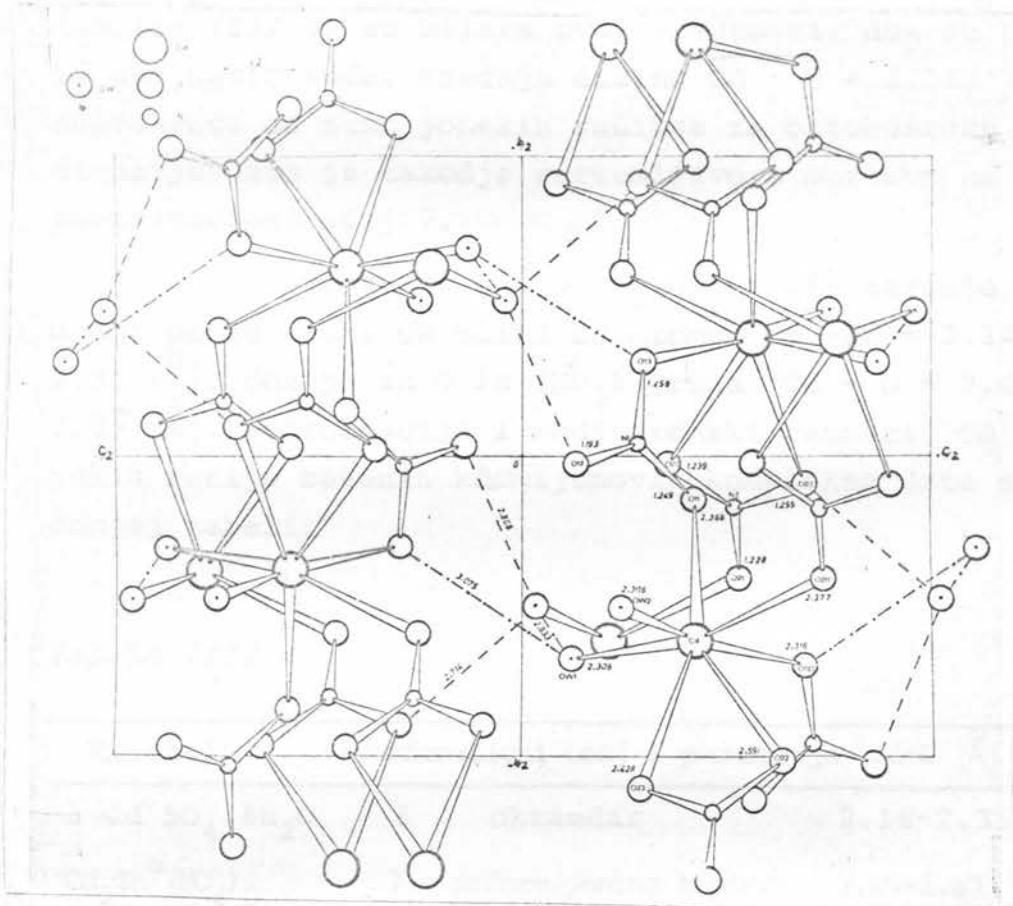
$$O'21 : 1-X, \quad \frac{1}{2} + Y, \quad \frac{1}{2} - Z; \quad O'12 : 1-X, 1-Y, 1-Z;$$

$$O''13 : 1-X, \quad 1 - Y, \quad 1 - Z; \quad O'23 : 1-X, -Y, 1-Z.$$

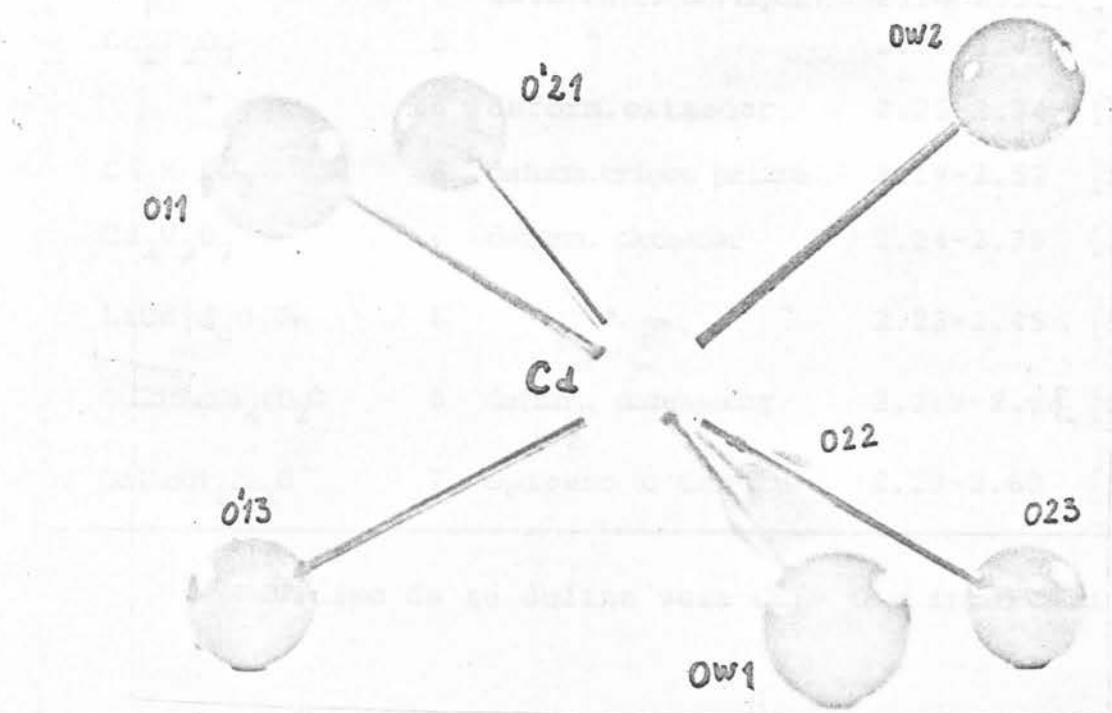
Možemo uočiti da su kiseonici iz vode OW1 i OW2 najbliže atomu Cd, dok su kiseonici iz (NO_3) grupa dalje i pri tome dva kiseonika iz iste nitratne grupe 022 i 023, koji bidentatno koordiniraju imaju najveća odstojanja od Cd atoma. Prema podacima iz Crystal Structures vol. 4 [54] jonski radius kadmija Cd^{2+} ima vrednost $R_{Cd} = 0.99 [\text{\AA}]$, dok je jonski radius kiseonika $O^{2-} = R_O = 1.35 [\text{\AA}]$, pa je prema tome zbir ova dva radiusa



Slika III.1.



Slika III.2.



Slika III.3.

$R_{Cd} + R_O = 2.34 \text{ } [\overset{\circ}{\text{A}}]$. Pet medjuatomskih razmaka Cd - O iz tablice (III.3) su bliska ovoj vrednosti, dok su preostala dva nešto veća. Srednja dužina Cd - O = 2.385 (8) je nešto veća od sume jonskih radiusa za oktoedarsku koordinaciju, što je takodje razumljivo s obzirom na veći koordinacioni broj 7.

U strukturi Cd $(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [25] takodje je nadjeno da su atomi OW bliži Cd atomu: Cd - OW = 2.24 $[\overset{\circ}{\text{A}}]$; 2.33 $[\overset{\circ}{\text{A}}]$, dok je za O iz (NO_3) grupa Cd - O = 2.44 $[\overset{\circ}{\text{A}}]$; 2.59 $[\overset{\circ}{\text{A}}]$. Koordinacija i medjuatomski razmaci Cd - O, nekih ranije rešenih kadmijumovih kompleksa date su u donjoj tabeli:

Tabela (III.4)

Kristal	Koordinacioni broj i geometrija	Cd-O $[\overset{\circ}{\text{A}}]$	REF.
$\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6 oktaedar	2.16-2.35	[55]
$\text{Cd}_2\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$	7 deform. pentag. hipir.	2.26-2.67	[51]
"	5 deform. kvadr. piram.	1.98-2.57	[51]
"	5 deform. trigon. hipir.	2.16-2.31	[51]
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	5 "	2.27-2.41	[56]
"	6 deform. oktaedar	2.25-2.34	[56]
$\text{Cd}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$	6 deform. trigon prizma	2.19-2.52	[57]
$\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$	6 deform. oktaedar	2.24-2.39	[58]
$\text{LiCd}[\text{M}_2\text{O}]\text{OH}$	6 "	2.23-2.45	[59]
$\text{CaCd}(\text{AcO})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8 deform. dodekaedar	2.289-2.68	[60]
$\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7 opisano u tekstu	2.29-2.60	[53]

Vidimo da su dužine veza Cd - O u intervalu

1.93 [Å] do 2.68 [Å]. Ovako širok interval unutar kojeg se nalaze dužine veza karakterističan je za sve kompleksse, ne samo za kadmijumove [2]. U kompleksu $\text{Cd}_2 \text{P}_2\text{O}_7$ [56] pojavljuje se i razmak $\text{Cd} - \text{O} = 2.88$ [Å], na osnovu kojeg ne može da se utvrdi da li su ovi atomi vezani, a prema tome ni koordinacija ne može precizno da se definiše. U nizu rastućih $\text{Cd} - \text{O}$ razmaka, osmi po redu razmak u $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ strukturi je veći od 3 [Å], i on svakako nije vezan za Cd. To znači da je koordinacioni poliedar u našem slučaju jasno definisan.

Na osnovu dužine veza $\text{Cd} - \text{O}$ ne možemo dati pouzdane odgovore na pitanje o karakteru koordinacione veze. Dobro je poznato i opšte prihvaćeno [2] da rentgenostrukturalna analiza sama ne može dati odgovor na ovo pitanje. Do zaključaka o tipu veze može se doći tek u kombinaciji sa drugim ispitivanjima kao što su elektronski spektri ili još više spektri elektronske paramagnetne rezonancije [61, 2]. Od ispitivanja te vrste nedavno smo započeli određivanje elektronskih spektara, ali za sada nemamo konačnih rezultata. U pogledu ocene zastupljenosti jonskog i kovalentnog karaktera koordinacione veze $\text{Cd} - \text{O}$ zadovoljićemo se vrednostima koje se na osnovu Paulingove teorije [30] mogu izračunati iz razlike elektronegativnosti atoma.

U Crystal Structures vol. 4 [54], za elektronegativnosti X nalazimo vrednosti $X_{\text{Cd}} = 1.7$, $X_{\text{O}} = 3.5$, odnosno $|X_{\text{Cd}} - X_{\text{O}}| = 1.8$, a na osnovu Hannay Smythove tablice sledi da je veza 40.1% jonskog i 59.9% kovalentnog karaktera. Još jednom naglašavamo da ovo treba prihvati samo kao orijentacionu ocenu, jer elektronegativnost X zavisi i od valentnog stanja atoma, što ovde nismo uzeli u obzir a karakter veze nije jednoznačno određen samo razlikom elektronegativnosti.

U nitratnom jonu NO_3^- atomi su vezani pretež-

no kovalentnim vezama [1,30]. Smatra se da azot N, preko svojih hibridnih orbitala sp^2 ostvaruje 3σ veze sa tri kiseonika O, a preko orbitale p_z azota i orbitala p_z kiseonika ostvaruju se još π veze, koje u proseku svaku N - O vezu pojačavaju u iznosu od $1/3$ cele π veze. Slobodan jon NO_3^- je planar, trigonalan sa valentnim uglovima od 120° i dužinama N - O = 1.218 [\AA]. Kao ligand u kompleksima (NO_3^-) ion se manje ili više deformiše.

Prva nitratna grupa, u Cd $(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ preko atoma 011 i 013 monodentatno je vezana za dva susedna Cd atoma, dok atom 012 ne koordinira Cd. Ovakva veza uslovlila je deformaciju ovog jona. Atom azota N1 malo je pomeren ka nevezanom atomu 012, što može da se vidi iz dužine veze N1-012, koja je najkraća. Druga nitratna grupa bidentatno je vezana, preko 022 i 023 za jedan Cd atom i monodentatno preko 021 za susedni Cd atom. Sve veze su nešto duže nego kod slobodnog jona. Valentni uglovi N - O - Cd su znatno manji za bidentatno vezane atome 022 i 023 (91.9° i 99.4°) nego za ostale, kod kojih su ti uglovi bliski 120° (115.9° , 122.2 i 118.1). S obzirom da su Cd atomi i (NO_3^-) grupe približno u istoj ravni može se zaključiti da spoljašnji elektroni kiseonika zaposedaju sp^2 hibridne orbitale. Obe nitratne grupe su planarne. Najveća odstupanja od najboljih ravnih nitratnih grupa, imaju atomi N1 i N2 i ta odstupanja iznose 0.001 [\AA] i 0.003 [\AA], što je unutar standardnih devijacija.

Karakteristična osobina strukture je slojevitost. Koordinacioni poliedri su preko zajedničkih nitratnih grupa povezani u slojeve koji su paralelni kristalografskoj ravni (001). Slojevi su medjusobno vezani vodoničnim vezama, koje su na slikama (III.1) i (III.2) predstavljene isprekidanim linijama. Veza unutar sloja

je svakako jača nego veza medju slojevima. U strukturi $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ koordinacioni poliedri su povezani isključivo vodoničnim vezama. Prema tome prosečna vrednost jačine veze koordinacionih poliedara u $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je veća nego u $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, čime se može objasniti viša tačka topljenja kristala $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Kristalna struktura mangan nitrat monohidrata

3.1 Rešavanje strukture

Struktura je rešavana sa 1243 trodimenzionalna refleksa na kojima je izvršena LP korekcija. Harkerovom analizom za prostornu grupu $P2_1/m$ nadjeno je da Pattersonova funkcija treba da sadrži dva dvostruka maksimuma:

$$\text{I} \quad u = 0, \quad v = 0.5 - 2y, \quad w = 0$$

$$\text{II} \quad u = 2x, \quad v = 0.5, \quad w = 2z \quad (\text{III.20})$$

koji određuju koordinate atoma mangana. U tablici izračunatih vrednosti Pattersonove funkcije takvi maksimumi nisu nadjeni. Umesto dva jaka maksimuma našli smo više slabijih od očekivanih, čije koordinate nisu bile u skladu sa (III.20). Koordinate i relativni intenziteti šest najjačih maksimuma iz tablice Pattersonove funkcije prikazani su u tabeli (III.5).

Neslaganje izračunate Pattersonove funkcije sa očekivanom za prostornu grupu $P2_1/m$, navelo nas je na pomisao da kristal pripada grupi $P2_1$, za koju važe isti zakoni pogašenja. Međutim na osnovu merene i računate rendgenske gustine, ova druga prostorna grupa moguća je samo ako asimetrijska jedinica elementarne celije sadrži dve formulne jedinice, što nam je ranije izgledalo

Tabela (III.5)

No	u	v	w	relat. int.
1	0	0.5	0.3	0.21
2	0	0.5	-0.3	0.21
3	0.428	0.5	-0.288	0.19
4	0.285	0.253	-0.198	0.16
5	0.290	0.250	-0.5	0.15
6	0.290	0.250	0.5	0.15

manje verovatno.

Harkerova analiza za $P2_1$, sa dva simetrijski nezavisna atoma, pokazala je da Pattersonova funkcija treba da sadrži sledeće jednostrukе maksimume

- I $u = 2X_1$, $v = 0.5$, $w = 2Z_1$
 II $u = 2X_2$, $v = 0.5$, $w = 2Z_2 + 0.5$ (III.21)
 III $u = X_1 - X_2$, $v = Y_1 - Y_2$, $w = Z_1 - Z_2$
 IV $u = X_1 + X_2$, $v = 0.5 + Y_1 - Y_2$, $w = Z_1 + Z_2 + 0.5$

gde su (X_1, Y_1, Z_1) koordinate prvog, a (X_2, Y_2, Z_2) koordinate drugog simetrijski nezavisnog atoma mangana. Ovo se već moglo usaglasiti sa opaženim maksimumima iz gornje tabele. Za prvi atom mangana nalazimo:

$$X_1 = 0, \quad Y_1 = 0.253, \quad Z_1 = 0.150$$

a za drugi:

$$X_2 = -0.285, \quad Y_2 = 0, \quad Z_2 = 0.355.$$

Faktor R na osnovu ovih koordinata iznosio je $R = 0.478$, što je bilo zadovoljavajuće. Samo dva ciklusa utočnjavanja metodom najmanjih kvadrata, snizilo je R na vrednost $R = 0.35$.

Iz Fourierove sume, koja je zatim izračunata, mogli smo, uz pomoć geometrijskog modela kojeg smo načinili, identifikovati većinu atoma iz četiri nezavisne nitratne grupe. Iz sledeće differentne Fourierove sume nadjeni su preostali atomi iz nitratnih grupa i dva kiseonika iz dva molekula vode. Sa dva ciklusa utočnjavanja R-faktor je pao na $R = 0.085$. Tada smo napravili još jednu differentnu Fourierovu sintezu, ali ni iz nje nismo mogli da nadjemo dva kiseonika molekula vode za koje smo verovali da postoje u strukturi. Najjači pik u mapi differentnog Fouriera imao je gustinu od samo $0.86 [E/\text{\AA}^3]$, što očigledno nije kiseonik. Na modelu se takodje videlo da nema mesta za još dva molekula vode, a to znači da ispitivana struktura nije dihidrat, što nas je iznenadilo.

Utvrđivanje položaja svih nadjenih atoma sa anizotropnim temperaturnim faktorima dalo je za konačno R vrednost $R = 0.058$.

U tabeli (III.6) prikazane su koordinate atoma, a u tabeli (III.7) temperaturni parametri sa standardnim devijacijama. Odnos broja merenih refleksa i broja računatih parametara ovde je 7. On nije tako dobar kao kod predhodnog kristala. Strukturni faktori su dati u tabeli (D.III.2).

Tabela (III.6)

Koordinate atoma ($\times 10^4$)

Atom	(X/a)	(σ)	(Y/a)	(σ)	(Z/a)	(σ)
Mn1	4 (3)		2502 (2)		1605 (3)	
Mn2	-2851 (2)		0000 (0)		3573 (3)	
O11	2122 (13)		3423 (6)		-5131 (15)	
O12	4621 (12)		2735 (7)		-2083 (14)	
O13	2411 (13)		1784 (7)		-4901 (17)	
N1	3118 (13)		2633 (9)		-3907 (15)	

021	-1625 (14)	1500 (7)	-1874 (18)
022	1522 (14)	1210 (7)	162 (15)
023	- 205 (12)	257 (6)	-2909 (13)
N2	- 106 (15)	995 (8)	-1542 (15)
031	199 (13)	4724 (6)	-2715 (15)
032	-1498 (13)	3775 (7)	-1330 (18)
033	1658 (14)	3472 (7)	- 238 (16)
N3	108 (15)	3989 (7)	-1430 (16)
041	-2121 (13)	1563 (6)	2768 (16)
042	-2438 (13)	3184 (6)	2646 (18)
043	-4665 (13)	2230 (7)	3244 (16)
N4	-3156 (15)	2341 (8)	2936 (15)
0W1	4836 (13)	- 60 (11)	- 10 (15)
0W2	4830 (12)	25 (13)	4861 (15)

Tabela (III.7)

Anizotropni temperaturni parametri ($\times 10^4$)

$$T = \exp [-(B_{11}H^2 + B_{22}K^2 + B_{33}L^2 + 2B_{12}HK + 2B_{13}HL + 2B_{23}KL)]$$

Atom	B11 (σ)	B22 (σ)	B33 (σ)	B12 (σ)	B13 (σ)	B23 (σ)
Mn1	169 (4)	29 (1)	162 (5)	- 6 (2)	64 (4)	- 3 (2)
Mn2	135 (4)	30 (1)	187 (5)	0 (2)	43 (4)	5 (2)
011	178 (23)	28 (5)	230 (31)	4 (9)	58 (22)	11 (9)
012	153 (22)	72 (8)	230 (29)	8 (10)	17 (21)	- 9 (12)
013	171 (23)	30 (5)	328 (39)	- 23 (9)	85 (25)	-33 (10)
N1	145 (23)	50 (8)	171 (26)	- 22 (11)	91 (21)	- 9 (13)
021	180 (25)	49 (6)	317 (38)	25 (11)	83 (25)	- 7 (12)
022	205 (25)	40 (5)	225 (29)	- 6 (10)	-14 (23)	-21 (9)
023	223 (23)	30 (6)	170 (23)	4 (8)	35 (19)	-36 (9)
N2	150 (26)	30 (7)	129 (30)	0 (10)	46 (23)	3 (10)
031	272 (26)	30 (6)	299 (31)	11 (9)	170 (24)	29 (10)
032	176 (23)	49 (6)	417 (40)	-31 (10)	203 (26)	- 9 (12)
033	193 (24)	51 (6)	287 (33)	20 (10)	82 (24)	48 (11)
N3	198 (28)	27 (6)	194 (32)	-11 (11)	122 (26)	-38 (10)

041	215 (24)	25 (5)	324 (34)	13 (9)	150 (24)	22 (10)
042	236 (27)	24 (5)	286 (35)	-12 (9)	73 (25)	0 (10)
043	142 (21)	74 (8)	393 (36)	-9 (10)	140 (25)	25 (13)
N4	174 (25)	20 (6)	153 (25)	14 (10)	20 (20)	13 (10)
OW1	189 (19)	32 (5)	254 (24)	0 (11)	74 (18)	-10 (10)
OW2	200 (18)	42 (4)	306 (24)	6 (11)	143 (18)	9 (11)

3.2 Opis i diskusija strukture

Elementarna čelija kristala $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$, sa simetrijom $P2_1$, sadrži dve asimetrijske jedinice. U jednoj asimetrijskoj jedinici sadržano je 20 atoma: dva mangana, četiri nitratne grupe i dva molekula vode.

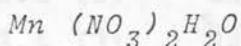
Jedan atom mangana, označen sa Mn1, okružen je sa osam kiseonika (sl. III.4) iz četiri nitratnih grupa: 011, 013 iz prve, 021, 022 iz druge, 032, 033 iz treće i 041, 042 iz četvrte (NO_3) grupe. Dužine veza i valentni uglovi dati su u tabeli (III.8). Pošto se u kompleksima manga- na retko pojavljuje okruženje sa osam kiseonika, koordinaciju ćemo detaljnije razmatrati.

U kompleksima čiji centralni atom je okružen sa 8 liganda, teorijski su moguća 3 pravilna koordinaciona poliedra [50,1]: heksaedar (kocka), atiprizma (Arhimedova antiprizma) i trigonalni dodekaedar. Prema rasporedu atoma kiseonika oko Mn1 atoma, od tri navedena poliedra, najpre bi došla u obzir kocka. Međutim, prema [1], do 1973. god. nije nadjen ni jedan kompleks sa kocom kao koordinacionim poliedrom. Ova pojava, sa gledišta metode hibridizacije, teorijski se može tumačiti kao posledica činjenice da bi veze u ovoj koordinaciji zahtevale $d^4 sp^3 f$ hibridne orbitale mangana, odnosno one bi zahtevale izjednačenje energije nivoa 3d i 4f, što je teško moguće s obzirom da se ovi nivoi kod slobodnih atoma znatno razlikuju. Zato smatramo da ni u našem slučaju koordinaciju ne bi mogli shvatiti kao heksaedarsku. Druge dve koordinacije mogle bi doći u

obzir ali samo kao veoma deformisane. U strukturi $(\text{Ph}_4\text{As})_2\text{Mn}(\text{NO}_3)_4$ (tetraphenil arsonium tetranitrat mangana), [62], takođe je nadjen jon $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ sa istom koordinacionom kao kod nas. Autori koordinaciju opisuju kao dodekaedarsku. U pogledu koordinacije postoje i drugačija shvatnja koja takođe izgledaju prihvatljiva, po našem mišljenju možda čak i više prihvatljiva.

Tabela (III.8)

Dužine veza i uglovi u strukturi



Dužina u koordinacionim poliedrima

Mn1 - 011 = 2.290 (9) [Å]	Mn1 - 032 = 2.356 (10) [Å]
Mn1 - 013 = 2.322 (10)	Mn1 - 033 = 2.340 (10)
Mn1 - 021 = 2.354 (10)	Mn1 - 041 = 2.310 (9)
Mn1 - 022 = 2.383 (10)	Mn1 - 042 = 2.307 (10)
	Mn1-0 = 2.333 (10)
Mn2 - 011 = 2.242 (9)	Mn2 - 041 = 2.220 (9)
Mn2 - 023 = 2.234 (8)	Mn2 - OW1 = 2.135 (11)
Mn2 - 031 = 2.235 (9)	Mn2 - OW2 = 2.144 (12)
	Mn2-0 = 2.202 (10) [Å]

Uglovi u koordinacionim poliedrima

011 - Mn1 - 013 = 55.7 (3) [°]	021 - Mn1 - 022 = 53.6 (3)
011 - Mn1 - 021 = 169.2 (3)	021 - Mn1 - 032 = 78.9 (3)
011 - Mn1 - 022 = 116.6 (4)	021 - Mn1 - 033 = 91.9 (4)
011 - Mn1 - 032 = 102.8 (3)	021 - Mn1 - 041 = 80.3 (2)
011 - Mn1 - 033 = 80.7 (4)	021 - Mn1 - 042 = 108.0 (2)
011 - Mn1 - 041 = 107.8 (3)	022 - Mn1 - 032 = 111.1 (3)
011 - Mn1 - 042 = 82.7 (3)	022 - Mn1 - 033 = 78.1 (5)
013 - Mn1 - 021 = 120.5 (3)	022 - Mn1 - 041 = 102.2 (3)
013 - Mn1 - 022 = 76.4 (4)	022 - Mn1 - 042 = 155.3 (3)

013 - Mn1 - 032 = 156.7 (3)	032 - Mn1 - 033 = 54.4 (4)
013 - Mn1 - 033 = 108.6 (4)	032 - Mn1 - 041 = 116.9 (2)
013 - Mn1 - 041 = 81.2 (3)	032 - Mn1 - 042 = 76.7 (2)
013 - Mn1 - 042 = 106.0 (3)	033 - Mn1 - 041 = 169.8 (4)
	033 - Mn1 - 042 = 122.4 (4)
	041 - Mn1 - 042 = 55.0 (2)
011 - Mn2 - 023 = 76.9 (3)	031 - Mn2 - 041 = 77.6 (3)
011 - Mn2 - 031 = 82.9 (3)	031 - Mn2 - OW1 = 98.2 (4)
011 - Mn2 - 041 = 155.0 (3)	031 - Mn2 - OW2 = 169.1 (4)
011 - Mn2 - OW1 = 110.3 (4)	041 - Mn2 - OW1 = 88.1 (4)
011 - Mn2 - OW2 = 86.6 (4)	041 - Mn2 - OW2 = 111.5 (4)
023 - Mn2 - 031 = 76.5 (3)	OW1 - Mn2 - OW2 = 88.4 (4)
023 - Mn2 - 041 = 83.4 (3)	023 - Mn2 - OW2 = 98.1 (4)
023 - Mn2 - OW1 = 170.7 (4)	
N1 - Mn1 - N2 = 121.2	N2 - Mn1 - N3 = 92.1
N1 - Mn1 - N3 = 113.1	N2 - Mn1 - N4 = 111.8
N1 - Mn1 - N4 = 98.9	N3 - Mn1 - N4 = 121.6

Dužine u nitratnim grupama

N1 - 011 = 1.305 (13) [Å]	N3 - 031 = 1.261 (13) [Å]
N1 - 012 = 1.200 (13)	N3 - 032 = 1.230 (14)
N1 - 013 = 1.268 (14)	N3 - 033 = 1.256 (14)
N2 - 021 = 1.232 (14)	N4 - 041 = 1.297 (14)
N2 - 022 = 1.240 (14)	N4 - 042 = 1.265 (14)
N2 - 023 = 1.259 (14)	N4 - 043 = 1.200 (14)

Uglovi u nitratnim grupama

011 - N1 - 012 = 121.2 (10) [°]	031 - N3 - 032 = 120.3 (10)
011 - N1 - 013 = 113.7 (10)	031 - N3 - 033 = 120.2 (10)
012 - N1 - 013 = 125.0 (10)	032 - N3 - 033 = 119.5 (10)
021 - N2 - 022 = 119.7 (10)	041 - N4 - 042 = 112.7 (10)
021 - N2 - 023 = 120.2 (10)	041 - N4 - 043 = 121.3 (10)
022 - N2 - 023 = 120.1 (10)	042 - N4 - 043 = 126.0 (10)

Verovatne vodonicične veze

Dužine

OW1...022 = 2.971 (15) [Å]

OW1...042 = 2.929 (15)

OW2...013 = 2.941 (15)

OW2...032 = 2.976 (15)

Uglovi

022 - OW1 - 042 = 98.7 (4) [°]

022 - OW1 - Mn2 = 104.4 (4)

042 - OW1 - Mn2 = 128.8 (5)

013 - OW2 - 032 = 98.2 (4)

032 - OW2 - Mn2 = 104.8 (4)

013 - OW2 - Mn2 = 127.7 (5)

Ravni nitratnih grupa

Uglovi izmedju ravni i pravaca O-Mn

R(1) - 013 - Mn1 = -7.2 [°] R(3) - 032 - Mn1 = 4.6 [°]

R(1) - 011 - Mn1 = -7.3 R(3) - 033 - Mn1 = 4.6

R(1) - 011 - Mn2 = 6.7 R(3) - 031 - Mn2 = -9.8

R(2) - 021 - Mn1 = 4.0 R(4) - 042 - Mn1 = -7.5

R(2) - 022 - Mn1 = 4.0 R(4) - 041 - Mn1 = -7.5

R(2) - 023 - Mn2 = -11. R(4) - 041 - Mn2 = 6.0

Odstojanja Mn atoma od ravni nitratnih grupa

R(1) - Mn1 = -0.289 [Å] R(3) - Mn1 = 0.189 [Å]

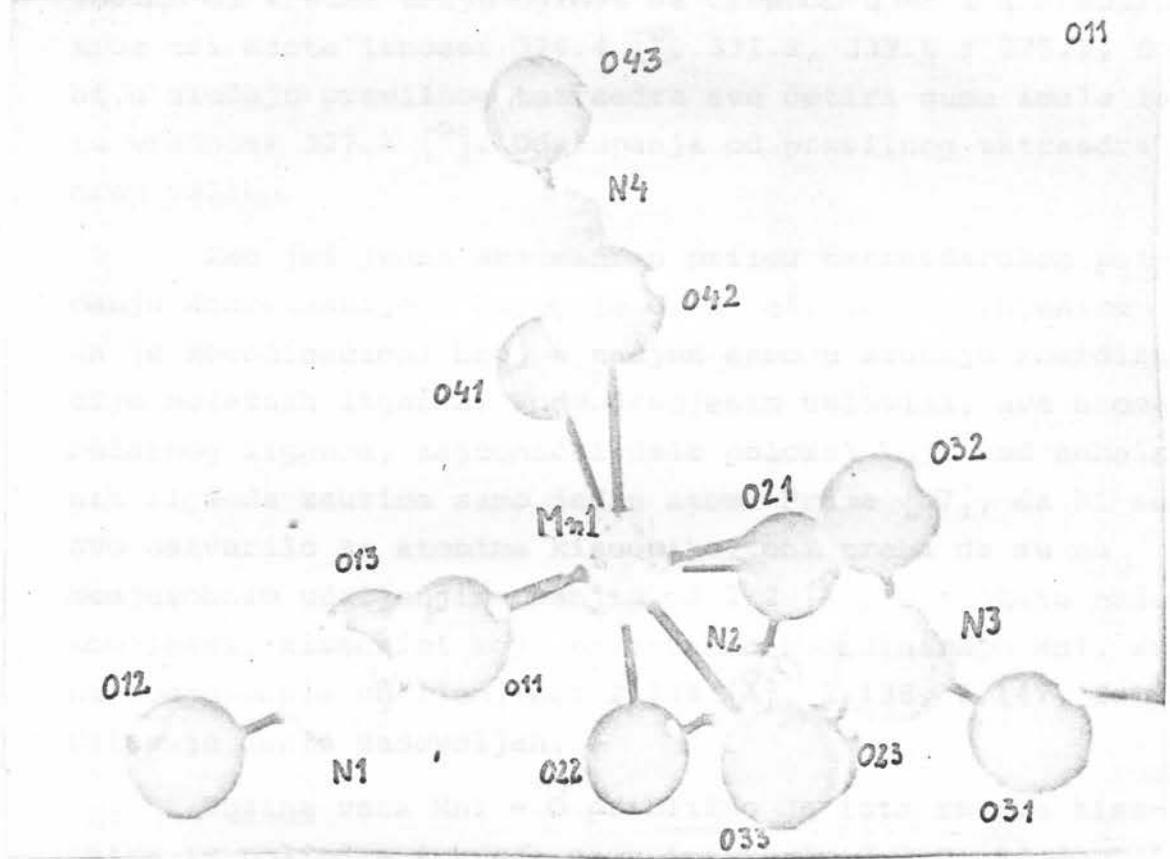
R(1) - Mn2 = 0.261 R(3) - Mn2 = -0.382

R(2) - Mn1 = 0.186 R(4) - Mn1 = -0.303

R(2) - Mn2 = -0.426 R(4) - Mn2 = 0.232

R(1), R(2), R(3), R(4) su najbolje ravni nitratnih grupa sa centralnim atomima N1, N2, N3, N4.

Koordinacija sa osam kiseonika iz četiri nitratnih grupa (četiri bidentatne koordinacije), nadjena je već u više kompleksa: $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ [63], $Ti(NO_3)_4$ [64], i $[Cd(NO_3)_4]^{2-}$ [65]. Rezultati ispitivanja magnetnog momenata, vidljivog i infracrvenog spektra kompleksa koji sadrže jon $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, [66, 67], mogu se tumačiti kao da Co



Slika III.4. MnO_3 gde su svi dini kovalentno povezani i radijus je 1.358 \AA . Uloga razstojanja u MnO_3 je da se uključi u dve moguće tipa struktura i da bude Mn_1 gde su dini kovalentno povezani i radijus je srednji centrašni radijus, 1.72 \AA . I drugi dini kovalentno povezani i radijus je srednji centrašni radijus, 1.91 \AA . Isto što ovak dovoljno blizak radijus ne može da bude moguće da se uključi u dve moguće strukture i da se uključi u dve moguće tipa struktura, jedan radijus nema da

atom ima tetraedarsku koordinaciju. Zato se javila ideja [63] da se nitratni jon $(NO_3)^-$ koji bidentatno koordinira sa da kiseonika, ponaša kao jedan ligand, da u kompleksu zauzima mesto jednog liganda. U tom slučaju središta (NO_3) grupa treba da leže na temenima tetraedra što je sa izvesnim odstupanjima zaista i nadjeno. U slučaju našeg kompleksa $Mn(NO_3)_2H_2O$, na osnovu podataka iz tabele (III.8) lazimo da 4 sume triju uglova sa temenom u Mn 1 i kracima kroz tri azota iznose: 326.4° , 331.2 , 333.6 i 325.5 , dok bi u slučaju pravilnog tetraedra sve četiri sume imale istu vrednost 327.0° . Odstupanja od pravilnog tetraedra nisu velika.

Kao još jedan argument u prilog tetraedarskom poimanju koordinacije o kojoj je ovde reč, ide i činjenica da je koordinacioni broj 8 nadjen samo u slučaju koordinacije helatnih liganda. Pod određenim uslovima, dva atoma helatnog liganda, zajednički dele položaj koji kod nehelatnih liganda zauzima samo jedan atom. Prema [67], da bi se ovo ostvarilo sa atomima kiseonika, oni treba da su na medjusobnim udaljenjima manjim od 2.2 \AA . U slučaju našeg kompleksa, kiseonici koji bidentatno koordiniraju Mn¹⁺, su na medjusobnim udaljenjima: 2.154 \AA , 2.138 , 2.147 , 2.132 . Uslov je dakle zadovoljen.

Dužina veza Mn¹⁺ - O približno je ista za sve kiseonike iz poliedra i kreće se u intervalu $2.290 \text{ \AA}^{\circ}$ do $2.383 \text{ \AA}^{\circ}$. U $(Ph_4As)_2Mn(NO_3)_4$ ove dužine se kreću u intervalu $2.245 \text{ \AA}^{\circ}$ do 2.396 . Analogna rastojanja u $[Co(NO_3)_4]^{2-}$ mogu biti podeljena na dva jasno različita tipa dužine. U dve simetrijski nezavisne (NO_3) grupe koje čine koordinacioni poliedar oko Co atoma, po jedan kiseonik iz svake (NO_3) grupe je bliži centralnom atomu Co, 2.02 \AA° i 2.06 \AA° , a drugi kiseonik iz svake (NO_3) grupe je znatno dalji, 2.41 \AA° , (ali još uvek dovoljno blizak da bi se mogla utvrditi veza sa centralnim atomom). Ove razlike u načinu vezivanja kiseonika za Mn i Co mogu se dovesti u vezu sa veličinama jonskih radiusa. Jonski radius mangana

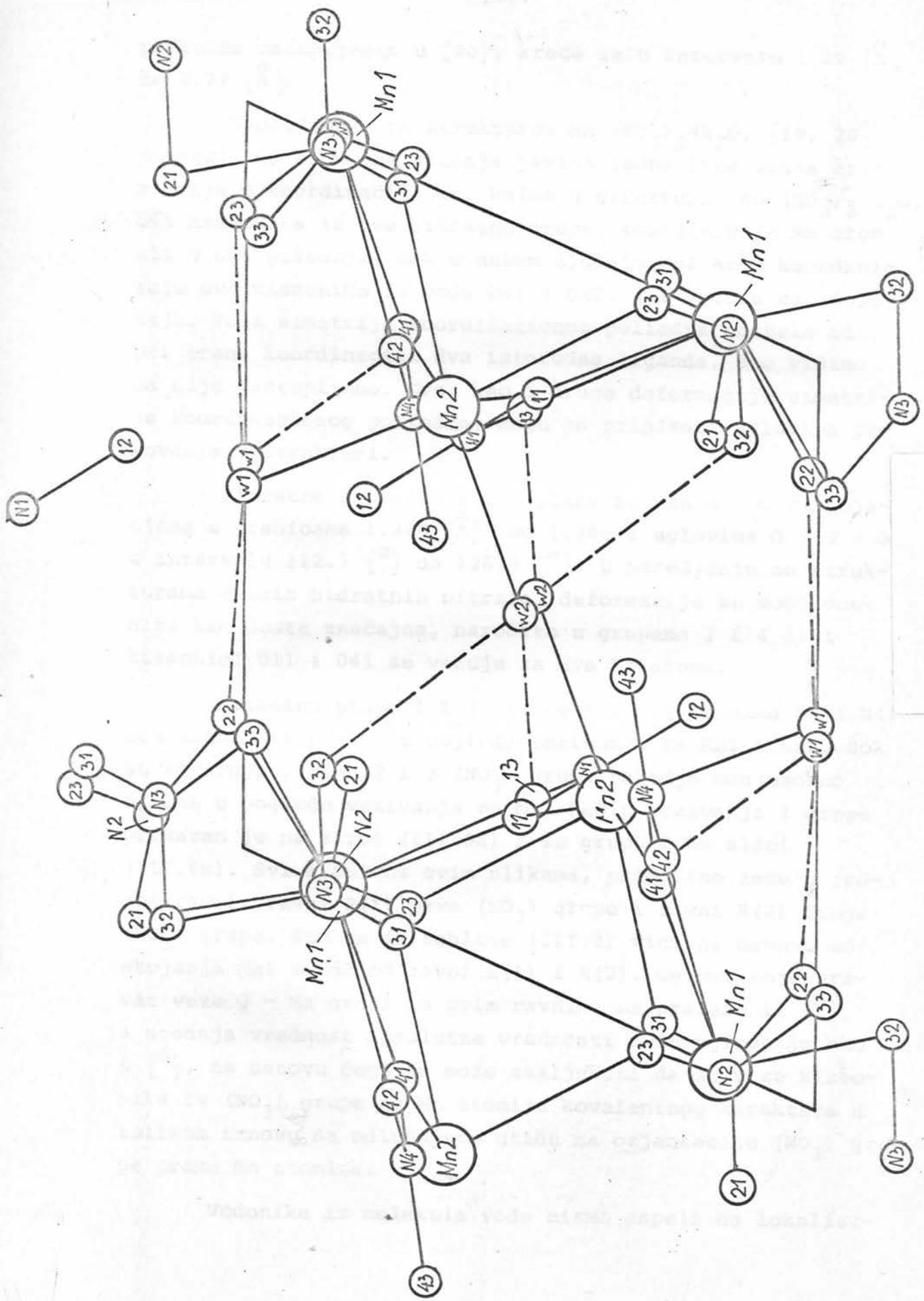
0.83 [Å] [54] je dovoljno velik i moguće vezivanje osam kiseonika na približno jedankom udeljanju, dok je jonski radius kobalta 0.73 [Å], premali za isto takvu raspodelu kiseonika. U oba slučaja, ugao ϕ sa temenom u centralnom atomu i kracima kroz dva atoma kiseonika iz iste (NO_3) grupe koji koordiniraju metal, je veoma približno isti. Za $Mn (NO_3)_2 \cdot H_2O$ ϕ se kreće u intervalu 53.6 [°] do 55.7 [°], dok je kod $[Co (NO_3)_4]^{2-}$ $\phi = 54.0$ [°]. Ni kod ostalih, gore pomenutih kompleksa sa koordinacionim brojem 8, ugao ϕ ne prelazi 56 [°].

Na kraju dodajmo, da pitanje koordinacije ovde ipak nije pouzdano rešeno. Suština pitanja koje se ovde postavlja je sledeća: da li se kovalentni karakter koordinacione veze u ovim kompleksima ostvaruje, prekrivanjem četiri orbitale centralnog atoma sa orbitalom liganda što bi bila tetraedarska koordinacija, ili se to prekrivanje ostvaruje sa osam orbitala centralnog atoma. Pitanje je teorijske prirode i pouzdaniji odgovor se može očekivati samo od metode LKAO.

Drugi atom mangana Mn2 ima oktaedarsku koordinaciju, sa četiri kiseonika iz četiri (NO_3) grupe: 011, 023, 031, 041, i dva iz molekula vode OW1, OW2 (sl. III.5).

U ovom kristalu imamo dakle dve veoma različite koordinacije mangana. Prva ako Mn1, karakteristična je za anhidratni nitrat, dok je druga, oko Mn2, karakteristična za dihidratni nitrat. Prema tome, ovaj kristal predstavlja stehiometrijsku smešu dihidratnog i bezvodnog nitrata, koja se bruto formulom prikazuje kao monohidratni nitrat. Ovo je prvi monohidratni nitrat dvovalentnog metala, čija struktura je odredjena.

Dužine veza Mn2 - O kreću se u intervalu 2.135 [Å] do 2.242, sa srednjom vrednošću 2.202 (10) [Å] koja je bliska sumi jonskih radiusa kiseonika i mangana u oktaedarskoj koordinaciji 2.18 [Å]. Dužine veza mangana u oktaedarskoj koordinaciji sa kiseonikom, u ostalim kompleksima, prema



SLIKA III.5.

podacima sakupljenim u [20], kreće se u intervalu $1.82 \text{ } [\text{\AA}]$ do $2.77 \text{ } [\text{\AA}]$.

Uporedjenje sa strukturom $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, [19, 20] pokazuje da se u oba slučaja javlja jedna ista vrsta simetrije u koordinaciji Mn. Naime u strukturi $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dva kiseonika iz dve nitratne grupe, koordiniraju Mn atom ali u cis položaju, dok u našem slučaju Mn2 atom koordiniraju dva kiseonika iz vode OW1 i OW2, ali opet u cis položaju. Veća simetrija koordinacionog poliedra nastala bi pri trans koordinaciji dva istorodna liganda, što vidimo da nije zastupljeno. Ovo, kao i druge deformacije simetrije koordinacionog poliedra, mogu se pripisati uslovima pakovanja u strukturi.

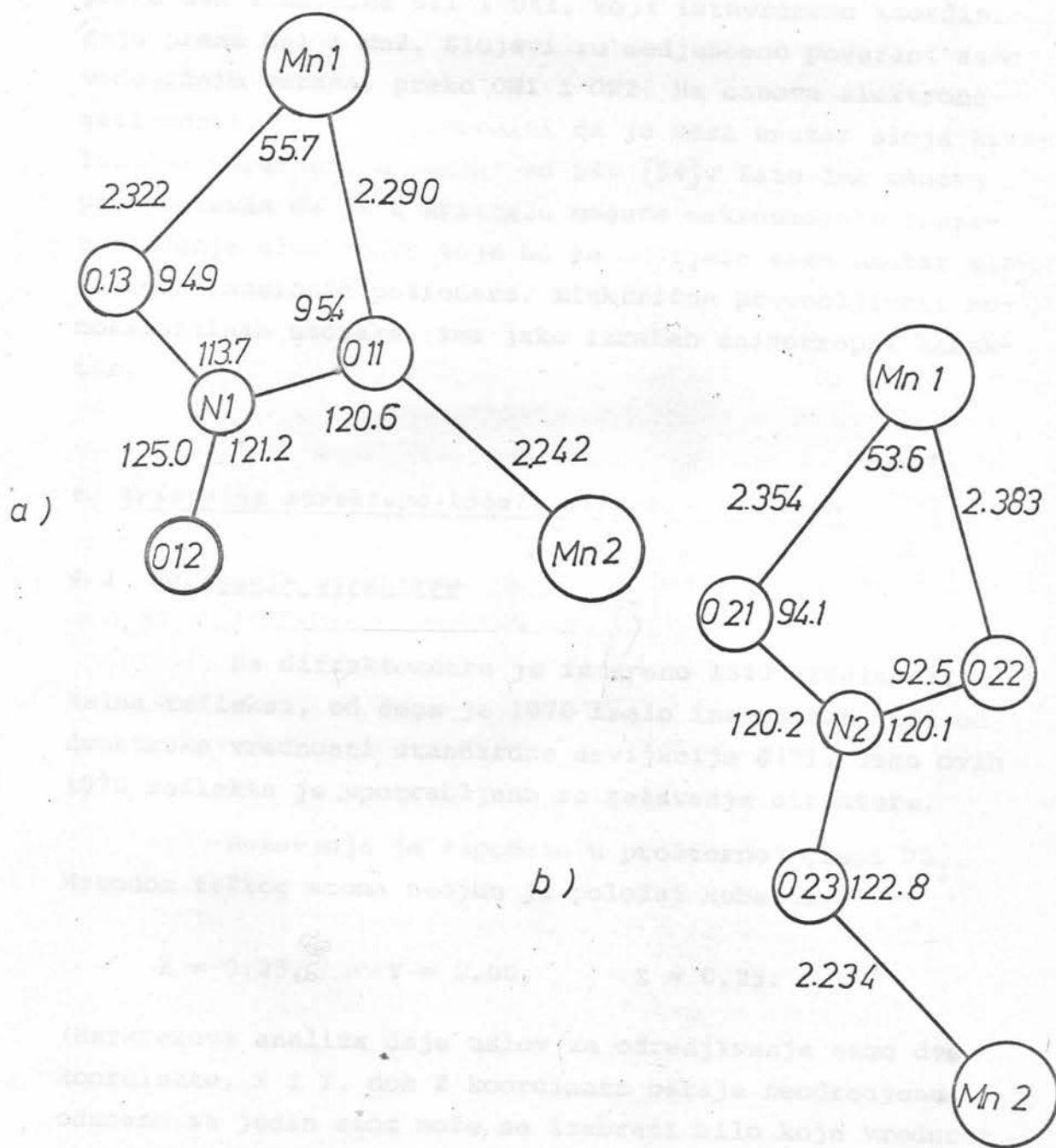
Nitratne grupe su skoro planarne, sa N - O rastojanjima u granicama $1.200 \text{ } [\text{\AA}]$ do $1.305 \text{ } [\text{\AA}]$ i uglovima O - N - O u intervalu $112.7 \text{ } [{}^\circ]$ do $126.0 \text{ } [{}^\circ]$. U poređenju sa strukturama drugih hidratnih nitrata, deformacije se mogu oceniti kao dosta značajne, naročito u grupama 1 i 4 čiji kiseonici O11 i O41 se vezuju za dva Mn atoma.

Nitratne grupe 1 i 4 (sa centralnim atomima N1 i N4) medjusobno su slične u pogledu vezivanja za Mn1 i Mn2, dok su sa druge strane 2 i 3 (NO_3) grupa takodje medjusobno slične u pogledu vezivanja za Mn. Način vezivanja 1 grupe prikazan je na slici (III.6a) a za grupu 2 na slici (III.6b). Svi atomi na ovim slikama, približno leže u jednoj ravni, ravni R(1) prve (NO_3) grupe i ravni R(2) druge (NO_3) grupe, što se iz tablice (III.8) vidi na osnovu odstojanja Mn1 i Mn2 od ravni R(1) i R(2). Uglovi koje pravac veze O - Mn gradi sa ovim ravnima ne prelaze $11 \text{ } [{}^\circ]$, a srednja vrednost apsolutne vrednosti ovih uglova je oko $6 \text{ } [{}^\circ]$, na osnovu čega se može zaključiti da su veze kiseonika iz (NO_3) grupe sa Mn atomima kovalentnog karaktera u tolikom iznosu da odlučujuće utiču na orijentaciju (NO_3) grupe prema Mn atomima.

Vodonike iz molekula vode nismo uspeli da lokalizu-

jemo. Ipak, sa velikom verovatnoćom se može pretpostaviti da je kiseonik OW1 vodoničnim vezama vezan za atome 022 i 042, a OW2 vodoničnim vezama za 013 i 032. Ravni vodoničnih veza sa pravcima, OW1 - Mn2, i OW2 - Mn2 čine uglove 44.2 [°] i 45.3 [°], a pravci OW - Mn2 su bisektrišnoj ravni uglova O - OW - O.

Po klasifikaciji molekula vode u kristalnim hidra-



Slika III.6.

tima [68, 69] veoma dobro su zadovoljeni uslovi za klasu 1' tipa J. U ovoj klasi kiseonik iz vode OW ostvaruje vezu sa dvovalentnim jonom metala preko para elektrona iz jedne od 4 sp^3 hibridnih orbitala.

Koordinacioni poliedri povezani su (sl.III.6) preko zajedničkih nitratnih grupa u slojeve paralelne ravni (100). Postoji i direktna veza koordinacionih poliedara preko dva kiseonika O11 i O41, koji istovremeno koordiniraju prema Mn1 i Mn2. Slojevi su međusobno povezani samo vodoničnim vezama, preko OW1 i OW2. Na osnovu elektronegativnosti, može se proceniti da je veza unutar sloja kovalentnog karaktera u iznosu od 54% [54]. Zato ima osnova pretpostavka da je u kristalu moguće makroskopsko transportovanje elektrona, koje bi se odvijalo samo unutar sloja koordinacionih poliedara. Električna provodljivost monokristalnih uzoraka, ima jako izražen anizotropni karakter.

4. Kristalna struktura kobalt nitrata dihidrata

4.1 Rešavanje strukture

Na difraktometru je izmereno 1540 trodimenzionalna refleksa, od čega je 1070 imalo intenzitet veći od dvostruke vrednosti standardne devijacije $\delta(I)$. Samo ovih 1070 refleksa je upotrebljeno za rešavanje strukture.

Rešavanje je započelo u prostornoj grupi $P2_1$. Metodom teškog atoma nadjen je položaj kobalta:

$$X = 0.25, \quad Y = 0.00, \quad Z = 0.25.$$

(Harkrerova analiza daje uslov za određivanje samo dve koordinate, X i Y, dok Z koordinata ostaje neodređena, odnosno za jedan atom može se izabrati bilo koje vrednost za Z. Mi smo za atom kobalta izabrali Z = 0.25.) R - fak-

tor na osnovu samo kobaltovog atoma iznosio je $R = 0.475$.

Iz nekoliko Fourierovih sinteza nadjeni su svi ostali atomi strukture osim vodonika. Posle ovoga, sa tri ciklusa utačnjavanja R - faktor je pao na vrednost $R = 0.077$, dok je utačnjavanje sa anizotropnim temperaturskim faktorima i anomalnom disperzijom za kobalt dalo $R = 0.049$. Tokom utačnjavanja, temperaturski faktor za azot N_1 iz jedne nitratne grupe, stalno se smanjivao i u poslednjim ciklusima postao je negativan. Negativna vrednost temperaturnog faktora nema fizičkog smisla, te smo počeli da tragamo za uzrokom ove pojave. Pretpostavljali smo da bi uzrok ovom mogao biti u eksperimentalnim greškama merenja intenziteta refleksa. Zato smo iz računa izbacili reflekse za koje smo smatrali da su mereni sa velikom greškom. Takvih refleksa smo odabrali oko 40. Ovo međutim ništa nije pomoglo. Tada smo pomislili da je negativan temperaturski faktor uzrokovani izborom niže simetrije od one koju kristal stvarno ima. Više simetriju, koja je dolazila u obzir ima prostorna grupa $P2_1/n$. Osim zakona pogašenja: OKO, $K = 2n + 1$, koji važi za grupu $P2_1$, za grupu $P2_1/n$ važi još i sledeći zakon pogašenja: HOL, $H + L = 2n + 1$. Pregledom liste sa refleksima utvrdili smo da su ovi zakoni zadovoljeni sa izuzetkom 6 slabih refleksa. Prema tome naš kristal zaista pripada grupi $P2_1/n$. Ranije to nismo primetili jer ova prostorna grupa i njeni zakoni pogašenja nisu uneseni u Internacionale tablice [41].

Da bismo iskoristili rezultate do kojih smo došli u prethodnoj prostornoj grupi izvršili smo transformaciju koordinata. Pri tome smo morali imati u vidu sledeće: U $P2_1$ grupi svi atomi su bili u opštim položajima. Za opšti položaj ove grupe je $Z = 2$. Za $P2_1/n$, opšti položaj sadrži četiri simetrijski zavisna položaja, tj. $Z = 4$, a pošto u našoj elementarnoj ćeliji imamo svega 2 kobaltova atoma, sledi da se atomi kobalta nalaze u jednom od tri specijalna položaja ove grupe, sa dva simetrijski zavisna položaja. Analizom smo utvrdili da je to specijalni položaj: $(0 \ 0 \ 0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Iz ovog sledi da se

koordinate ostalih atoma transformišu po formulama:

$$X = X' - 0.25, \quad Y = Y', \quad Z = Z' - 0.25$$

gde su X' , Y' , Z' koordinate atoma u grupi P_{2_1} , a X , Y , Z su koordinate istih atoma u grupi P_{2_1}/n . Dok smo u P_{2_1} imali dve simetrijski nezavisne grupe (NO_3) i (H_2O) dотле u grupi P_{2_1}/n imamo po jednu simetrijski nezavisnu grupu (NO_3) i (H_2O) .

Refleksi koji su ranije izbačeni iz računa (40 refleksa) vraćeni su i na novim koordinatama u novoj prostornoj grupi, primenjeno je tri ciklusa metode najmanjih kvadrata. Za R faktor dobijeno je $R = 0.050$ a svi temperaturni faktori su poprimili normalne (pozitivne), fizički prihvatljive vrednosti.

Frakcione koordinate (X/a) , (Y/b) , (Z/c) svih lokalizovanih atoma date su u tabeli (III.9), a anizotropni temperaturski parametri su dati u tabeli (III.10).

Tabela (III.9)

Koordinate atoma ($\times 10^4$)

Atom	(X/a)	(5)	(Y/b)	(6)	(Z/c)	(5)
Co	0	(0)	0	(0)	0	(0)
O1	1088	(5)	2327	(3)	447	(4)
O2	2790	(5)	4199	(3)	2277	(4)
O3	1254	(5)	2939	(4)	2384	(5)
N	*1702	(5)	2939	(4)	2384	(5)
OW	2456	(4)	-149	(3)	-2356	(4)

Tablica (III.10)

$$T = \exp \left[- (H^2 \cdot B_{11} + K^2 \cdot B_{22} + L^2 \cdot B_{33} + 2HK \cdot B_{12} + 2HL \cdot B_{13} + 2KL \cdot B_{23}) \right]$$

Atom	B ₁₁ (σ)	B ₂₂ (σ)	B ₃₃ (σ)	B ₁₂ (σ)	B ₁₃ (σ)	B ₂₃ (σ)
Co	108(2)	36(1)	70(1)	-2(1)	- 2(1)	2(1)
O1	189(9)	44(3)	87(7)	29(5)	29(5)	16(4)
O2	149(8)	43(3)	101(7)	-34(4)	-20(6)	5(4)
O3	228(10)	64(4)	88(7)	-40(5)	18(7)	7(4)
N	98(7)	40(4)	69(8)	0(5)	- 1(6)	-3(5)
OW	120(6)	60(4)	99(6)	2(4)	21(5)	8(4)

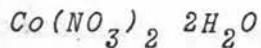
Svaki parametar odredjen je, u proseku, sa 20 refleksa. Mereni Fo i računati Fc strukturni faktori prikazani su u tabeli (D.III.3).

4.2 Opis i diskusija strukture

U kristalu Co (NO₃)₂ 2H₂O, koji pripada prostornoj grupi P2₁/n, sadržano je šest simetrijski nezavisna atoma: jedan atom kobalta u specijalnom položaju i po jedna (NO₃) grupa i molekul vode (H₂O) čiji atomi su u opštim položajima. Razmeštaj atoma u kristalu prikazan je na slici (III.7). Dužine veza i uglovi su dati u tabeli (III.11).

Tabela (III.11)

Dužine veza i uglovi u strukturi



Koordinacioni poliedar

Dužine

$$\text{Co} - \text{O}1 = 2.124 (3) [\text{\AA}]$$

Uglovi

$$\text{O}1 - \text{Co} - \text{O}2' = 92.3 (1) [{}^\circ]$$

Co - O_{2'} = 2.119 (3) O₁ - Co - O_W = 95.1 (1)
Co - O_W = 2.051 (2) O_{2'} - Co - O_W = 91.0 (1)
(Co - O)_{sr} = 2.098 (3)

Nitratna grupa

<u>Dužine</u>	<u>Uglovi</u>
N - O ₁ = 1.268 (4)	O ₁ - N - O ₂ = 116.3 (3)
N - O ₂ = 1.272 (4)	O ₁ - N - O ₃ = 121.7 (3)
N - O ₃ = 1.228 (4)	O ₂ - N - O ₃ = 121.9 (3)
	N - O ₁ - Co = 125.1 (3)
	N - O ₂ - Co' = 123.4 (3)

Moguće vodonične veze

<u>Dužine</u>	<u>Uglovi</u>
O _{W'} - O _{1'} = 2.965 (4)	O _{1'} - O _{W'} - O _{3'} = 102.3 (1)
O _{W'} - O _{3'} = 2.969 (4)	Co - O _{W'} - O _{1'} = 132.9 (3)
	Co - O _{W'} - O _{3'} = 102.9 (3)

Ravan R nitratne grupe (O₁, O₂, O₃, N)

Odstojanja Co atoma od ravni R

$$R - Co = 0.492 \text{ [Å]}, \quad R - Co' = 0.723 \text{ [Å]}$$

Ugao ravni R i pravaca O - Co

$$R - O₁ - Co = 13.3 [\text{°}], \quad R - O₂ - Co' = 20.0 [\text{°}]$$

Koordinate posebno označenih atoma

O_{1'}: X - 0.5, 0.5 - Y, Z + 0.5; O_{2'}: X - 0.5, 0.5 - Y,
Z - 0.5,

03': - X, - Y, 1 - Z ; OW': - X, - Y, - Z

Co' : X + 0.5, Y + 0.5, Z + 0.5

Kristal ima centre simetrije u tačkama (0, 0, 0) i (1/2, 1/2, 1/2) gde su smešteni atomi kobalta. Svaki Co atom okružen je sa šest kiseonika, od čega četiri pripadaju nitratnim grupama: O1, O1'', O2', O2'' i dva molekula vode OW i OW''. Koordinacioni poliedar je malo deformisani oktaedar, spljošten u pravcu ose na kojoj leže atomi OW i OW''. Dužina veze kobalta i kiseonika iz vode Co - OW = 2.051 [Å] je kraća od sume jonskih radiusa koja iznosi 2.13 [Å], dok su dužine veze kobalta sa ostalim kiseonicima bliske sumi jonskih radiusa. U strukturi $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gde je koordinacija takodje oktaedarska, srednja dužina veze je $(\text{Co} - \text{O})_{sr} = 2.065 [\text{\AA}]$, u $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ srednja dužina veze je $(\text{Co} - \text{O})_{sr} = 2.077 [\text{\AA}]$, dok je u $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ srednja dužina veze $(\text{Co} - \text{O})_{sr} = 2.098 [\text{\AA}]$. Neznatan porast srednje dužine veze je posledica činjenice da su dužine veza centralnog atoma sa kiseonicima iz (NO_3) grupe duže od veze centralnog atoma sa kiseonikom iz molekula vode, što se može zapaziti kod hidratnih nitrata svih dvovalentnih metala. Dužina veze $(\text{Co} - \text{O})$, u ostalim kompleksima sa oktaedarskom koordinacijom kiseonikom kreće se u granicama 1.95 [Å] - 2.20 [Å], kao što se to vidi iz tabele (III.12).

Na osnovu Jahn - Tellerove teoreme [2,30] u kompleksima čiji centralni atom ima degenerisane elektronske nivoje, stvara se takvo ligandno okruženje koje, svojim ligandnim poljem, ukida degeneraciju elektronskih nivoa centralnog atoma. Efekt ove teoreme treba da se pojavi u oktaedarskim kompleksima, kobalta i bakra. U kompleksima bakra ovaj efekat je veoma izrazit, a utvrđen je i u nitratima bakra, kao što je opisano u literaturnom pregledu za $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$. U kompleksima kobalta ovaj efekat, eksperimentalno skoro da nije ni utvrđen. Deformacije

Tabela (III.12)

Kompleks	Dužina (Co - O) Å	Referenca
Co (NO ₃) ₂ 6H ₂ O	2.058 - 2.078	[15,16]
Co (NO ₃) ₂ 4H ₂ O	2.060 - 2.097	[21]
Co (NO ₃) ₂ 2H ₂ O	2.051 - 2.124	ovaj rad
Co (SO ₄) 6H ₂ O	2.050 - 2.140	[70]
Co (SO ₄) H ₂ O	2.00 - 2.16	[71]
Co (BO ₃) ₂	2.060 - 2.160	[72]
Co P ₂ O ₇	2.062 - 2.139	[73]
Co UO ₄	1.95 - 2.20	[74]
Co (SiF ₆) 6H ₂ O	2.079	[75]

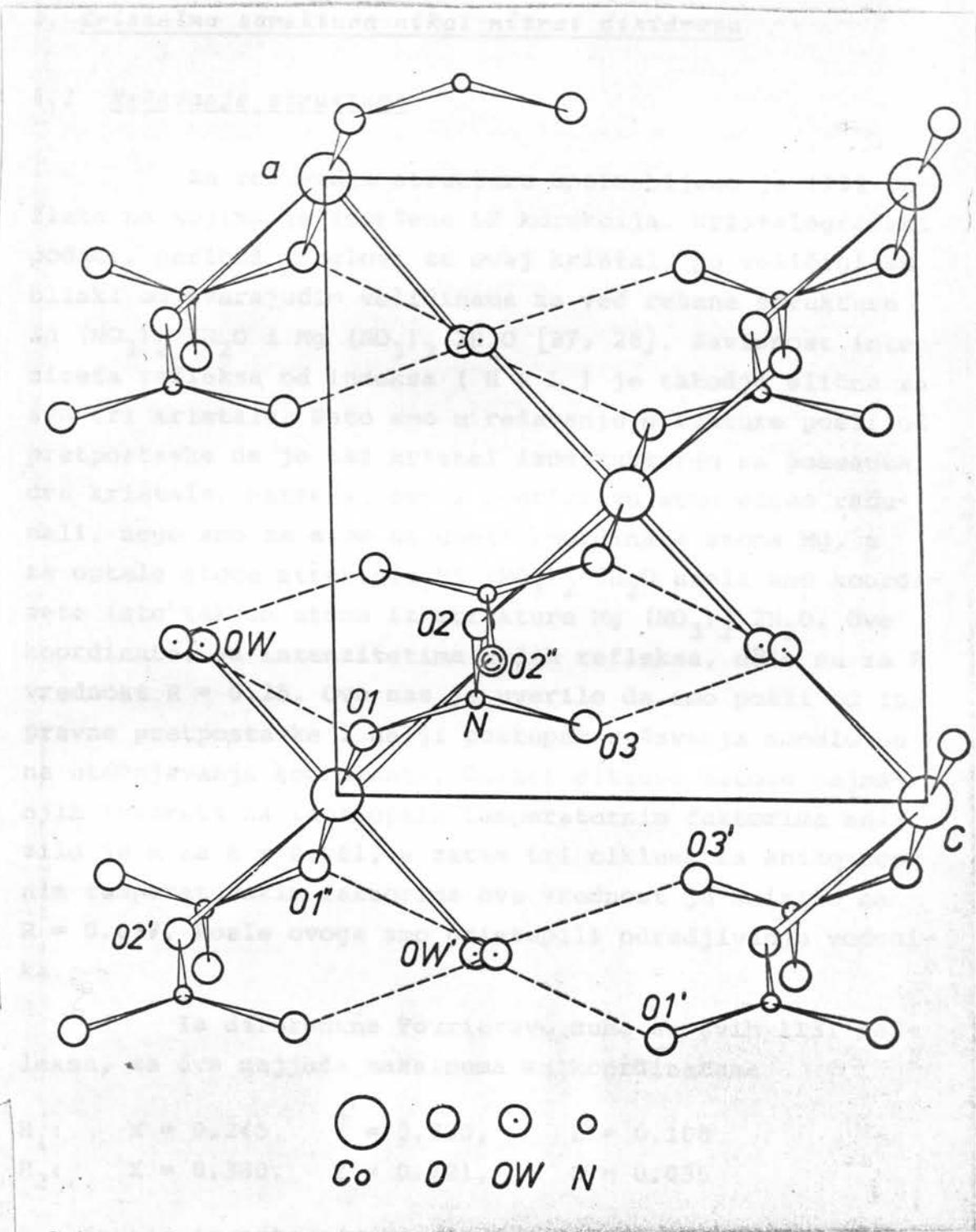
oktaedra, kao i raspon dužine veza kod svih kompleksa kobalta mogu se pripisati naprezanjima koja se javljaju usled pakovanja u kristalu, a ne kao John - Tellerov efekat. Različito ponašanje bakra i kobalta, objašnjava se različitim tipom elektronske degenracije u ovim atomima. U jonusu bakra u oktaedarskoj koordinaciji, nezavisno od jačine ligandnog polja, osnovno stanje je degenerisano jer (e_g^*) nivo nije popunjeno, dok je degenracija kobalta u slabom ligandnom polju, posledica ne popunjeno (t_{2g}) nivoa [2]. Intenzitet Jahn - Teller-ovog efekta mnogo je jači pri ne popunjeno (e_g^{*}) nivoa, što znači da Jahn - Tellerov efekat u ovom slučaju treba da je intenzivan kao i u kompleksima bakra. Do sada u kompleksima kobalta [30], nigde nije pouzdano utvrđen izrazit Jahn - Tellerov efekat, što može biti posredan dokaz da ni u jednom ispitanim kompleksu kobalta nije bilo ligandnog polja koje se može svrstati u klasu jakih ligandnih polja. To znači da i u Co (NO₃)₂ 2 H₂O ligandno polje pripada klasi slabih ligandnih polja.

Nitratna grupa je planarna, sa najvećim odstupanjem od najbolje ravni R, za atom azota R - N = 0.003 [Å]

i trigonalna sa uglovima $O - N - O$ u intervalu $116.3 [^{\circ}]$ do $121.9 [^{\circ}]$. Nešto duže veze $N - O_1$ i $N - O_2$ su posledica vezivanja atoma O_1 i O_2 za centralni atom. Pravci veza $O_1 - Co$ i $O_2 - Co'$ grade sa ravni (NO_3) grupe R, prilično velike uglove od $13.3 [^{\circ}]$ i $20.0 [^{\circ}]$. S obzirom da su uglovi $N - O_1 - Co = 125.1 [^{\circ}]$ i $N - O_2 - Co = 123.4 [^{\circ}]$ bliski uglu od $120 [^{\circ}]$, ipak se može smatrati da kiseoniči i (NO_3) grupa vezu sa Co atomom ostvaruju preko elektronskog para u sp^2 orbitali.

Vodonike koji pripadaju molekulama vode nismo uspeli da lokalizujemo. Moguće i s obzirom na geometriju strukture verovatne nam se čine vodonične veze kiseonika OW sa (NO_3) grupama preko atoma O_1 i O_3 . Ove veze su prikazane na slici isprekidanim linijama, a u tabeli (III.11), su date dužine i uglovi.

Koordinacioni poliedri, preko zajedničkih nitratnih grupa, dvodimenzionalno su povezani u sloj paralelan sa ravni $(10\bar{1})$. Veza unutar sloja, preko kiseonika O_1 i O_2 sa Co ima kovalentni karakter, čija zastupljenost na osnovu elektronegativnosti [54] iznosi 63%. Slojevi su medjusobno povezani samo vodoničnim vezama.



Slika III.7.

5. Kristalna struktura nikal nitrat dihidrata

5.1 Rešavanje strukture

Za rešavanje strukture upotrebljeno je 1131 refleks na kojima je izvršena LP korekcija. Kristalografski podaci, periodi i uglovi za ovaj kristal, po veličini su bliski odgovarajućim veličinama za već rešene strukture $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27, 28]. Zavisnost intenziteta refleksa od indeksa ($H K L$) je takođe slična za sva tri kristala. Zato smo u rešavanju strukture pošli od pretpostavke da je naš kristal izostrukturiran sa pomenuta dva kristala. Pattersonovu i Fourierovu sumu nismo računali, nego smo za atom Ni uzeli koordinate atoma Mg, a za ostale atome strukture $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uzeli smo koordinate isto takvih atoma iz strukture $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ove koordinate, sa intenzitetima naših refleksa, dâle su za R vrednost $R = 0.25$. Ovo nas je uverilo da smo pošli od ispravne pretpostavke i dalji postupak rešavanja svodio se na utâčnjavanje koordinata. Četiri ciklusa metode najmanjih kvadrata sa izotropnim temperaturnim faktorima snizilo je R na $R = 0.061$, a zatim tri ciklusa sa anizotropnim temperaturskim faktorima ovu vrednost je snizilo na $R = 0.037$. Posle ovoga smo pristupili određivanju vodonika.

Iz diferentne Fourierove sume sa svih 1131 refleksa, za dva najjača maksimuma sa koordinatama

$$H_1: \quad X = 0.245, \quad Y = 0.820, \quad Z = 0.100$$

$$H_2: \quad X = 0.380, \quad Y = 0.721, \quad Z = 0.035$$

R - faktor je pao na vrednost $R = 0.034$. Odstojanja ova-ko nadjenih vodonika H_1 i H_2 od kiseonika OW koji pripada molekulu vode su iznosila: $OW - H_1 = 0.82$ (4) [\AA], $OW - H_2 = 0.86$ (5) [\AA], a ugao $H_1 - OW - H_2 = 84.$ (6) [$^\circ$].

Geometrija ovako lokalizovanih vodonika ne zadovoljava. Najpouzdaniji metod za lokalizaciju vodonika u kristalnoj strukturi koja sadrži težak atom, je neutronska difrakcija. Ovom metodom položaj vodonika lokalizovan je do sada u nekoliko stotina struktura sa teškim atomom [34]. Najkraće do sada nadjeno rastojanje OW - H = 0.87 [Å] je veće od našeg rastojanja OW - H1 čak i sa dodavanjem jednostrukve vrednosti standardne devijacije: (OW - H1) + 1 σ = = 0.82 + 0.04 = 0.86 [Å]. Najmanji ugao H - OW - H nadjen neutronskom difrakcijom je za 18 [$^{\circ}$], veći od našeg ugla, što još manje zadovoljava. Zato smatramo da položaj vodonika u našoj strukturi nije pouzdano određen i koordinate atoma H1 i H2 nećemo unositi u tabelu koordinata pouzdano lokalizovanih atoma.

Frakcione koordinate (X/a), (Y/b), (Z/c) sa standardnim devijacijama σ , svih pouzdano lokalizovanih atoma date su u tabeli (III.13), dok su anizotropni temperaturni parametri sa standardnim devijacijama, za iste atome dati u tabeli (III.14). Računati Fc i mereni Fo strukturni faktori dati su u tabeli (D.III.4).

Tabela (III.13)

Koordinate atoma ($\times 10^4$)

Atom	(X/a)	(σ)	(Y/b)	(σ)	(Z/c)	(σ)
Ni	0.	(0)	0	(0)	5000	(0)
01	487	(3)	3664	(3)	2285	(2)
02	4235	(3)	4146	(4)	2422	(2)
03	2523	(3)	2181	(3)	4220	(3)
N	2441	(3)	3351	(3)	2954	(2)
OW	2433	(3)	-2477	(3)	5118	(2)

Tabela (III.14)

$$T = \exp \left[- (H^2 \cdot B_{11} + K^2 \cdot B_{22} + L^2 \cdot B_{33} + HKB_{12} + HLB_{13} + KLB_{23}) \right]$$

$$Anizotropni temperaturni parametri (X10^4)$$

Atom	B11(σ)	B22(σ)	B33(σ)	B12(σ)	B13(σ)	B23 (σ)
Ni	58(1)	6(1)	-7(1)	60(1)	-3(1)	18(1)
O1	83(3)	-14(6)	-26(4)	140(4)	50 (4)	32(1)
O2	95(4)	-60(8)	16(5)	169(5)	78(5)	55(2)
O3	103(3)	-28(6)	-28(4)	107(4)	57(4)	31(1)
N	91(4)	-15(6)	-10(4)	72(3)	7(4)	29(2)
OW	90(3)	43(6)	-18(4)	101(3)	-6(4)	43(2)

5.2 Opis i diskusija strukture

Kristal pripada centrosimetričnoj prostornoj grupi $P\bar{2}_1/c$. U centre simetrije, koji prema Internacionnim tablicama [41] nose oznaku 2c, smešteni su atomi nikla Ni. Svaki atom Ni nalazi se u središtu deformisanog oktaedra, čija temena čine kiseonici O1', O1'', O3, O3' iz četiri nitratne grupe slika (III.8) i dva kiseonika OW i OW' iz molekula vode koji u oktaedru zauzimaju trans položaje. Dužine veza i uglovi u koordinacionom poliedru dati su u tabeli (III.15).

U kristalu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, [14] koji pripada centrosimetričnoj grupi $P\bar{1}$, atom Ni zauzima opšti položaj i ima oktaedarsku koordinaciju, sa srednjom vrednošću dužine veza 2.063 (11) [\AA]. U tetrahidratnom nitratu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [17], sa centrosimetričnom elementarnom celijom $P\bar{2}_1/n$, atom Ni takođe zauzima opšti položaj, sa srednjom dužinom veza u oktaedru 2.066 [\AA], dok je u strukturi $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ srednja dužina veze 2.064 (2) [\AA].

Tabela (III. 15)

Dužine veza i uglovi u strukturi $(Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O)$

Koordinacioni poliedar

<u>Dužine</u>	<u>Uglovi</u>
$Ni - O1' = 2.104 \text{ (2)} [\text{\AA}]$	$O1' - Ni - O3 = 91.37 \text{ (7)} [^\circ]$
$Ni - O3 = 2.060 \text{ (2)}$	$O1' - Ni - OW = 81.74 \text{ (7)}$
$Ni - OW = 2.028 \text{ (2)}$	$O3 - Ni - OW = 88.59 \text{ (7)}$
$(Ni - O)_{sr} = 2.064 \text{ (2)}$	

Nitratna grupa

<u>Dužine</u>	<u>Uglovi</u>
$N - O1 = 1.266 \text{ (2)}$	$O1 - N - O2 = 121.9 \text{ (2)}$
$N - O2 = 1.228 \text{ (3)}$	$O1 - N - O3 = 118.4 \text{ (2)}$
$N - O3 = 1.276 \text{ (2)}$	$O2 - N - O3 = 119.7 \text{ (2)}$
	$N - O1 - Ni' = 124.8 \text{ (4)}$
	$N - O3 - Ni = 126.3 \text{ (4)}$

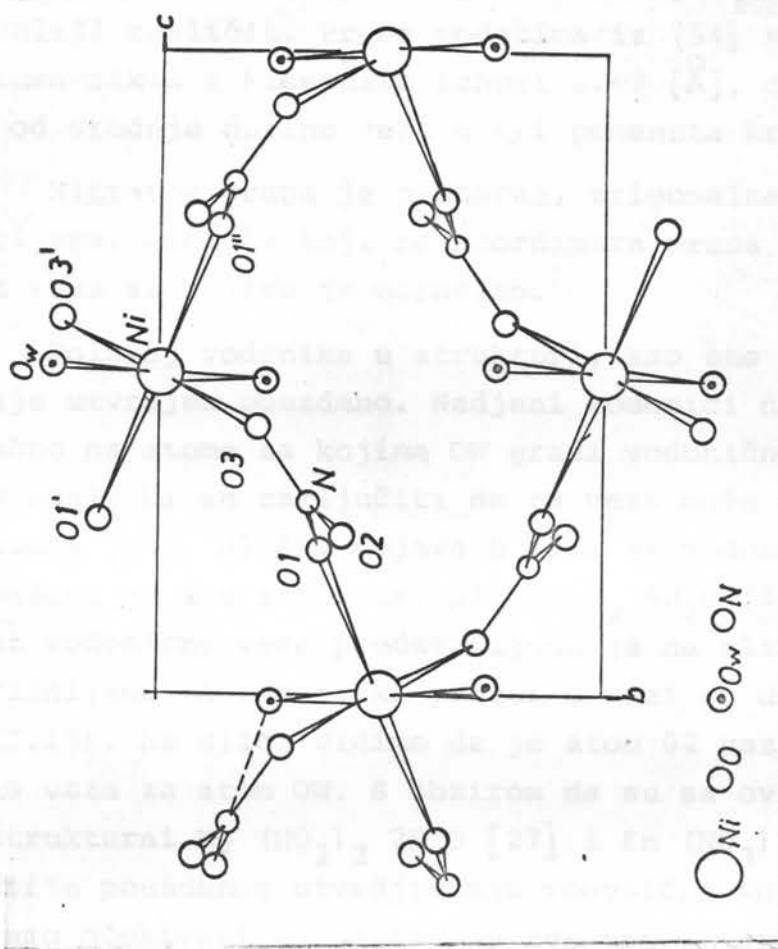
Moguće vodonične veze

<u>Dužine</u>	<u>Uglovi</u>
$OW - O2' = 2.978 \text{ (3)}$	$O2' - OW - O2'' = 100.9 \text{ (1)}$
$OW - O2'' = 3.062 \text{ (3)}$	$O2' - OW - Ni = 135.3 \text{ (2)}$
	$O2'' - OW - Ni = 100.4 \text{ (1)}$

Koordinate apostrofima označenih atoma:

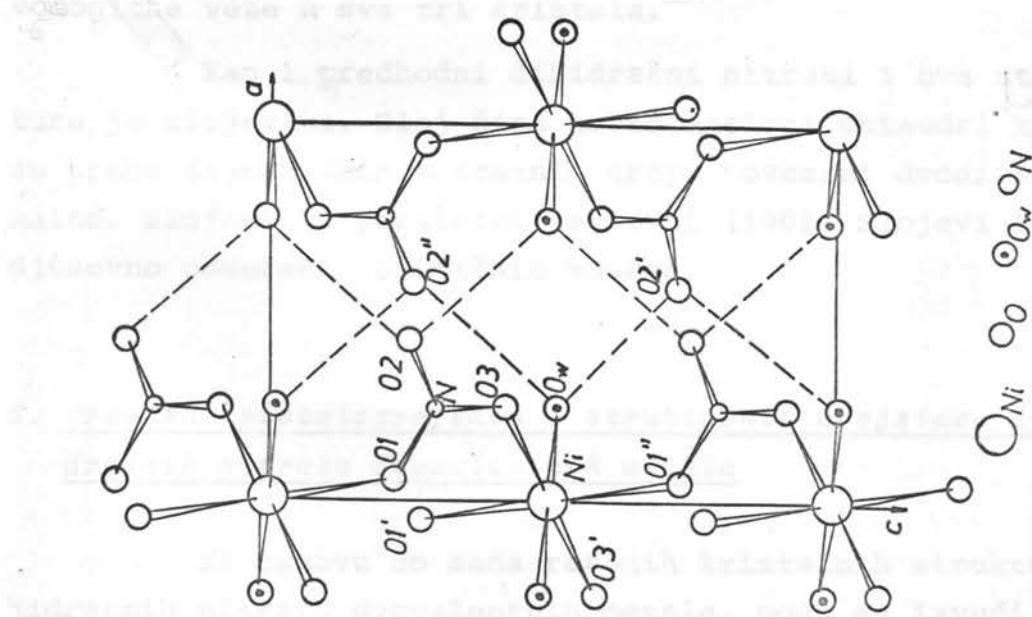
$O1': - X, 0.5 + Y, 0.5 - Z; \quad Ni': X, 0.5 - Y, Z - 0.5$
 $O2': 1 - X, - Y, 1 - Z \quad O2'': 1-X, Y-0.5, 0.5 - Z$

Vidimo da je srednja dužina veze centralnog ato-



b)

Slika III.8.



a)

ma Ni sa kiseonicima u sva tri kristala veoma bliska, dok je simetrija kristala, i položaj centralnog atoma u elementarnoj čeliji različit. Prema podacima iz [54] suma jonskih radiusa nikla i kiseonika iznosi 2.09 \AA , dakle nešto je veća od srednje dužine veza u tri pomenuta kristala.

Nitratna grupa je planarna, trigonalna sa malim deformacijama. Atom O2 koji ne koordinira prema Ni ima najkraću vezu sa N, što je normalno.

Položaj vodonika u strukturi, kao što je već rečeno, nije utvrđen pouzdano. Nadjeni vodonici ne ukazuju jednoznačno na atome sa kojima OW gradi vodoničnu vezu. Naprotiv moglo bi se zaključiti da ta veza može da bude i bifurkaciona [34]. Slična pojava u vezi sa vodoničnim vezama zapažena je i u strukturi $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [14]. Jedna mogućnost vodonične veze predstavljena je na slici isprekidanim linijama, a numerički podaci o vezi su dati u tabeli (III.15). Na slici vidimo da je atom O2 vezan sa dve vodonične veze za atom OW. S obzirom da su sa ovim kristalom izostrukturni $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [27] i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [28], u cilju pouzdanog utvrđivanja vodonične veze, za koju možemo očekivati da je ista u sva tri kristala, možda bi bilo interesantno primeniti metod neutronske difrakcije, na bilo koji od njih, što bi dalo odgovor na pitanje vodonične veze u sva tri kristala.

Kao i predhodni dihidratni nitrati i ova struktura je slojevita. Sloj čine koordinacioni oktaedri koji su preko zajedničkih nitratnih grupa povezani dvodimenzijsno. Slojevi su paralelni sa ravni (100). Slojevi su međusobno povezani vodoničnim vezama.

6. Pregled kristalografskih i strukturnih svojstava dihidratnih nitrata dvovalentnih metala

Na osnovu do sada rešenih kristalnih struktura hidratnih nitrata dvovalentnih metala, mogu se izvući sle-

deći zaključci. Kristali heksahidratnih nitrata dvovalentnih metala sastavljeni su od hidratiziranih kompleksnih jona $[Me(OH_2)_6]^{2+}$ i anjonih grupa $(NO_3)^-$. Katjoni i anjoni, osim elektrostatskim silama povezani su i vodoničnim vezama. Kristali tetrahidratnih nitrata sastavljeni su od neutralnih kompleksa $[Me(OH_2)_4(NO_3)_2]$, koji su medjusobno povezani vodoničnim vezama. Minimalna promena, koja se na heksahidratnom nitratu mora izvršiti, da bi se iz njega dobio kristal tetrahidratnog nitrata, sastoji se u tome da iz koordinacionog poliedra $[Me(OH_2)_6]^{2+}$ izlaze dva molekula vode i na njihovo mesto, izmedju poliedarskog prostora u koordinacionu sferu ulaze joni $(NO_3)^-$, formirajući na taj način neutralne komplekse $[Me(OH_2)_4(NO_3)]$. Ova promena može se odvijati samo ako je heksahidratni kristal najpre doveden u tečno stanje. Dehidratacija tzv. prave kristalne vode, "latice water" [34], tj. one vode koja popunjava praznine izmedju koordinacionih poliedara može se izvršiti i bez promene habitusa kristala, uz istovremeno održanje monokristalne strukture, što kod nas očigledno nije slučaj.

Kristal dihidratnog nitrata, sastavljen je iz slojeva, koje čine koordinacioni poliedri povezani preko zajedničkih nitratnih grupa. Veza medju slojevima je vodonična. Pri nastajanju kristala dihidratnog nitrata iz tetrahidrata, minimalna promena sastoji se u zameni dva molekula vode u koordinacionom poliedru, sa dva kiseonika iz nitratnih grupa dvaju susednih koordinacionih poliedara.

Na taj način se svaki koordinacioni poliedar dvodimenzionalno povezuje. I ova promena se može izvršiti samo ponovnom kristalizacijom iz tečne faze.

U nekim daljim izučavanjima kristala dihidratnih nitrata mora se voditi računa o njihovoj slojevitoj strukturi. Jedan takav primer je izučavanje dejstva kristalnog polja na centralni atom kompleksa. Pošto se pri

rastvрjanju, slojevita struktura mora razoriti, a time se ligandno okruženje centralnog atoma kompleksa menja, jasno je da informaciju o cepanju d elektronskih nivoa centralnog atoma ne možemo dobiti snimanjem apsorpcionih spektara. Zato se u ovom slučaju mora primeniti snimanje refleksionih spektara. Na osnovu rezultata strukturne analize možemo tvrditi da je situacija u pogledu ovog izučavanja sasvim drugačija u slučaju tetrahidratnih nitrata. Kod tetrahidratnih nitrata, medjuatomske veze unutar neutralnog kompleksa $[Me(OH_2)_4(NO_3)_2]^{mnogo}$ su jače od vodoničnih veza izmedju kompleksnih grupa. Snimanje apsorpcionih spektara u ovom slučaju može da dodje u obzir. U tom cilju kristal treba rastvoriti u rastvaraču koji je dovoljno jak da razori vodonične veze, ali koji istovremeno ne razara veze unutar kompleksa.

Slojevitost kristalne strukture dihidratnih nitrata svakako ima izrazit uticaj na mnoge fizičke osobine i primena ovih kristala možda bi najpre mogla biti u vezi sa osobinama koje slede iz slojevitosti.

Donori elektronskih parova [1] u koordinacionoj vezi izmedju centralnog atoma i liganda su kiseonici. Na osnovu istraživanja možemo ustanoviti dva tipa ponašanja kiseonika kao donora. Kiseonici iz molekula vode, sa centralnim atomom ostvaruju σ vezu preko jednog elektronskog para iz sp^3 hibridne orbitale kiseonika. Kiseonici iz (NO_3) grupe sa centralnim atomom ostvaruju σ vezu preko jednog para elektrona iz sp^2 hibridne orbitale kiseonika. Dužine veza kiseonika iz vode su u svim ispitivanim strukturama kraće i prema tome jače, od veza koje ostvaruju kiseonici iz (NO_3) grupe, kao što se to vidi iz veličina ($d_2 - d_1$) u tabeli (III.16). To bi značilo da je σ veza preko elektronskog para lokalizovanog u sp^3 orbitali jača od σ veze preko elektronskog para lokalizovanog u sp^2 orbitali. Na ovu razliku u intenzitetu veze kiseonika sa centralnim atomom, mogu uticati i π veze, koje kiseonik iz (NO_3) grupe ostvaruje preko elektronskog para u p_z orbitali, sa T_{2g} orbita-

lama (d_{XY} , d_{YZ} , d_{XZ}) centralnog atoma [30]. Uticaj π veze u našem istraživanju nije obuhvaćen.

Iz razlike ($D_2 - D_1$) koja je prikazana u tabeli (III.16) takodje se vidi da je veza azota sa kiseonicima koji koordiniraju metal slabija od veze azota sa kiseonicima koji ne koordiniraju metal. Ova razlika može se objasniti preraspodelom valentnih elektrona u (NO_3) grupi.

U tabeli (III.16) uporedno su prikazani kristalografski i neki karakteristični strukturni parametri svih do sada rešenih dihidratnih nitrata dvovalentnih metala. Kristal $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ nije ušao u ovu tabelu. Detaljni podaci o ovom kristalu, ranije su dati u odgovarajućim poglavljima. Podsetićemo da je, za sada jedini rešeni monohidratni nitrat dvovalentnog metala, zapravo stehiometrijska smeša dihidratnog i anhidratnog nitrata, a slojevitost strukture ovakvog kristala je možda još i jače izražena nego kod dihidratnih nitrata.

Tabela (III. 16)

Kristalografiski parametri i neki karakteristični strukturni podaci o dihidratnim nitratima dvovalentnih metala

	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Periodi elementarne ćelije	primedbe i objašnjenja
Redni broj u ovojoj tabeli	1	2	3	4	5	6	
a [Å]	5.81(1)	5.754(6)	5.766(4)	6.019(4)	5.972(2)	7.79(1)	
b [Å]	5.99(1)	5.978(5)	5.907(4)	8.629(4)	8.996(4)	6.88(1)	
c [Å]	8.65(1)	8.557(5)	8.467(5)	5.729(2)	12.129(6)	12.22(1)	
β [°]	90.7(2)	91.0(5)	90.96(4)	92.65(4)	102.19(4)	90.0(3)	Monoklinski ugao
V [Å³]	301(1)	294.3(5)	287.3(4)	297.2(4)	640.49(3)	654.5	Zapremina elementarne ćelije
M [ajm]	184.3	225.4	218.7	218.9	272.46	200.12	Masa formulne jedini- će
$D_x [\text{gcm}^{-3}]$	2.02	2.54	2.53	2.44	2.84	2.03	Rendgenska gustina
$D_m [\text{gcm}^{-3}]$	1.95	2.50	2.35	2.35	2.72	-	Merena gustina
Prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$		
z	2	2	2	2	4	4	Broj formulnih jedini- ca u elementarnoj čeli- ji

Nastavak Tabele (III.16)

r_M^{2+} [Å]	0.70	0.83	0.74	0.78	0.99	1.03	Jonski radius metala po [54]
V' [Å ³]	150.5	147.2	143.6	148.6	160.1	163.6	Zapremina koja pripada jednoj formulnoj jedinici.
Koordinacioni broj	6	6	6	6	7	10	
Koordinacioni polieder	okt.	okt.	okt.	pent. bip.	nepr.	okt. =oktaedar; pent. bip. =pentagonalna bipyramida; nepr. =nepravilni polieder	
d [Å]	2.05	2.18	2.09	2.13	1.34	2.38	Suma jonskog radiusa metala i kiseonika [54]
d_1 [Å]	2.050 (5)	2.039 (9)	2.028 (2)	2.051 (2)	2.307 (8)	2.34	Dužina veze metal -kiseonik iz molekula vode
d_2 [Å]	2.110 (5)	2.135 (9)	2.082 (2)	2.122 (3)	2.416 (8)	2.57	Dužina veze metal-kiseonik iz (NO_3^-) grupe
$(d_2 - d_1)$ [Å]	0.060 (5)	0.096 (9)	0.054 (2)	0.071 (3)	0.109 (8)	0.23	
Kovalentnost veze	44%	57%	63%	63%	60%	38%	Računato na osnovu razlike elektronegativnosti metala i kiseonika [54]
$D_1 = (\text{N}-\text{O}_M)^{\frac{2}{3}}$ [Å]	1.239 (8)	1.22 (2)	1.228 (3)	1.228 (4)	1.193 (12)	-	$\text{N}=\text{azot}; \text{O}^{\frac{2}{3}}=\text{kiseonik}$ iz (NO_3^-) grupe koji ne koridinira metal
$D_2 = (\text{N}-\text{O}_K)^{\frac{2}{3}}$ [Å]	1.265 (8)	1.26 (2)	1.271 (2)	1.270 (4)	1.246 (12)	-	$\text{O}^{\frac{2}{3}}=\text{kiseonik}$ iz (NO_3^-) gruppe koji koordinira metal
$(D_2 - D_1)$ [Å]	0.026 (8)	0.04 (2)	0.043 (2)	0.042 (4)	0.053 (12)	-	
Orijentacija slojeva	{100}	(100)	(100)	(101)	(001)	(001)	Slojevi su paralelni sa navedenim kristalografskim ravninama
Rastojanje medju redaju slojevima	5.81 [Å]	5.75	5.77	4.15	5.92	-	Rastojanje medju ravni na koje prolaze kroz sredinu slojeva
Referenca	[27]	[28, 29]	[P.R.]	[O.R.]	[O.R.]	[26]	O.R = ovaj rad

IV

ELEKTRONSKA STRUKTURA

1. Osnovni stavovi teorije kristalnog polja

U nitratnim kompleksima koje ovde izučavamo, centralni atomi Cd, Mn, Co i Ni, su u jonskom stanju: Cd^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Na osnovu ovakvog jonskog stanja za ove metale kažemo da se ponašaju kao dvovalentni. Njihova elektronska konfiguracija može se predstaviti kao $[A]d^n$, gde $[A]$ označava elektronsku konfiguraciju zatvorenih slojeva, a d^n predstavlja konfiguraciju od n elektrona sa orbitalnim kvantnim brojem $l = 2$. Kod jona Mn^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} $[A]$ predstavlja elektronsku konfiguraciju kao što je kod argona, dok Cd^{2+} ima 10 elektrona u 4d orbitali i nalazi se na kraju drugog niza prelaznih metala. Cd^{2+} jon ima slabo izražene osobine prelaznih metala, a mnogi ga i ne smatraju prelaznim metalom, te ga izostavljamo iz ovog razmatranja.

Konfiguracija $[A]$ ima sfernu simetriju, veoma je stabilna i u kompleksima praktično ne zavisi od uticaja okolnih atoma, dok su d^n elektroni veoma podložni ovom uticaju. Pod uticajem ligandnog okruženja sistem d^n može veoma korenito da se menja [2]. Ovde ćemo izučavati uticaj kojeg na elektrone d^n kod pomenuta tri jona Mn^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} imaju ligandi (NO_3) i (H_2O) .

Stanje sistema elektrona d^n odredjeno je hamiltonijanom H :

$$H = H_0 + V(e\ell) + V(el.orb.) + V(LF) \quad (IV.1)$$

gde su

$$H_O = \sum_{i=1}^n \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{ze^2}{r_i} \right], \quad (IV.2)$$

$$V(e\ell) = \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (IV.3)$$

$$V(\text{el.orb.}) = \sum_i \xi(\vec{r}_i) (\vec{m}_{si} \cdot \vec{l}_i), \quad (IV.4)$$

$$V(\text{LF}) = \sum_{i,k} \frac{\epsilon_k \cdot e}{r_{ik}}. \quad (IV.5)$$

U ovim formulama e i m su masa i nanelektrisanje elektrona, $Z \approx n + 2$ nanelektrisanje jezgra ekranizовано sa elektronskom konfiguracijom [A], dakle neko efektivno nanelektrisanje, r_i udaljenost i-tog elektrona od atomskog jezgra, r_{ij} rastojanje izmedju i-tog i j-tog elektrona sistema d^n , \vec{m}_{si} i \vec{l}_i , vektori spinskog i orbitalnog momenta, $\xi(\vec{r}_i)$ konstanta spin orbitalne interakcije, ϵ_k efektivno nanelektrisanje k-tog liganda a r_{ik} rastojanje izmedju k-tog liganda i i-tog elektrona.

Potencijal $V(e\ell)$ opisuje Coulomb-ovu interakciju medju elektronima sistema d^n , $V(\text{el.orb.})$ je hamiltonijan spin-orbitalne interakcije [4], a $V(\text{LF})$ je hamiltonijan koji opisuje uticaj liganda na sistem d^n . Aproximacija interakcije centralni atom-ligand, koju ovde uzimamo, poznato je kao aproksimacija kristalnim poljem, a potiče od H. Bethe [76] i J.H. Van Vleck [77]. Ona užima u obzir samo uticaj liganda na centralni atom, dok zanemaruje obrnuti uticaj centralnog atoma na ligande, što je opravdano ako se izučava samo elektronska struktura centralnog atoma, kao kod nas.

Schroedingerova jednačina

$$(H - E) \psi = 0 \quad (IV.6)$$

sa hamiltonijanom (IV.1) ne može tačno da se reši, dok ista jednačina sa hamiltonijanom H_0 (IV.2) može tačno da se reši. Zbog toga je u fizici opšte prihvaćena procedura približnog rešavanja jednačine (IV.6) sa hamiltonijanom (IV.1) sledeća: U izrazu (IV.1) najpre se zanemare svi članovi osim H_0 i rešava se jednačina (IV.6). Uticaj ostalih članova hamiltonijana (IV.1) na energije i talasne funkcije sopstvenih stanja uračunava se naknadno, korišćenjem teorije perturbacije [4].

Jednačina

$$(H_0 - E) \psi = 0 \quad (IV.7)$$

za vrednosti glavnog kvantnog broja $n=3$ i orbitalnog kvantnog broja $l = 2$, koji nas ovde interesuju, daje energiju [4]:

$$E = - \frac{Z_m^2 e^4}{2 \hbar^2 3^2} \quad (IV.8)$$

Ovaj energetski nivo petostruko je degenerisan, što znači da sopstvene funkcije stanja sa ovom energijom čine vektorski prostor funkcija dimenzije 5. Baze ovog prostora mogu biti izabrane na različite načine. Bazni vektori najčešće se uzimaju u obliku:

$$\psi_{3,2,m}(r, \theta, \phi) = R_{3,2}(r) Y_{2,m}(\theta, \phi), \quad (m=0, \pm 1, \pm 2) \quad (IV.9)$$

sa radijalnom funkcijom $R_{3,2}(r)$ koja je ista za sve vred-

nosti m:

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} (3f)^{7/2} r^2 e^{-fr}, \quad (\text{IV.10})$$

$$f = \frac{Z_m e^2}{3\hbar^2}, \quad (\text{IV.11})$$

i sledećim angularnim funkcijama:

$$d_0 = \gamma_{2,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} P_2^0(\cos \theta) \quad (\text{IV.12})$$

$$d_1 = \gamma_{2,1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{24\pi}} P_2^1(\cos \theta) e^{i\phi} \quad (\text{IV.13})$$

$$d_{-1} = \gamma_{2,-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{24\pi}} P_2^1(\cos \theta) e^{-i\phi} \quad (\text{IV.14})$$

$$D_2 = \gamma_{2,2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{96\pi}} P_2^2(\cos \theta) e^{2i\phi} \quad (\text{IV.15})$$

$$d_{-2} = \gamma_{2,-2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{96\pi}} P_2^2(\cos \theta) e^{-2i\phi}. \quad (\text{IV.16})$$

$P_2^m(\cos \theta)$ su adjungovane Legendre-ove funkcije. Sistemi baza se razlikuju samo u izboru angularnih funkcija.

Navedeni izbor (IV.12) - (IV.16) je pogodan pri određivanju popravke energetskih nivoa usled međuelektronskog dejstva $V(el)$ i spin orbitalne interakcije $V(el.orb.)$. Kada se izučava uticaj $V(LF)$ na energetske nivoe sistema d^n , za angularne funkcije je pogodnije uzeti sledeći sistem linearnih kombinacija (IV.12) - (IV.16):

$$d_z^2 = d_0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2) \quad (\text{IV.17})$$

$$d_x^2 - d_y^2 = \frac{1}{2} (d_2 + d_{-2}) = \frac{15}{16\pi} \frac{1}{r^2} (x^2 - y^2) \quad (\text{IV.18})$$

$$d_{xy} = \frac{-i}{\sqrt{2}} (d_2 - d_{-2}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} (xy) \quad (\text{IV.19})$$

$$d_{yz} = \frac{-i}{2} (d_1 - d_{-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} (yz) \quad (\text{IV.20})$$

$$d_{zx} = \frac{1}{2} (d_1 + d_{-1}) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{1}{r^2} (zx) \quad (\text{IV.21})$$

Ove funkcije su pogodne jer se na njima lako može pratiti dejstvo elemenata simetrije ligandnog polja [79].

S obzirom da je energetski nivo (IV.8) degeneriran, račun perturbacije za $V(el)$ i $V(LF)$ mora se vršiti u dva uzastopna koraka. Zavisno od toga koja od dve perturbacije $V(el)$ ili $V(LF)$ se uračunava prvo, razlikujemo dve varijante ovog računa. Prva varijanta je tzv. metod slabog kristalnog polja, u kojem se najpre odredi uticaj $V(el)$ a zatim u drugom koraku $V(LF)$, dok je u drugoj varijanti koja se zove metod jakog kristalnog polja obrnuto. Pokazalo se da obe varijante dovode do istog rezultata, ako se uzmu u obzir i neki efekti koji u početnom stadijumu ove teorije nisu uzimani u obzir [2]. Ovde ćemo ukratko izložiti rezultate računa za $V(el)$, a u sledećim članovima, nešto opširnije, biće izložen metod uračunavanja $V(LF)$.

Efekt medjuelektronske Coulomb-ove interakcije $V(el)$ odredjen je ukupnim orbitalnim momentom L i ukupnim spinom S (Russel - Saunders-ova aproksimacija). U jonusu mangana Mn^{2+} sa konfiguracijom d^5 , obrazuje se velik broj energetskih nivoa (termova) sa različitim vrednostima L i S . Ovde navodimo samo termove sa najvećim spinovima $S=5/2$ i 2, koji na osnovu Hundovog pravila [4] imaju najniže energije i prema tome oni su najviše naseljeni elektronima. Ovi termovi su: 6S , 4G , 4F , 4D i 4P . Sedam d elektrona jona Co^{2+} obrazuje sledeće termove: 4F , 4P , 2H , 2P ,

2G , 2F , $^2D'$ i $^2D''$, dok osam d elektrona jona Ni^{2+} obrazuje termove 3F , 3P , 1G , 1D i 1S . Energije ovih termova dobijamo ako na izraz (IV.8) koji je isti za sve termove datog atoma, dodamo popravke usled medjuelektronskog dejstva $V(el)$. Te popravke su odredjene dijagonalnim matričnim elementima

$$\Delta E(el) = \langle \psi_{L,S} | V(el) | \psi_{L,S} \rangle \quad (IV.22)$$

gde su $\psi_{L,S}$ mnogoelektronske sopstvene funkcije sistema d^n elektrona sa ukupnim orbitalnim momentom L i ukupnim spinom S. Svi ovi matrični elementi mogu se algebarski izraziti pomoću tri jednoelektronska integrala, koji se označavaju sa A, B i C a nazivaju se Racah-ovi parametri [2]. Mada Racah-ovi parametri mogu biti izračunati, smatra se da tačnije vrednosti ovih parametara mogu da se dobiju eksperimentalno, na osnovu spektroskopskih merenja. U tabeli (IV.1) date su vrednosti $\Delta E(el)$ za navedene termove, kao i vrednosti parametara B i C.

Tabela (IV.1)

Energije važnijih termova jona Mn^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+}

Jon	Term	$\Delta E(el)$	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]
Mn^{2+}	6S	10A - 35B	850.	3850.
	4G	10A - 25B + 5C		
	4F	10A - 13B + 7C		
	4D	10A - 18B + 5C		
	4P	10A - 28B + 7C		
Co^{2+}	4F	3A - 15B	1030.	4497.
	4P	3A		
	2G	3A - 11B + 3C		

Co^{2+}	^2F	$3\text{A} + 9\text{B} + 3\text{C}$	1030.	4497.
	^2H	$3\text{A} - 6\text{B} + 3\text{C}$		
Ni^{2+}	^3F	$\text{A} - 8\text{B}$	1130.	4850.
	^3P	$\text{A} + 7\text{B}$		
	^1G	$\text{A} + 4\text{B} + 2\text{C}$		
	^1D	$\text{A} - 3\text{B} + 2\text{C}$		
	^1S	$\text{A} + 14\text{B} + 7\text{C}$		

U tabeli (IV.1) navedene vrednosti parametara B i C odnose se na slobodne jone a odredjene su eksperimentalno [78]. S obzirom da A jednako utiče na sve termove datog atoma, može biti zanemaren uvek kada je u izučavanju važna samo razlika termova. U našem izučavanju takođe su važne samo razlike termova, te ćemo u dalnjem uvek zanemarivati članove koji ne utiču na ovu razliku.

U kompleksima ligandi razvlače elektronski oblak centralnog atoma, što ima za posledicu smanjenje medjuelektronskog delovanja, a ogleda se u smanjenju Racahovih parametara. U oktaedarskom okruženju sa 6 molekula (H_2O) parametar B ima sledeće vrednosti [78]: u Mn^{2+} $B = 790 \text{ [cm}^{-1}\text{]},$ u Co^{2+} $B = 970 \text{ [cm}^{-1}\text{]},$ u Ni^{2+} $B = 940 \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$

Spin - orbitalna interakcija izaziva dalje cepanje navedenih termova. To cepanje je znatno slabije od medjuelektronskog delovanja, a dato je izrazom [4]:

$$\Delta E \text{ (el. orb.)} = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (\text{IV.23})$$

gde J ima vrednosti u intervalu $L+S$ do $|L - S|.$

Konstanta λ za osnovne termove tri navedena jona, ima vrednosti [2]: za Mn^{2+} $\lambda = 0,$ za Co^{2+} $\lambda = -180 \text{ [cm}^{-1}\text{]},$ za Ni^{2+} $\lambda = 335 \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$

2. Primena teorije grupa na određivanje sopstvenih funkcija elektrona u kristalnom polju

Energija cepanja napred navedenih termova slobodnih jona usled dejstva kristalnog polja, odredjena je dijagonalnim matričnim elementima

$$\Delta E_i(LF) = \langle \psi_i | V(LF) | \psi_i \rangle \quad (IV.23)$$

gde su ψ_i sopstvene funkcije novonastalih, usled dejstva $V(LF)$ polja rascepljenih termova. Formula (IV.23) može se koristiti za efektivno određivanje $\Delta E_i(LF)$, tek ako su funkcije ψ_i poznate. Traženje funkcija ψ_i , u principijelnom pogledu je najteži deo ovog problema. Najvažnija osobina kristalnog polja, koja omogućuje rešavanje ovog problema jeste simetrija, na koju se može primeniti teorija grupe [2, 79]. Bez teorije grupe, cepanje energetskih nivoa u kristalnom polju, rešavalo bi se pomoću sekularnih jednačina [4], koje mogu biti rešene samo za najprostije slučajeve. Značaj teorije grupe u rešavanju ovog problema veoma je velik. Ukratko ćemo izložiti osnove metode određivanja funkcija ψ_i , korišćenjem teorije grupe.

Uzmimo da kristalno polje ima simetriju G sa N elemenata simetrije: g_1, g_2, \dots, g_N . U kvantnoj mehanici je utvrđeno [4, 80] da se vrednost bazne funkcije $\psi_i(\vec{r})$ u ma kojoj simetrijski ekvivalentnoj tačci $(g_n \vec{r})$, može predstaviti linearom kombinacijom svih funkcija baze istog terma u tačci (\vec{r}) , tj. važi razlaganje

$$\psi_i(g_n \vec{r}) = \sum_j A_{ij}^n \psi_j(\vec{r}) \quad (IV.24)$$

pri čemu na desnoj strani (IV.24) figuriše sumiranje po

svim baznim funkcijama datog terma.

Koeficijenti A_{ij}^n obrazuju kvadratnu matricu A_n po ij , kao matričnim indeksima. Svakom elementu simetrije g_n odgovara matrica A_n . Ove matrice nisu nezavisne. Sve relacije koje postoje medju elementima simetrijske grupe, moraju važiti i za matrice koje su asocirane tim elementima. Na primer, ako je simetrijskom elementu g_1 asocirana matrica A_1 , elementu g_2 matrica A_2 i elementu g_3 matrica A_3 , i ako za elemente g_1, g_2, g_3 važi relacija

$$g_1 g_2 = g_3 \quad (\text{IV.25})$$

onda za matrice A_1, A_2 i A_3 mora važiti relacija

$$A_1 A_2 = A_3 \quad (\text{IV.26})$$

pri čemu na levoj strani (IV.26), figuriše proizvod matrica, definisan na način kako je to uobičajeno u algebru [80]. Pošto proizvod ma koja dva, tri ili više elemenata simetrijske grupe, daje element iz iste simetrijske grupe, jasno je da se može formirati mnoštvo relacija tipa (IV.25) i prema tome mnoštvo odgovarajućih relacija tipa (IV.26). Svaka relacija tipa (IV.26) nameće ograničenje u pogledu slobode izbora matričnih elemenata A_{ij}^n koji figurišu u matricama A_n , ($n=1,2,\dots,N$).

Ta ograničenja mogu biti toliko stroga da jednoznačno, dvoznačno ili konačnoznačno određuju svaki element skupa matrica A_n , ili čak da nameće ograničenja koja ne može da udovolji ni jedan skup od N matrica. U matematičkoj teoriji grupa, određeni su svi mogući skupovi matrica A_n , za svaku simetrijsku grupu. Za naše izučavanje od interesa su sledeće simetrijske grupe: simetrijska grupa pravilnog oktaedra O_h , simetrijska grupa pravilnog te-

taedra T_d i simetrijska grupa tetragonalno deformisanog oktaedra D_{4h} . U tabeli (IV.2) predstavljene su matrice A_n za grupe O_h i T_d , a u tabeli (IV.3) su predstavljene matrice za grupe C_{4v} , D_4 i D_{2d} [79].

U gornjoj vrsti tabele (IV.2) upisani su elementi simetrijske grupe O i T_d : $g_1 = E$, $g_2 = C_3^1, \dots, g_{12} = C_2^{13}, g_{13} = S_4^1$ za T_d i $g_{13} = C_2^1$ za O grupu, ..., $g_{24} = \sigma_d^6$ za T_d grupu i $g_{24} = C_4^6$ za O grupu. U krajnjoj levoj koloni predstavljeni su mogući skupovi matrica A_n : A_1 i A_2 su skupovi jednodimenzionalnih matrica, E je skup dvodimenzionalnih matrica, a T_1 i T_2 su dva moguća skupa trodimenzionalnih matrica. Skupovi matrica od četiri i više dimenzija, nisu mogući u prostornim grupama T_d i O . Ispod oznaka simetrijskih elemenata, nalaze se njima odgovarajuće matrice. Na primer simetrijskom elementu $g_5 = C_3^4$ odgovaraju sledeće matrice:

U skupu A_1 je

$$A_5 = (1);$$

U skupu A_2 je

$$A_5 = (1);$$

U skupu E je

$$A_5 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{3}{2} \\ \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix};$$

U skupu T_1 je

$$A_5 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

itd.

TABLA IV 2

$$b = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

1
2

TABLE IV 3

C_{4v}		E	C_2	C_4^1	C_4^2	σ_v^1	σ_v^2	σ_d^1	σ_d^2
	D_4			S_4^1	S_4^2	$C_2'^1$	$C_2'^2$	$C_2'^1$	$C_2'^2$
		D_{2d}						σ_d^1	σ_d^2
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
A_2	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)
B_1	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)	(-1)	(-1)
B_2	(1)	(1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(-1)	(1)	(1)
$-E$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$

Svaki od ovih skupova matrica naziva se ireducibilna reprezentacija date simetrijske grupe. Prema tome simetrijska grupa O_h ima sledeće ireducibilne reprezentacije: A_1 , A_2 , E , T_1 i T_2 . U teoriji kristalnog polja opšte je prihvaćeno označavanje koje potiče od Mulliken-a, prema kojem jednodimenzionalne reprezentacije nose oznake A i B, dvodimenzionalne reprezentacije nose oznaku E, a trodimenzionalne reprezentacije nose oznaku T. Indeksi uz ove oznake služe za razlikovanje reprezentacija istih dimenzija [2].

Ako se podsetimo fizičkog značenja relacije (IV.24) odmah nam postaje jasno, da A_1 i A_2 predstavljaju jednostrukе termove, jer gornja vrednost vrednost indeksa sumiranja j u (IV.24) ima vrednost 1. Na isti način nam postaje jasno da E predstavlja orbitalno dvaput degenerisani term, a T_1 i T_2 su dva različita, orbitalno trostruko degenerisani termovi. Term sa degeneracijom većom od 3 u simetrijskim grupama O i T_d nije moguć. (Izuzetak je tzv. "slučajna" degeneracija za koju primer imamo kod centralnog Coulombovog potencijala [4]).

Na osnovu (IV.24) takodje sledi da je funkcije $\psi_i(\vec{r})$ dovoljno odrediti iz Shroedingerove jednačine samo za domen jedne asimetrijske jedinice, koju možemo nazvati osnovnom asimetrijskom jedinicom, a pomoću formule (IV.24) i matrica odgovarajuće ireducibilne reprezentacije, generisati vrednosti funkcije $\psi_i(\vec{r})$ u svim ostalim asimetrijskim jedinicama. To bi značilo, na primer, da od ma koje funkcije $\psi_i(\vec{r})$ koja zadovoljava Schrödingerovu jednačinu u osnovnoj asimetrijskoj jedinici, može da se generiše baza terma A_1 . Takvih baza bi očigledno bilo veoma mnogo. Međutim, najveći broj ovako generisanih funkcija ne bi bio neprekidan na rubovima asimetrijskih jedinica i po tom osnovu ne mogu biti uzete za bazine elemente [4].

Bazni elementi $\psi_i(\vec{r})$ moraju zadovoljavati sledeća tri uslova:

1) U domenu jedne asimetrijske jedinice $\psi_i(\vec{r})$ mora zadovoljavati jednačinu (IV.6) sa hamiltonijanom H_0 , jer $\psi_i(\vec{r})$ tražimo u nultoj aproksimaciji po $V(LF)$;

2) $\psi_i(\vec{r})$ mora zadovoljavati simetrijski uslov kojeg nameće potencijal $V(LF)$;

3) $\psi_i(\vec{r})$ mora biti neprekidno u svim tačkama, pa prema tome i na rubovima asimetrijskih jedinica. Gore opisan postupak generisanja funkcije $\psi_i(\vec{r})$ je nepogodan jer je teško kontrolisati ispunjenje trećeg uslova.

Bazne funkcije koje zadovoljavaju sva tri gornja uslova, pomoću teorije grupa nalaze se na sledeći način: Uočava se baza čije cepanje u kristalnom polju se ispituje. U opštem slučaju to će biti baze reducibilnih reprezentacija za datu grupu. Ta baza se može redukovati na baze ireducibilnih reprezentacija [2, 4]. Ako sa Γ označimo polaznu reducibilnu reprezentaciju, a sa Γ_k ($k=1, 2, \dots, k_{\max}$), skup svih ireducibilnih reprezentacija za datu grupu onda važi razlaganje

$$\Gamma = \sum_k a_k \Gamma_k \quad (\text{IV.27})$$

gde je a_k višestrukost zastupljenosti date reprezentacije. Koeficijente a_k nalazimo iz sledeće formule:

$$a_k = \frac{1}{N} \sum_n \chi(g_n) \chi_k(g_n) \quad (\text{IV.28})$$

gde je N broj elemenata simetrijske grupe kao što je već rečeno, $\chi_k(g_n)$ karakter k -te ireducibilne reprezentacije za simetrijski element g_n , $\chi(g_n)$ je karakter reducibilne reprezentacije Γ za simetrijski element g_n . Karakter $\chi_k(g_n)$ je trag odgovarajuće matrice. Na primer, za grupu O_h , ako je $\Gamma_k = T_1$, $g_n = C_2^1$, onda iz tabele (IV.2)

vidimo da je $\chi_K(g_n) = -1$. Da bismo odredili karaktere $\chi(g_n)$, najpre moramo bazne vektore reducibilne reprezentacije Γ podvrgnuti simetrijskim transformacijama date grupe i odrediti matrice transformacija za svaki elemenat g_n . Tragovi ovih matrica su karakteri $\chi(g_n)$. Na ovaj način odredjujemo na koje termove se razlaže polazni term. Posle toga odredjujemo bazne elemente novih termova. Ako je term jednostruk, bazni vektor je najlakše naći po formuli:

$$\psi_K = \sum_n \chi_K(g_n) (g_n \psi_s) \quad (\text{IV.29})$$

gde je ψ_s talasni vektor iz polazne reducibilne baze.

Ako je term degenerisan, onda prvi vektor iz baze ovakvog terma ψ_K^1 odredjujemo po formuli:

$$\psi_K^1 = \frac{d_K}{N} \sum_n D^K(g_n)_{11} (g_n \psi_s) \quad (\text{IV.30})$$

gde je d_K dimenzija ireducibilne reprezentacije Γ_K , $D^K(g_n)_{11}$ je matrični element 1-te vrste, 1-te kolone, matrice koja odgovara elementu g_n u skupu matrica Γ_K terma. Ostalih $(d_K - 1)$ elemenata baze terma Γ_K određeno je formulom:

$$\psi_K^m = \frac{d_K}{N} \sum_n D^K(g_n)_{m1} (g_n \psi_K^1) \quad (\text{IV.31})$$

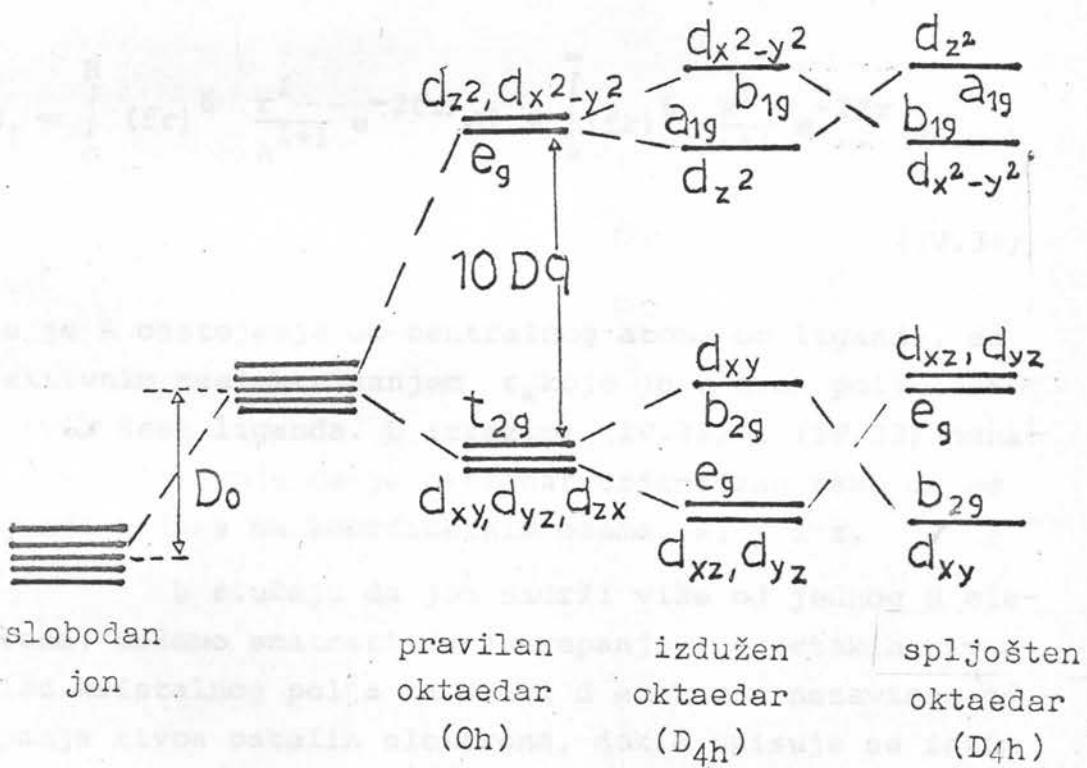
U slučaju jednog elektrona za polaznu reducibilnu bazu možemo uzeti vektore (IV.12) - (IV.16) ili bazu (IV.17) - (IV.21). U polju sa simetrijom O i T_d , ove baze se redukuju na dva terma: jedan dvodimenzionalan tipa E, sa baznim vektorima d_z^2 i $d_x^2 - d_y^2$, kojeg označavamo sa eg i jedan trodimenzionalan tipa T_2 , sa baznim vektorima d_{xy} , d_{yz} i d_{zx} , kojeg označavamo sa t_{2g} .

Za sistem od dva i više d elektrona, bazni vektori se formiraju pomoću antisimetrisovanih proizvoda jednoelektronskih funkcija (IV.17) - (IV.21). Svodjenje reducibilne baze na sumu ireducibilnih i ovde se postiže pomoću formula (IV.28) - (IV.31).

3. Energije termova centralnog atoma u kristalnom polju

Pošto su na gore opisan način odredjene bazne funkcije, pomoću formule (IV.23) mogu se odrediti energije cepanja termova u kristalnom polju ΔE_i (LF).

Za slučaj jednog d elektrona u polju sa simetrijom O_h i D_{4h} , energetski nivoi su prikazani na slici (IV.1).



Slika (IV.1)

Jedan d elektron slobodnog jona (van kristalnog polja) ima istu energiju bez obzira kojom od pet funkcija (IV.17) - (IV.21) se opisuje njegovo stanje. U polju O_h , energija jednog elektrona je ista za stanja d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , dok je njegova energija za $10(Dq) \equiv \Delta_0$ veća ako se opisuje funkcijama d_z^2 ili $d_x^2 - d_y^2$. Uticaj O_h polja ogleda se u članu D_0 koji je isti za svih pet stanja, te može biti zanemaren ako se ima u vidu samo cepanje nivoa i članu $10(Dq)$, koji razdvaja nivoe na dva terma. (Dq) je dato izrazima (IV.32) - (IV.34) za posebnu vrednost $\ell = 4$, [79], tj. $(Dq) = D_4$ (6) :

$$D_\ell(6) = \frac{1}{6} R_\ell(xy, z) \quad (\text{IV.32})$$

$$R_\ell(xy, z) = \frac{8}{45} \epsilon_k e f G_\ell \quad (\text{IV.33})$$

$$G_\ell = \int_0^R (fr)^6 \frac{r^\ell}{R^{\ell+1}} e^{-2fr} dr + \int_R^\infty (fr)^6 \frac{R^\ell}{r^{\ell+1}} e^{-2fr} dr$$

$$(\text{IV.34})$$

gde je R odstojanje od centralnog atoma do liganda, sa efektivnim nanelektrisanjem ϵ_k koje je u ovom polju isto za svih šest liganda. U izrazima (IV.32) i (IV.33) označke (xy, z) ukazuju da je oktaedar orjentisan tako da se ligandi nalaze na koordinatnim osama, x , y i z .

U slučaju da jon sadrži više od jednog d elektrona, možemo smatrati da je cepanje energetskih nivoa usled kristalnog polja za svaki d elektron nezavisno od cepanja nivoa ostalih elektrona, dakle opisuje se istim parametrom $10(Dq)$, a medjuelektronsko delovanje se opisuje sa dva Rach-ova parametra B i C , dakle ukupno cepanje termova jona sa više od jednog d elektrona, opisano je sa tri parametra B , C i $10(Dq)$.

U kristalnom polju sa simetrijom D_{4h} , jedan elektron može imati četiri različite energije, što je prikazano na slici (IV.1). Cepanje energetskih nivoa ovde se opisuje sa još tri parametra. Za takve parametre povoljno je uzeti [79]: $D_0(4)$, $D_2(4)$ i $D_4(4)$, koji su definisani sa

$$D_0(4) = 2 [R_0(xy) - R_0(z)] \quad (\text{IV.35})$$

$$D_2(4) = \frac{2}{7} [R_2(xy) - R_2(z)] \quad (\text{IV.36})$$

i

$$D_4(4) = \frac{2}{21} [R_4(xy) - R_4(z)] \quad (\text{IV.37})$$

pri čemu su izrazi $R_0(xy)$, $R_2(xy)$, $R_4(xy)$ odredjeni relacijama (IV.33) - (IV.34) sa efektivnim naelektrisanjem ϵ_k i rastojanjem R onih liganda koji se nalaze u (xy) ravni, dok u izrazima $R_0(z)$, $R_2(z)$ i $R_4(z)$ za ϵ_k i R uzimamo odgovarajuće vrednosti liganda na z-osi.

Ako jon sadrži više od jednog d elektrona, energije termova u polju sa simetrijom D_{4h} odredjene su sa sledećih šest parametara: B, C, 10(Dq), $D_0(4)$, $D_2(4)$ i $D_4(4)$.

Na slikama (IV.2) i (IV.3) šematski su prikazani energetski termovi jona Co^{2+} i Ni^{2+} u kristalnim poljima sa simetrijom O_h i D_{4h} . Prikazani su samo termovi čiji spinski multiplicitet se poklapa sa spinskim multiplicitetom osnovnog terma. U tabeli (IV.4) su dati analitički izrazi za energije ovih termova u O_h polju, a u tabeli (IV.5) su date energije termova jona Ni^{2+} u polju sa simetrijom D_{4h} [79]:

Tabela (IV.4)

Energije termova u oktaedarskom polju

O_h

Atom	Term	Energija	Konfiguracija	Ozn. SP. term
Co^{2+}	$^4T_{1g}^-$	$\frac{1}{2} [15B + 10 Dq - \sqrt{\Delta_1}]$	$(t2g)^5 (eg)^2$	OSNOVNO STANJE
	$^4T_{2g}$	$10 (Dq)$	$(t2g)^4 (eg)^3$	v_1
	$^4A_{2g}$	$20 (Dq)$	$(t2g)^3 (eg)^4$	v_2
	$^4T_{1g}^+$	$\frac{1}{2} [15B + 10 Dq + \sqrt{\Delta_1}]$	$(t2g)^4 (eg)^3$	v_3
Ni^{2+}	$^3A_{2g}$	$- 20 (Dq)$	$(t2g)^6 (eg)^2$	OSNOVNO STANJE
	$^3T_{2g}$	$- 10 (Dq)$	$(t2g)^5 (eg)^3$	v_1
	$^3T_{1g}^-$	$\frac{1}{2} [15B - 10 Dq - \sqrt{\Delta_2}]$	$(t2g)^5 (eg)^3$	v_2
	$^3T_{1g}^+$	$\frac{1}{2} [15B - 10 Dq + \sqrt{\Delta_2}]$	$(t2g)^4 (eg)^4$	v_3

$$\Delta_1 = 225B^2 + 180B \cdot (Dq) + 100 (Dq)^2$$

$$\Delta_2 = 225B^2 - 180B (Dq) + 100 (Dq)^2$$

Tabela (IV.5)

Energije jona Ni^{2+} u tetragonalnom polju D_{4h}

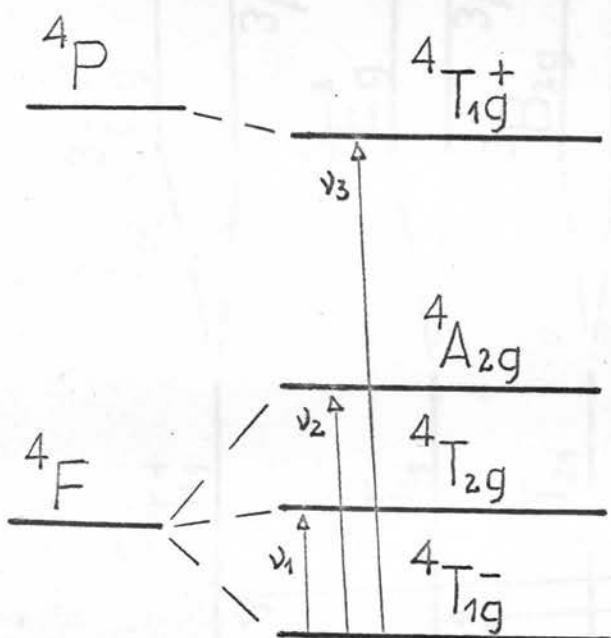
Term	Energija	Konfiguracija	Spektralni term
$^3B_{1g}$	$- 20 (Dq)$	$(t2g)^6 (eg)^2$	osnovno stanje
$^3E_g^1$	$- 10 (Dq) - \frac{35}{4} D_2 (4)$	$(t2g)^5 (eg)^3$	$v_1 (I)$
$^3B_{2g}$	$- 10 (Dq)$	"	$v_1 (II)$
$^3A_{2g}^1$	$\Delta_3 - 4 D_2 (4) - 5 D_4 (4)$	$(t2g)^5 (eg)^3$	$v_2 (I)$
$^3E_g^2$	$\Delta_3 + 2 D_2 (4) - \frac{25}{4} D_4 (4)$	"	$v_2 (II)$

Nastavak tabele (IV.5)

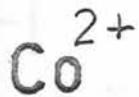
$^3A_{2g}^2$	$\Delta_4 + 2 D_2(4) - 15 D_4(4)$	$(t_{2g})^4 (e_g)^4$	$v_3(I)$
$^3E_g^3$	$\Delta_4 - D_2(4) - 10 D_4(4)$	"	$v_3(II)$

$$\Delta_3 = \frac{1}{2} [15B - 10(Dq) - \sqrt{\Delta_2}]$$

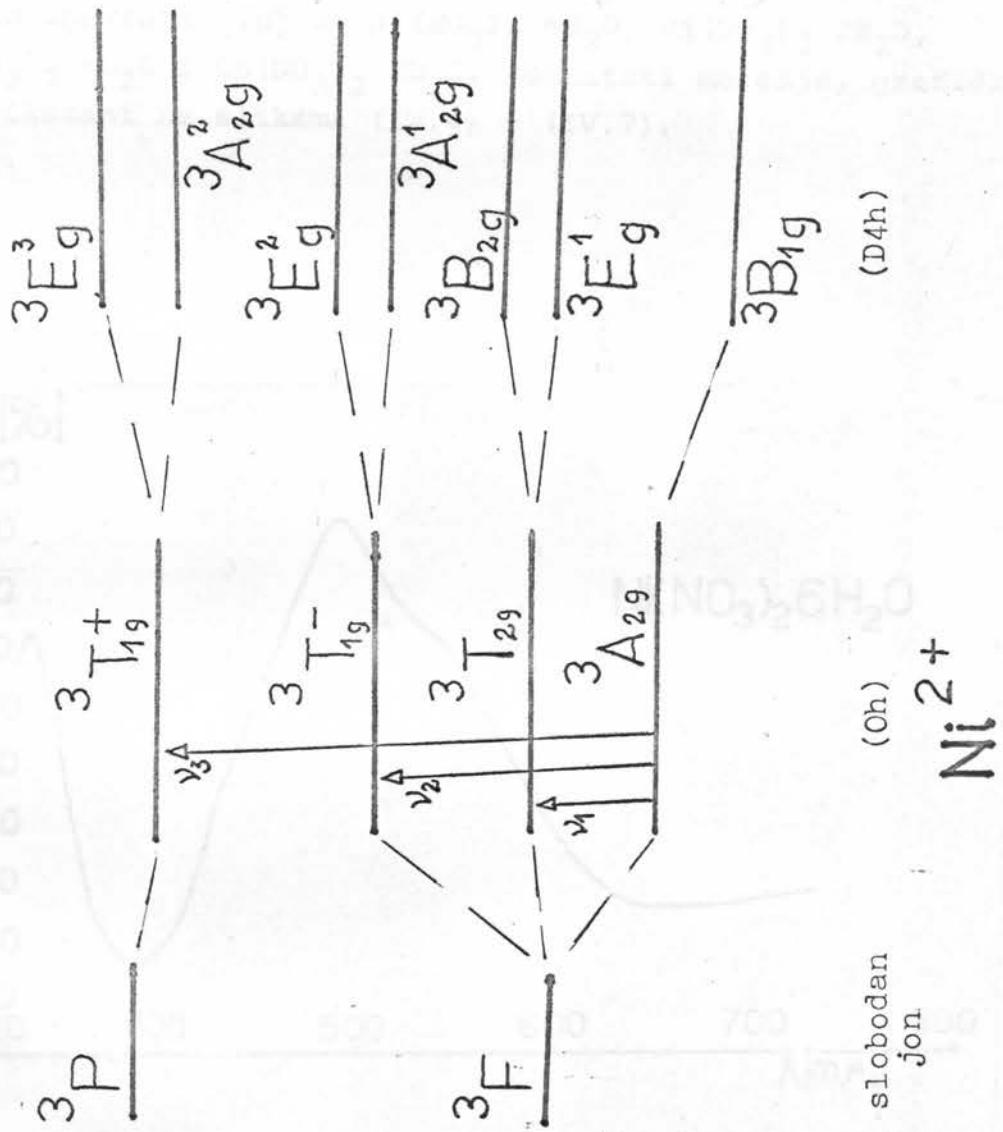
$$\Delta_4 = \frac{1}{2} [15B - 10(Dq) + \sqrt{\Delta_2}]$$



slobodann (O_h)
jon



Slika (IV.2)



slobodan
jon

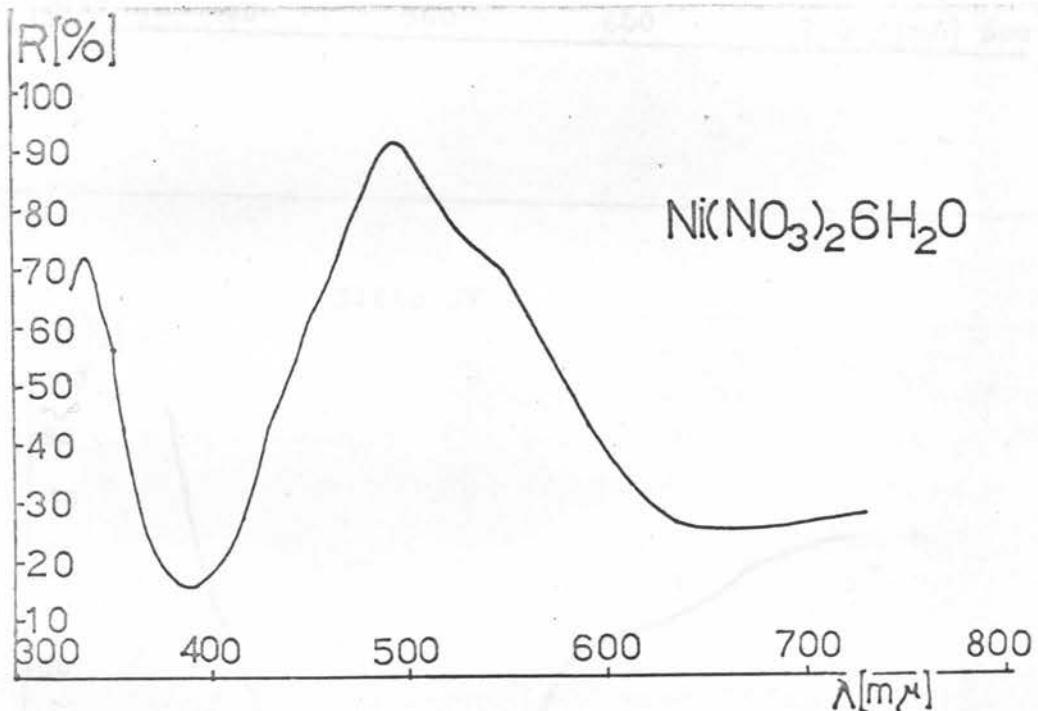
(Oh) (D_{4h})

Ni^{2+}

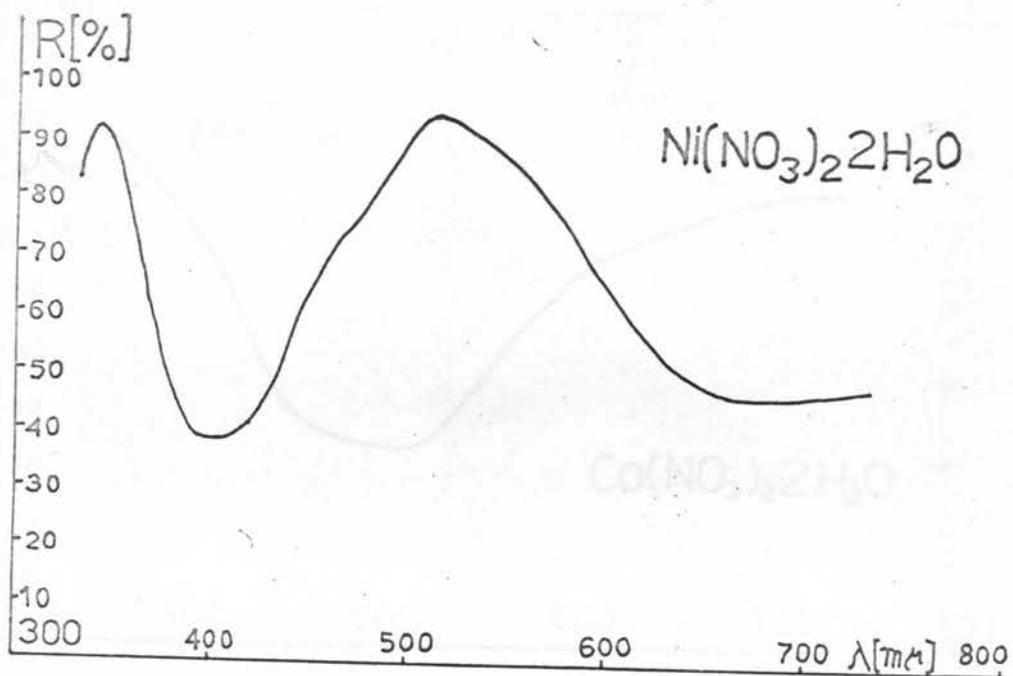
slika (IV.3)

4. REFLEKSIONI ELEKTRONSKI SPEKTRI NITRATA NIKLA I KOBALTA

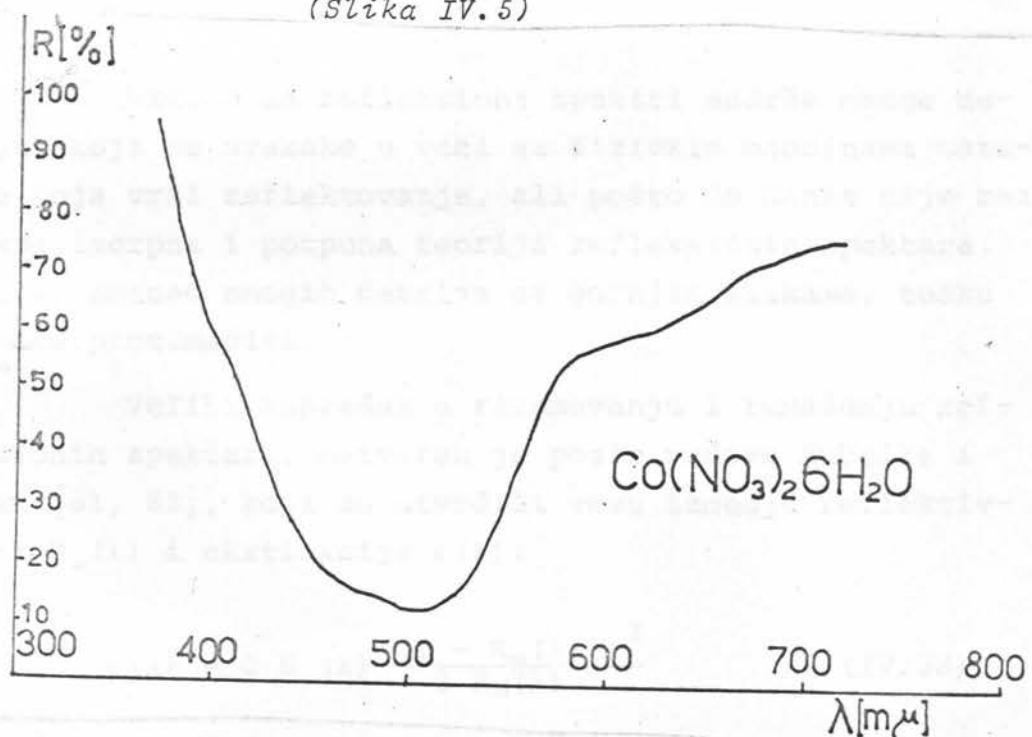
U cilju izučavanja elektronske strukture centralnog atoma nitratnih kompleksa, izvršeno je merenje refleksionih spektara [78] za $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Rezultati merenja, grafički su prikazani na slikama (IV.4) - (IV.7).



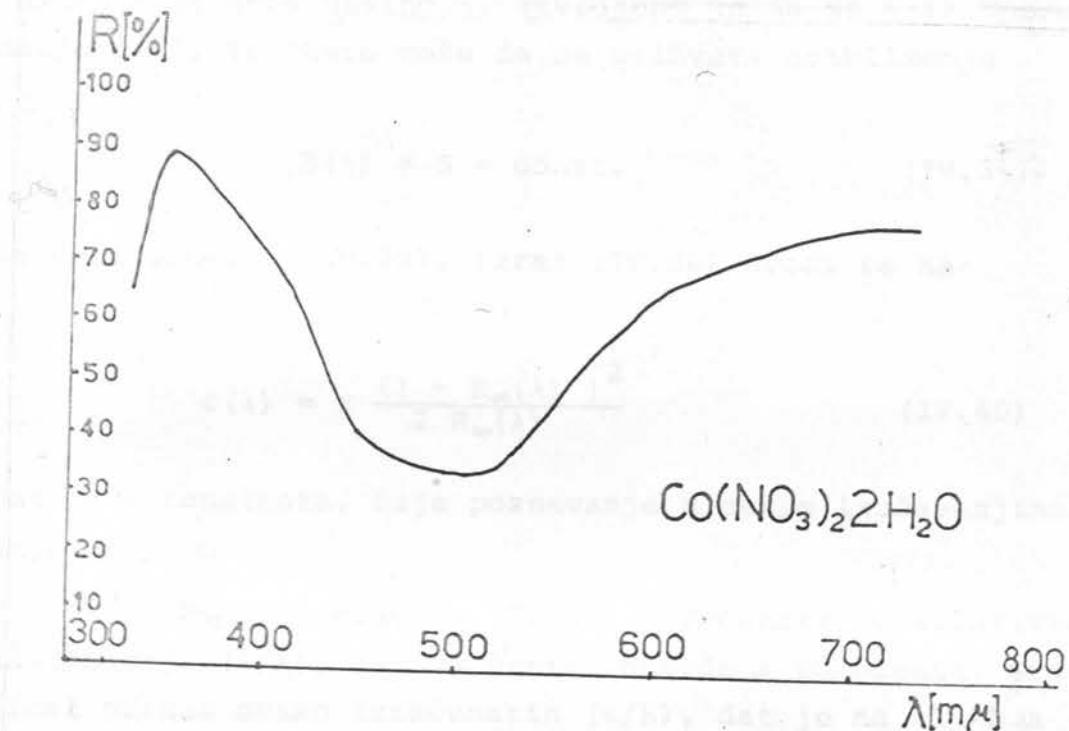
(Slika IV.4)



(Slika IV.5)



(Slika IV.6)



(Slika IV.7)

Vidimo da refleksioni spektri sadrže mnoge detalje, koji su svakako u vezi sa fizičkim osobinama materije koja vrši reflektovanje, ali pošto do danas nije razvijena iscrpna i potpuna teorija refleksionih spektara, fizički smisao mnogih detalja na gornjim slikama, teško se može protumačiti.

Veliki napredak u razumevanju i tumačenju refleksionih spektara, ostvaren je posle radova Kubelke i Munka [81, 82], koji su utvrdili vezu izmedju reflektivnosti $R_\infty(\lambda)$ i ekstinkcije $\epsilon(\lambda)$:

$$\epsilon(\lambda) = C S(\lambda) \frac{(1 - R_\infty(\lambda))}{2 R_\infty(\lambda)}^2 \quad (\text{IV.38})$$

gde je C koncentracija, a $S(\lambda)$ koeficijent rasejanja kao funkcija talasne dužine λ . Utvrđeno je da se $S(\lambda)$ sporo menja sa λ , te često može da se prihvati približenje

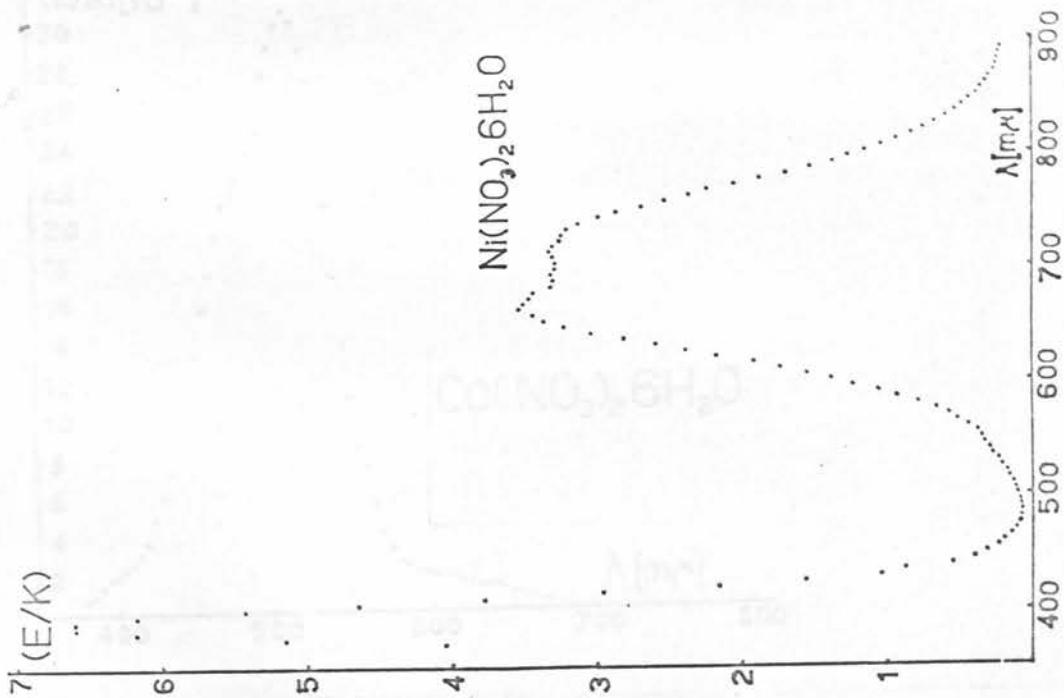
$$S(\lambda) = S = \text{const.} \quad (\text{IV.39})$$

Uz pretpostavku (IV.39), izraz (IV.38) svodi se na:

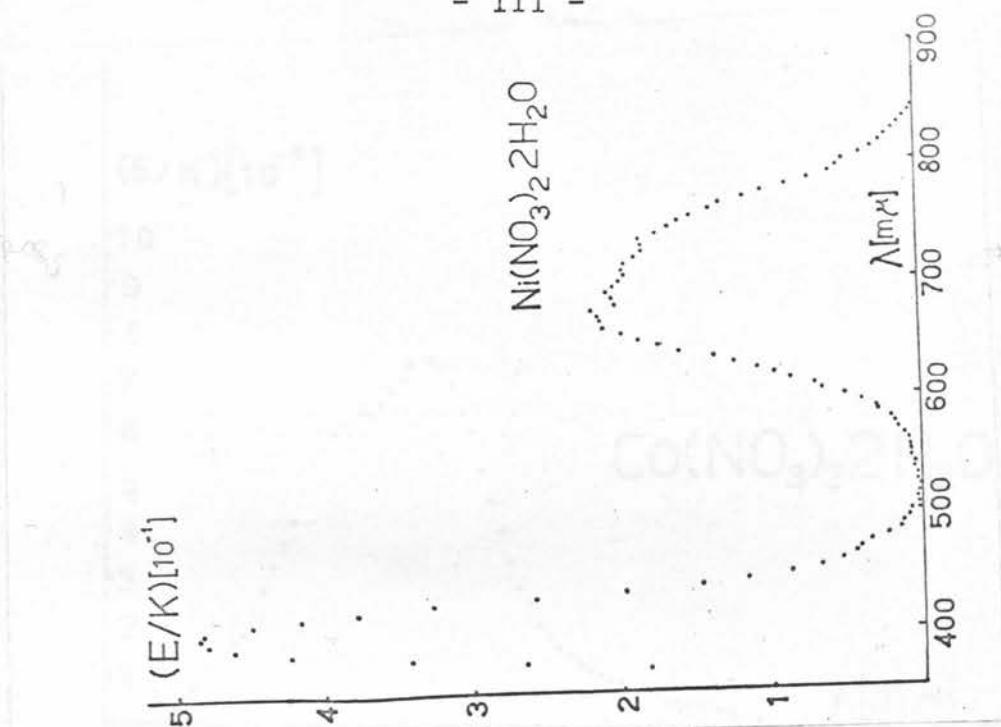
$$\varepsilon(\lambda) = K \frac{(1 - R_\infty(\lambda))^2}{2 R_\infty(\lambda)} \quad (\text{IV.40})$$

gde je K konstanta, čije poznавање у неким изучавањима nije neophodno.

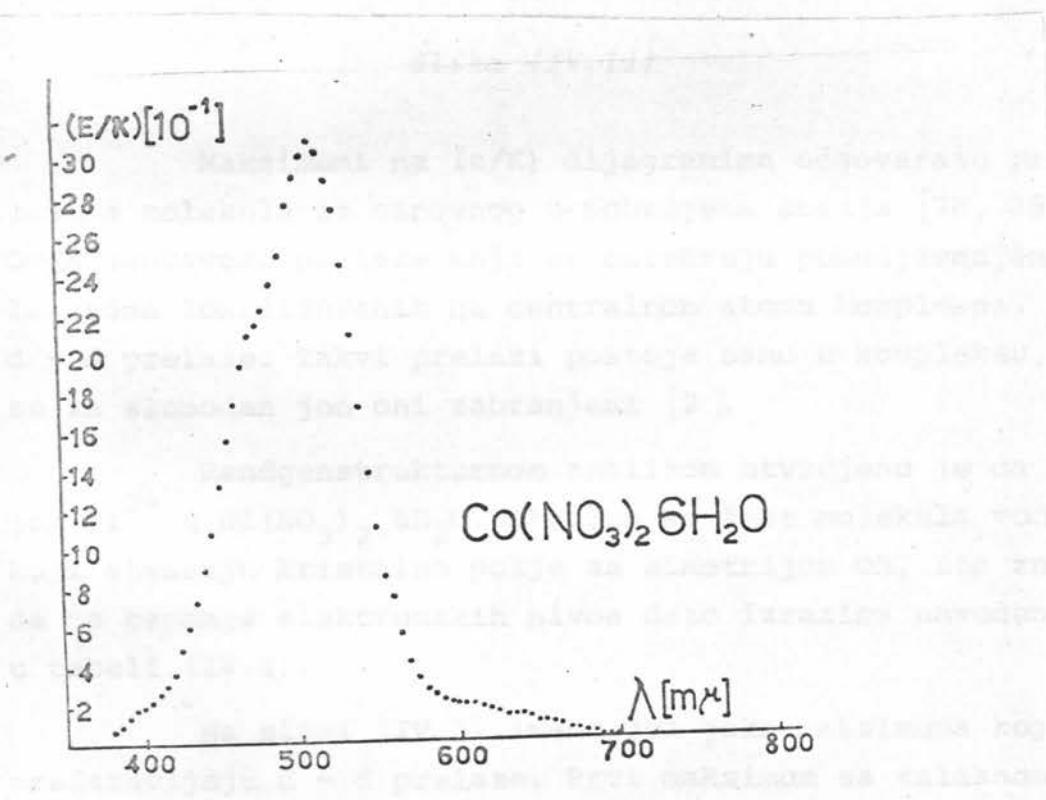
Pomoću relacije (IV.40) izračunata je relativna ekstinkcija (ε/K), za sva četiri navedena kompleksa. Grafički prikaz ovako izračunatih (ε/K), dat je na slikama (IV.8) - (IV.11).



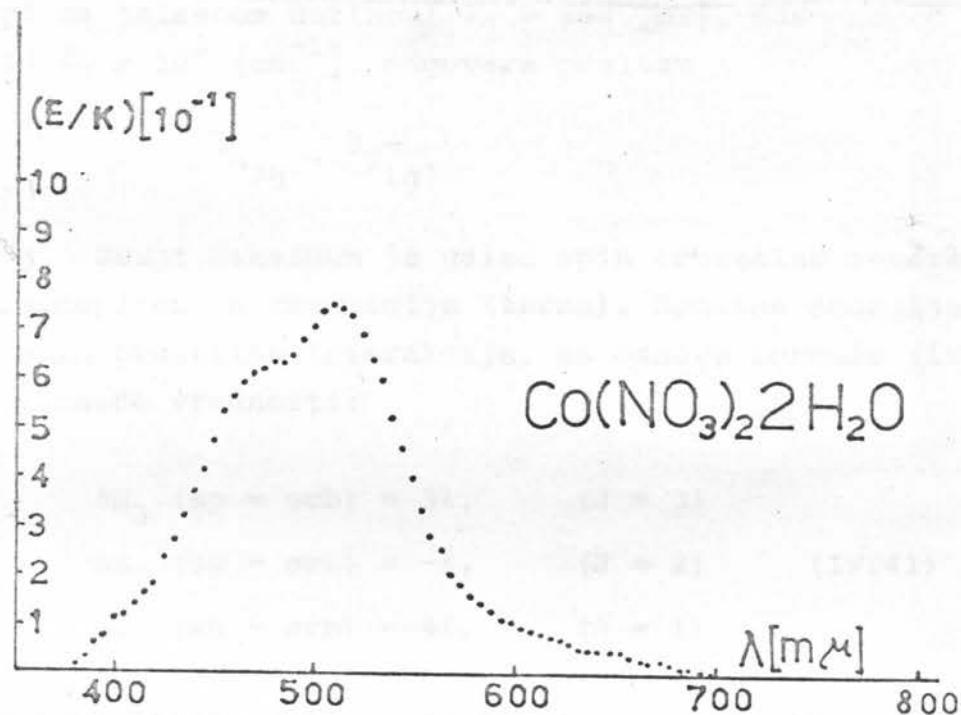
Slika (IV.8)



Slika (IV.9)



Slika (IV.10)



Slika (IV.11)

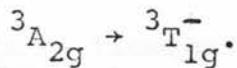
Maksimumi na (ϵ/K) dijagramima odgovaraju prelazima molekula iz osnovnog u pobudjena stanja [78, 79]. Ovde izučavamo prelaze koji se ostvaruju pobudjivanjem elektrona lokalizovanih na centralnom atomu kompleksa, tzv. d - d prelaze. Takvi prelazi postoje samo u kompleksu, dok su za slobodan jon oni zabranjeni [2].

Rendgenstruktturnom analizom utvrđeno je da je jon Ni^{2+} u $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, okružen sa šest molekula vode, koji stvaraju kristalno polje sa simetrijom Oh , što znači da je cepanje elektronskih nivoa dato izrazima navedenim u tabeli (IV.4).

Na slici (IV.8) imamo dva jaka maksimuma koji predstavljaju d - d prelaze. Prvi maksimum sa talasnom dužinom $\lambda_3 = 388 [\mu\text{m}]$, odnosno talasnim brojem $v_3 = 25.77 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$, može se pripisati prelazu



a drugi sa talasnom dužinom $\lambda_2 = 694 \text{ [m}\mu\text{]},$ odnosno
 $v_2 = 14.40 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}\text{]},$ odgovara prelazu



Drugi maksimum je usled spin orbitalne interakcije rascepljen na tri linije (terma). Dodatne energije usled spin orbitalne interakcije, na osnovu formule (IV.23'), imaju sledeće vrednosti:

$$\begin{aligned}\Delta E_3 \text{ (sp - orb)} &= 3\lambda, & (J = 3) \\ \Delta E_2 \text{ (sp - orb)} &= -\lambda, & (J = 2) \\ \Delta E_1 \text{ (sp - orb)} &= -4\lambda, & (J = 1)\end{aligned}\quad (\text{IV.41})$$

gde je λ konstanta spin orbitalne interakcije. Sa grafikom (IV.8), mogu se očitati sledeći položaji maksimuma dobijenih spin orbitalnim cepanjem: $\lambda_{2,3} = 660 \text{ [m}\mu\text{]},$ $\lambda_{2,2} = 690 \text{ [m}\mu\text{]} i \lambda_{2,1} = 735 \text{ [m}\mu\text{]},$ na osnovu čega sledi da konstanta spin orbitalne interakcije ima vrednost $\lambda = -230 \text{ [cm}^{-1}\text{]}.$

Na osnovu tabele (IV.4) sledi da za prelaze v_2 i v_3 važe formule:

$$v_2 = \frac{1}{2} [15B - 10(Dq) - \sqrt{\Delta^2}] + 20(Dq) \quad (\text{IV.42})$$

$$v_3 = \frac{1}{2} [15B - 10(Dq) + \sqrt{\Delta^2}] + 20(Dq) \quad (\text{IV.43})$$

gde je:

$$\Delta^2 = 225B^2 - 180B(Dq) + 100(Dq)^2. \quad (\text{IV.44})$$

Rešavanjem sistema (IV.42) - (IV.44) nalazimo:

$$(Dq) = \frac{9(a+b)}{680} \pm \sqrt{\left[\frac{9(a+b)}{680}\right]^2 - \frac{ab}{1360}} \quad (\text{IV.45})$$

$$B = \frac{1}{30}(a+b) - 2(Dq) \quad (\text{IV.46})$$

gde je:

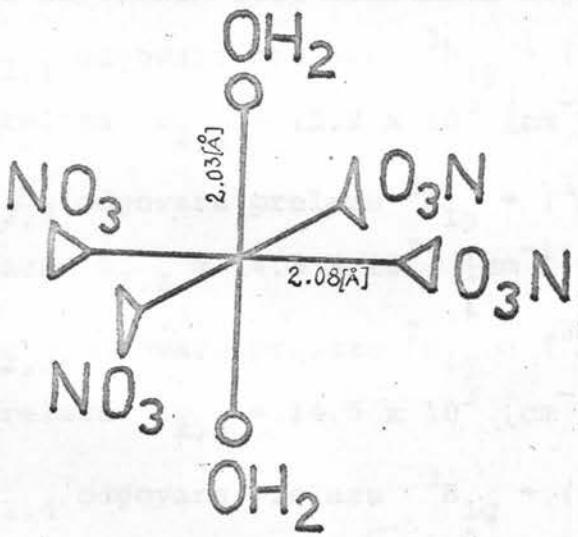
$$a = 2v_3, \quad b = 2v_2.$$

Na osnovu izmerenih $v_2 = 14.40 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}]$ i $v_3 = 25.77 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}]$, iz gornjih formula sledi za $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$:

$$(Dq) = 0.87 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}]; \quad B = 0.95 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}].$$

Rendgenostruktturnom analizom kristala $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, našli smo da je jon Ni^{2+} okružen sa četiri kiseonika iz (NO_3) grupa koji leže u ravni (x,y) i sa dva kiseonika iz molekula vode, koji leže na osi Z , kao što je to šematski prikazano na slici (IV.12).

Kristalno polje u kojem se nalazi jon Ni^{2+} u ovom slučaju ima simetriju D_{4h} (tetragonalno deformisan oktaedar spljošten u pravcu Z -ose). Cepanje elektronskih nivoa jona Ni^{2+} u ovom slučaju da to je u tabeli (IV.5).



Slika (IV.12)

Na grafikonu (IV.9) za $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, slično kao kod $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ izdvajaju se dva jaka maksimuma. Prvi uži maksimum ima talasnu dužinu $\lambda_3 = 398 \text{ [\mu]}$, odnosno $v_3 = 25.13 \times 10^3 \text{ [cm}^{-1}]$. Ako uporedimo ovaj maksimum sa odgovarajućim za $\text{NI}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, vidimo da je on pomeren za 10 [\mu] ka većim talasnim dužinama, ali njegovo cepa-

nje usled tetragonalne deformacije, na λ_3 (I) i λ_3 (II), odnosno ν_3 (I) i ν_3 (II), na grafikonu se ne može zapaziti, mada teorija takvo cepanje, u opštem slučaju, predviđa. U našem slučaju može se smatrati da se nivoi $^3A_{2g}^2$ i $^3E_g^3$ poklapaju. Iz poklapanja ovih nivoa sledi da je:

$$D_2 \ (4) = \frac{5}{3} D_4 \ (4). \quad (\text{IV.47})$$

. Drugi, širi maksimum, nalazi se približno na istom mestu kao i λ_2 u $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Može se zapaziti da ovaj maksimum nastaje superpozicijom šest bliskih maksimuma, sa talasnim dužinama: $\lambda_{2,1} = 660 \ [\mu]$, $\lambda_{2,2} = 675 \ [\mu]$, $\lambda_{2,3} = 690 \ [\mu]$, $\lambda_{2,4} = 710 \ [\mu]$, $\lambda_{2,5} = 735 \ [\mu]$ i $\lambda_{2,6} = 765 \ [\mu]$. Ovakav oblik maksimuma može se tumačiti istovremenim dejstvom spin orbitalne interakcije i tetragonalne deformacije kristalnog polja. Pošto je cepanje usled spin orbitalne interakcije veličina istog reda kao i cepanje usled tetragonalne deformacije kristalnog polja, njihovo razlikovanje je otežano. Ipak može se zaključiti da navedenih šest maksimuma odgovaraju sledećim prelazima:

$\lambda_{2,1}$ odgovara prelazu $^3B_{1g} \rightarrow (^3A_{2g}^1, J = 3)$ sa energijom prelaza $\nu_{2,1} = 15.2 \times 10^3 \ [\text{cm}^{-1}]$;

$\lambda_{2,2}$ odgovara prelazu $^3B_{1g} \rightarrow (^3E_g^2, J = 3)$ sa energijom prelaza $\nu_{2,2} = 14.8 \times 10^3 \ [\text{cm}^{-1}]$;

$\lambda_{2,3}$ odgovara prelazu $^3B_{1g} \rightarrow (^3A_{2g}^1, J = 2)$ sa energijom prelaza $\nu_{2,3} = 14.5 \times 10^3 \ [\text{cm}^{-1}]$;

$\lambda_{2,4}$ odgovara prelazu $^3B_{1g} \rightarrow (^3E_g^2, J = 2)$ sa energijom prelaza $\nu_{2,4} = 14.1 \times 10^3 \ [\text{cm}^{-1}]$;

$\lambda_{2,5}$ odgovara prelazu $^3B_{1g} \rightarrow (^3A_{2g}^1, J = 1)$ sa energijom prelaza $\nu_{2,5} = 13.6 \times 10^3 \ [\text{cm}^{-1}]$;

$\lambda_{2,6}$ odgovara prelazu ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^2$, $J = 1$) sa energijom prelaza $v_{2,6} = 13.1 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$.

Za konstantu spin orbitalne interakcije i ovde dobijamo $\lambda = -230 [\text{cm}^{-1}]$, kao i kod heksahidrata.

U odsustvu spin orbitalne interakcije imali bismo samo dva maksimuma sa talasnim dužinama:

λ_2 (I) = $694 [\mu\text{m}]$, koji odgovara prelazu ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}^1$, sa energijom prelaza v_2 (I) = $14.4 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$;

λ_2 (II) = $714 [\mu\text{m}]$, koji odgovara prelazu ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^2$, sa energijom prelaza v_2 (II) = $14.0 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$.

Dakle cepanje terma v_2 usled tetragonalne deformacije kristalnog polja iznosi $0.4 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$.

Na osnovu podataka iz tabele (IV.5), može se pokazati da su parametri (Dq) i B i u ovom slučaju određeni formulama (IV.45) i (IV.46) pri čemu a i b imaju vrednosti

$$a = 2 \left\{ v_3 + \frac{4}{3} [v_2 \text{ (II)} - v_2 \text{ (I)}] \right\} \quad (\text{IV.48})$$

$$b = 2 \left\{ v_2 \text{ (I)} + \frac{4}{3} |v_2 \text{ (II)} - v_2 \text{ (I)}| \right\}$$

Pomoću ovih formula za $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nalazimo:

$$(Dq) = 0.83 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}], \quad B = 0.89 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}],$$

dok za druga dva parametra $D_2(4)$ i $D_4(4)$ nalazimo:

$$D_2(4) = -8 \times 10^1 [\text{cm}^{-1}], \quad D_4(4) = -5 \times 10^1 [\text{cm}^{-1}].$$

U izrazima za energije terma, koji su navedeni u tabeli (IV.5) (Dq) označava vrednost parametra za one ligande koji se nalaze u XY-ravni, a to su $(\text{NO}_3)^-$ joni u našem slučaju. Prema tome, vrednost (Dq) koju smo ovde izračunali omogućuje nam da po formulama iz tabele

(IV.4), odredjujemo energije cepanja jona Ni^{2+} u oktaedarskom okruženju sa šest $(\text{NO}_3)^-$ jona.

Za kontrolu ovako dobijenih parametara kristalnog polja, poželjno bi bilo poznavanje energije ostalih prelaza kao što su $^3\text{B}_{1g} \rightarrow ^3\text{B}_{2g}$ i $^3\text{B}_{1g} \rightarrow ^3\text{E}_g^1$. Na osnovu izračunate vrednosti (Dq), sledi da ovim prelazima odgovaraju energije oko $8.3 \times 10^3 [\text{cm}^{-1}]$, odnosno talasne dužine $1200 [\mu\text{m}]$, što je u infracrvenom delu spektra, dakle van oblasti našeg merenja.

U spektrima $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nalazimo samo po jedan maksimum koji odgovara elektronskom prelazu jona Co^{2+} . Ovaj maksimum za oba kristala nalazi se približno na istom mestu sa $\lambda_3 = 510 [\mu\text{m}]$ i može se pripisati prelazu $^4\text{T}_{1g}^- \rightarrow ^4\text{T}_{1g}^+$. Prelaz $^4\text{T}_{1g}^- \rightarrow ^4\text{A}_{2g}$, takođe pada u oblast našeg merenja, ali pošto je to dvoelektronski prelaz, maksimum koji mu odgovara ima veoma mali intenzitet te nismo mogli pouzdano da ga identificujemo. Dve nepoznate B i (Dq) na osnovu samo jednog prelaza, naravno ne možemo pouzdano odrediti.

Na kraju ćemo još razmotriti rezultate analize spektra za nitrate nikla. Iz tabele (IV.6) vidimo da je (Dq) za $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, veće nego za hidratizirani jon,

Tabela (IV.6)

Parametri kristalnog polja

Parametar	Slobodan jon Ni^{2+}	Hidratizi- rani jon	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ $2\text{H}_2\text{O}$
$Dq [\text{cm}^{-1}]$	0.	850	870	830
$B [\text{cm}^{-1}]$	1130	940	950	890
β	1	0.83	0.84	0.79
REFERENCA	[78]	[78]	ovaj rad	ovaj rad

mada se u oba slučaja, u prvoj koordinacionoj sferi nalazi šest molekula vode. Povećanje (Dq) se može tumačiti

ti delovanjem jona $(NO_3)^-$ koji se nalaze u drugoj koordinacionoj sferi. Vrednost (Dq) za $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ pokazuje da ligand $(NO_3)^-$ izaziva slabiji spektrohemski efekat nego ligand (H_2O) [2,78]. Sa druge strane, vrednost B odnosno β , pokazuje da ligand $(NO_3)^-$ izaziva jači nefelauksetički efekat nego (H_2O) [2,78].

Ovakvo ponašanje $(NO_3)^-$ liganda može da se objasnji teorijom molekularnih orbitala. Na osnovu te teorije sledi da se $(NO_3)^-$ ligand ponaša kao π -donor [1]. Naime, usled π -veze koju $(NO_3)^-$ grupa preko p_z orbitale kiseonika ostvaruje sa t_{2g} orbitalama centralnog atoma kompleksa, orbitale t_{2g} prestaju da budu ne vezujuće, kao što je slučaj u okruženju sa H_2O , što je prikazano na slici (I.1), nego se cepaju na vezujuće t_{2g} orbitale sa nižim energijama i razvezujuće t_{2g}^* orbitale čija energija raste, odnosno približava se nivou e_g^* . Vezujuće orbitale t_{2g} popunjene su elektronima koje daju $(NO_3)^-$ ligandi, a razvezujuće orbitale t_{2g}^* popunjene su d-elektronima centralnog atoma kompleksa, tj. d - elektronima jona Ni^{2+} . Smanjenje rastojanja ($t_{2g}^* - e_g^*$) očituje se u smanjenju parametra (Dq) što smo eksperimentalno utvrdili. Sa druge strane, π - vezom se povećava kovalentni karakter veze, elektronski oblak se širi, usled čega dolazi do smanjenja parametra B , što je eksperimentalno takodje konstatovano.

V

Z A K L J U Č A K

U ovom radu odredjena je kristalna struktura sledećih hidratnih nitrata dvovalentnih metala:

- kadmium nitrata dihidrata, $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$;
- mangan nitrata monohidrata $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$;
- kobalt nitrata dihidrata $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$;
- nikal nitrata dihidrata $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

U cilju boljeg i potpunijeg razumevanja veza među atomima u kristalu, ispitivani su i elektronski spektrovi.

Sve kristalne strukture rešene su metodom rendgenske difrakcije. Položaj teškog atoma određen je iz Pattersonove sume, a položaji ostalih atoma određivani su iz trodimenzionalne Fourierove sinteze. Utvrđivanje položaja atoma i temperaturnih faktora vršeno je metodom najmanjih kvadrata. Rezultati ispitivanja ukratko se mogu formulisati u sledećim točkama:

1) Kristal $Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ima monoklinsku elementarnu celiju sa $a = 5.972(2)$ [Å], $b = 3.996(4)$ [Å], $c = 12.129(6)$ [Å], $\beta = 102.19(4)$ [$^{\circ}$] i pripada prostornoj grupi $P2_1/c$. Elementarna celija sadrži četiri formulne jedinice. Svi atomi su u opštim položajima. Koordinate i temperaturni parametri svih atoma jedne asimetrijske jedinice dati su u tabelama (III.1) i (III.2) na strani 43 i 44. Atom Cd je koordiniran sa sedam kiseonika koji leže u temenima deformisane pentagonalne bipiramide.

2) Kristal $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ pripada prostornoj grupi $P2_1$, sa $a = 7.292(3)$ [Å], $b = 13.087(6)$ [Å], $c = 6.115(2)$ [Å] i $\beta = 114.73(3)$ [$^{\circ}$]. Elementarna celija sadrži dva simetrijski nezavisna atoma mangana, sa različitim koordinacijama. Jedan mangan je koordiniran sa

osam kiseonika iz četiri nitratnih grupa, pri čemu svaka nitratna grupa ovom manganu koordinira bidentatno, dok je drugi atom mangana oktaedarski koordiniran sa dva kiseonika iz molekula vode i sa četiri kiseonika iz $(NO_3)_2$ grupa. S obzirom na ovakvu koordinaciju za kristal se može reći da pretstavlja stehiometrijsku smešu anhidratnog i dihydratnog nitrata. Koordinate i temperaturni parametri atoma ovog kristala dati su u tabelama (III.6) i (III.7) na strani 55 i 56.

3. Elementarna čelija $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ima monoklinsku singoniju sa $a = 6.019(4)$ [Å], $b = 8.629(4)$ [Å], $c = 5.729(2)$ [Å] i $\beta = 92.65(4)$ [$^\circ$], a pripada prostornoj grupi $P2_1/n$. Atom kobalta je u specijalnom položaju, a koordiniran je oktaedarski. Koordinate atoma i temperaturni parametri dati su u tabelama (III.9) i (III.10) na strani 69 i 70.

4) $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ima dimenziije elementarne čelije: $a = 5.766(4)$ [Å], $b = 5.907(4)$ [Å], $c = 8.467(5)$ [Å], $\beta = 90.96(4)$ [$^\circ$], a pripada prostornoj grupi $P2_1/c$. Ovaj kristal je izostrukturan sa $Zn(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ i $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Atom Ni je u centru simetrije elementarne čelije, a koordinacioni poliedar ima oblik tetragonalno deformisanog oktaedra, spljoštenog u pravcu na kojem leže kiseonici iz molekula vode. Koordinate atoma i temperaturni parametri dati su u tabelama (III.13) i (III.14) na stranama 77 i 78.

5) U sve četiri strukture, koordinacioni poliedri su dvodimenzionalno povezani preko zajedničkih nitratnih grupa i obrazuju slojeve. Slojevi su medjusobno povezani vodoničnim vezama. Slojeviti karakter u strukturi, svakako ima uticaja na neke fizičke osobine ovih kristala.

6) Iz geometrijskog rasporeda atoma, može se zaključiti da se molekul vode, za centralni atom vezuje preko elektronskog para iz sp^3 hibridne orbitale kiseonika, dok nitratne grupe, sa centralnim atomom

ostvaruju σ - vezu preko elektronskog para iz sp^2 hibridne orbitale.

7) Iz refleksionih spektara za $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ i $Ni(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ odredjeni su parametri kristalnog polja B i (Dq) , što je prikazano u tabeli (IV.6).

Utvrđeno je da $(NO_3)^-$ kao ligand izaziva slabiji spektrohemski efekat nego (H_2O) , dok je nefelaučni efekat liganda $(NO_3)^-$ jači nego liganda (H_2O) . Iz ovog se može zaključiti da $(NO_3)^-$ ion sa centralnim atmom obrazuje π - donorsku vezu koja uvećava kovalentni karakter veze Ni - $(NO_3)^-$.

VI
DODATCI

Dodatak I.

PROGRAM ZA IZRAČUNAVANJE SFERNIH KOORDINATA ATOMA
(Računski jezik Fortran IV)

Programer N.Milinski

1 C 1.KARTA:

```
2 C      FORMAT(15A2,5F10.5)
3 C KOL1=30 NAZIV KRISTALA,31-60 PERIODI RESETKE,61-70 COS MONOKLINSKOG UGLA,
4 C 71-80 RAZMER,(RAZMER JE BROJ CM KOJIM JE PREDSTAVLJEN 1 ANGSTREM)
5 C 2.KARTA: FORMAT(4A,6X,3F10.5,9X,I1)
6 C KOL1=4 NAZIV ATOMA, 11-40 PRAVOLINISKE KORDINATE ATOMA: X/A,Y/B,Z/C
7 C KOL 50 IND, ZA ATOM KOJI SE POSTAVLJA U POL KORDINATNOG SISTEMA KORISTITI IND=1
8 C 2 ZA OSTALE ATOME KORISTITI IND=1
9 C MOGUC RACUN ZA PROIZVOLJAN BROJ SETOVA, U SVAKOM SETU PRVA KARTICA IMA
10 C ZA IND=2,OSTALE KARTICE IZ ISROG SETA IMAJU IND=1
11 C ZA PRELAZ SA JEDNOG KRISTALA NA DRUGI KORISTITI DVE POMOCNE KARTICE,PRVA
12 C SA IND=0 ,DRUGA SA IND=2 ,ZATIM SLEDE KARTICE DRUGOG KRISTALA
13 C KRAJ RACUNA NAREDOVUJEMO SA DVE KARTICE SA IND=0
14      EXTERNAL ACUS
15      DIMENSION KRIST(15)
16      RAD=57,29578
17      IN=4
18      IO=5
19      9 WRITE(ID,10)
20      10 FORMAT(1H1,12HPROGRAM MIL )
21      WRITE(ID,19)
22      19 FORMAT(1H ,39H IZRACUNAVANJE SFERNIH KORDINATA ATOMA )
23      READ(IN,11) KRIST,A,B,C,ACOSB,RAZMER
24      11 FORMAT(15A2,5F10.5)
25      WRITE(ID,18) KRIST,A,B,C,ACOSB,RAZMER
26      18 FORMAT(1H ,15A2,2HA=,F8.5,2X,2HB=,F8.5,2X,2HC=,F8.5,2X,5HCOSB=,F8.
27      10,2X,7HRAZMER=,F8.5)
28      111 READ(IN,12) ATOM,X,Y,Z,IND
29      12 FORMAT(A4,6X,3F10.5,9X,I1)
30      IF(IND=1) 112,113,114
31      112 READ(IN,12) ATOM,X,Y,Z,IND
32      IF(IND=1) 8,9,9
33      8 WRITE(ID,13)
34      13 FORMAT(12H KRAJ,IND=0 )
35      STOP
36      114 WRITE(ID,14) ATOM
37      14 FORMAT(21HOPOL SISTEMA U ATOMU:,A4)
38      WRITE(ID,15)
39      15 FORMAT(107HOATOM      SFERNE KORDINATE
40      2      P R A V O L I N I J S K E K O R D I N A T E // / 14X,1HR,12X
41      31H(180+THETA),6X,8H(360-FT),24X,1HX,14X,1HY,14X,1HZ)
42      16 FORMAT(1HOA4,5X,F10.5,5X,F10.5,5X,F10.5,20X,F10.5,5X,F10.5,5X,F10.
43      15)
44      X0=X
45      Y0=Y
46      Z0=Z
```

```
47      R=0,
48      THETA=0,
49      FI=0,
50      WRITE(10,16) ATOM,R,THETA,FI,X0,Y0,Z0
51      READ(1N,12) ATOM,X,Y,Z,IND
52      CALL POLY(X0,Y0,Z0,X,Y,Z,A,B,C,ACOSB,YCOSTH,YFI,DELR)
53      R=DELR*RAZMER
54      THETA=180,
55      FI=0,
56      ACOSTH=YCOSTH
57      AFI=YFI
58      WRITE(10,16) ATOM,R,THETA,FI,X,Y,Z
59      READ(1N,12) ATOM,X,Y,Z,IND
60      IF(IND=1) 8,30,30
61      30 CALL POLY(X0,Y0,Z0,X,Y,Z,A,B,C,ACOSB,YCOSTH,YFI,DELR)
62      R=DELR*RAZMER
63      IF(0.9998-ACOSTH) 31,32,32
64      31 TH1=ACOS(YCOSTH)
65      TH1=180.+(RAD*TH1)
66      FI1=YFI*RAD
67      WRITE(10,17) ACOSTH
68      FIO=FI1
69      FIS=0.
70      WRITE(10,16) ATOM,R,TH1,FIS,X,Y,Z
71      GO TO 111
72      32 CALL POLA(ACOSTH,YCOSTH,AFI,YFI,TH1,FI1)
73      FIO=FI1
74      FIS=0.
75      TH1=180.+TH1
76      WRITE(10,16) ATOM,R,TH1,FIS,X,Y,Z
77      GO TO 111
78      113 CALL POLY(X0,Y0,Z0,X,Y,Z,A,B,C,ACOSB,YCOSTH,YFI,DELR)
79      R=DELR*RAZMER
80      IF(0.9998-ACOSTH) 115,116,116
81      115 TH1=ACOS(YCOSTH)
82      TH1=180.+(RAD*TH1)
83      FI1=YFI*RAD
84      FI1=FI1-FIO
85      FI1=360.-FI1
86      WRITE(10,17) ACOSTH
87      17 FORMAT(SSH RACUNATO SA POLY BEZ POLA, ACOSTH#,F10.5)
88      IF(FI1=360.) 117,118,118
89      116 CALL POLA(ACOSTH,YCOSTH,AFI,YFI,TH1,FI1)
90      FI1=FI1-FIO
91      FI1=360.-FI1
92      TH1=180.+TH1
93      IF(FI1=360.) 117,118,118
94      118 FI1=FI1-360.
95      117 WRITE(10,16) ATOM,R,TH1,FI1,X,Y,Z
96      GO TO 111
97      END
0 ERRORS COMPILATION COMPLETE
```

PAGE 1 MIL VORTEX FTN IV

```
1      FUNCTION ACOS(YCOSTH)
2      IF(YCOSTH) 2,1,2
3      1 ACOS=(3.1415/2.)
4      GO TO 8
5      2 YSINTH=(1.-(YCOSTH)**2)
6      YSINTH=SQRT(YSINTH)
7      YSINTH=YSINTH/YCOSTH
8      ACOS=ATAN(YSINTH)
9      IF(ACOS) 5,8,8
10     5 ACOS=(3.1415+ACOS)
11     8 RETURN
12     END
```

0 ERRORS COMPILATION COMPLETE

PAGE 1 MIL VORTEX FTN IV

```
1      SUBROUTINE POLA(ACOSTH,YCOSTH,AFI,YFI,TH1,FI1)
2      PI=3.1415
3      RAU=57.29578
4      ASINTH=(1.-(ACOSTH)**2)
5      ASINTH=SQRT(ASINTH)
6      YSINTH=(1.-(YCOSTH)**2)
7      YSINTH=SQRT(YINTH)
8      DELFI=(YFI*AFI)
9      IF(DELFI=0.) 57,63,68
10     67 DELFI=DELFI*(2.*PI)
11     GO TO 69
12     68 DELFI=DELFI
13     69 IF(DELFI=PI) 70,71,71
14     70 INDEKS=1
15     GO TO 72
16     71 INDEKS=1
17     72 YCOSFI=COS(DELFI)
18     YCOST1=(ACOSTH*YCOSTH)+((ASINTH*YSINTH)*YCOSFI)
19     IF(YCOST1+0.999998) 76,76,77
20     76 TH1=180.
21     GO TO 78
22     77 TH1=ACOS(YCOST1)
23     TH1=RAD*TH1
24     78 YSINT1=(1.-(YCOST1)**2)
25     YSINT1=SQRT(YSINT1)
26     YCOSAL=YCOSTH*(ACOSTH*YCOST1)
27     YCOSAL=(YCOSAL)/(ASINTH*YSINT1)
28     AL=ACOS(YCOSAL)
29     IF(INDEKS=0) 73,73,74
30     73 FI1=(PI+AL)
31     GO TO 75
32     74 FI1=(PI+AL)
33     75 FI1=RAD*FI1
34     RETURN
35     END
0 ERRORS COMPILEATION COMPLETE
```

PAGE 1 MIL VORTEX FTN IV

```
1      SUBROUTINE POLY(XD,YD,ZD,XJ,YJ,ZJ,A,B,C,ACOSB,YCOSTH,YFI,DELR)
2      PI=3.1415
3      DELX=(XJ-XD)*A
4      DELY=(YJ-YD)*B
5      DELZ=(ZJ-ZD)*C
6      DELR=(DELX*DELZ)*2.
7      DELRD=(DELX**2)+(DELZ**2)+(DELR*ACOSB)
8      DELR=DELRD+(DELY**2)
9      DELRD=SQRT(DELRD)
10     DELR=SQRT(DELRD)
11     YCOSTH=(DELY/DELR)
12     IF(DELRD) 51,51,52
13     51 YFI=0.
14     GO TO 55
15     52 YCOSFI=(DELZ+(DELX)*ACOSB)
16     YCOSFI=(YCOSFI/DELRD)
17     IF(DELX) 53,54,54
18     53 YFI=ACOS(YCOSFI)
19     YFI=(2.*PI)-YFI
20     GO TO 55
21     54 YFI=ACOS(YCOSFI)
22     55 RETURN
23     END
0 ERRORS COMPILEATION COMPLETE
/EXEC
```

PROGRAM MIL
IZRACUNAVANJE SFERNIH KORDINATA ATOMA
NIKAL NITRAT OMIHURAT INVER A# 5.76600 Ba 5.90700 C# 8.46700 COSU# 0.016660 RAZMER# 2.00000

POL SISTEMA U ATOMU: NI
ATOM SFERNE KORDINATE PRAVOLINIJSKE KORDINATE

	R	(180+THETA)	(360+FI)	X	Y	Z
N1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	" .50000
0W	4.05670	180.00000	0.00000	" .24330	" .24770	" .51180
01	4.20792	261.73596	0.00000	" .04870	" .13360	" .27150
0P1	4.20792	278.26208	180.00005	" .04670	" .13360	" .72850
03	4.12328	268.63672	91.60217	" .25230	" .21850	" .42200
03P	4.12032	271.40734	271.59443	" .25230	" .21610	" .57000
0WP	7.24332	323.58423	42.25293	" .24330	" .43770	" .24770

POL SISTEMA U ATOMU: N
ATOM SFERNE KORDINATE PRAVOLINIJSKE KORDINATE

	R	(180+THETA)	(360+FI)	X	Y	Z
N	0.00000	0.00000	0.00000	" .24410	" .33510	" .29540
01	2.53233	180.00000	0.00000	" .04870	" .36640	" .22630
02	2.45681	301.91457	0.00000	" .42350	" .41460	" .24220
03	2.54869	298.38164	180.40308	" .25230	" .21650	" .42200

POL SISTEMA U ATOMU: D
ATOM SFERNE KORDINATE PRAVOLINIJSKE KORDINATE

R (180+THETA) (360+FI) X Y Z

TABELA (D. III. 1)/1

KADMUUM NITRAT DIMITRAT
RE-CYCLE 3

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
1	0	-16	8.3940	4.5554	1	2	-3	58.5528	62.0495
1	0	-14	44.1653	41.4706	1	2	-2	49.2382	48.6805
1	0	-12	67.2674	68.8535	1	2	-1	93.0270	92.2991
1	0	-10	24.6899	22.4997	1	2	1	21.5590	17.7918
1	0	-8	7.2683	3.8054	1	2	2	5.9414	4.7920
1	0	-6	68.6428	65.4331	1	2	3	124.5790	114.6129
1	0	-4	126.3974	118.3676	1	2	5	110.2287	100.4781
1	0	-2	145.5528	143.4235	1	2	6	104.6675	96.6847
1	0	0	4.6070	1.2316	1	2	7	53.4687	46.3800
1	0	2	164.7896	161.1867	1	3	-14	44.6200	39.1004
1	0	4	139.0816	125.8872	1	3	-12	17.2534	12.4926
1	0	6	105.0030	101.4697	1	3	-11	17.1942	16.3660
1	0	10	32.2303	30.0053	1	3	-10	24.3284	24.6973
1	0	12	41.3586	43.6034	1	3	-9	33.2479	34.2274
1	0	14	29.0621	29.2030	1	3	-8	33.3075	33.2480
1	1	-16	22.5467	22.1640	1	3	-7	26.5350	26.7414
1	1	-15	8.1954	9.3385	1	3	-6	21.9913	22.0840
1	1	-14	26.4231	25.6826	1	3	-5	15.9530	15.2301
1	1	-12	9.2923	8.3108	1	3	-4	11.5249	11.3318
1	1	-11	18.6330	18.8081	1	3	-3	28.0259	27.9882
1	1	-10	45.5742	44.9462	1	3	-2	8.8189	9.3612
1	1	-9	33.6505	38.6284	1	3	-1	15.3977	16.9536
1	1	-8	92.7624	91.1864	1	3	0	27.2432	24.6705
1	1	-7	32.7447	30.5265	1	3	1	26.9450	27.4099
1	1	-6	109.1664	107.6637	1	3	2	55.7424	59.8422
1	1	-5	27.0493	27.7234	1	3	3	56.2594	59.8078
1	1	-4	22.8673	22.9512	1	3	4	3.7497	3.3460
1	1	-3	93.5563	92.9732	1	3	5	28.2794	22.0534
1	1	-2	100.6793	99.0359	1	3	6	52.1778	1
1	1	-1	76.2316	80.8210	1	3	7	71.5692	1
1	1	0	143.3723	153.9313	1	3	8	38.7055	53.4076
1	1	1	14.9206	8.9836	1	3	9	51.6572	53.4076
1	1	2	147.6997	135.4915	1	3	10	23.3965	24.8589
1	1	3	24.2203	21.1379	1	3	11	52.1778	30.9629
1	1	4	53.8452	47.8368	1	3	13	71.5692	7.8427
1	1	5	20.0792	15.4747	1	3	14	16.4003	17.6034
1	1	6	53.8899	51.7608	1	3	15	16.9594	18.5065
1	1	7	6.2992	3.1369	1	4	-15	14.5404	13.9606
1	1	8	79.5452	80.7408	1	4	-13	41.3772	43.3652
1	1	9	36.9454	39.5143	1	4	-12	6.0271	7.5378
1	1	10	53.7520	55.3974	1	4	-11	40.4976	44.8102
1	1	11	10.9770	10.6722	1	4	-9	22.8151	22.5701
1	1	12	21.4993	20.1120	1	4	-7	19.8146	22.5019
1	1	13	11.3349	10.3294	1	4	-5	11.9051	8.4928
1	1	14	16.6314	18.6721	1	4	-5	95.8486	95.8732
1	1	15	11.3162	10.3872	1	4	-3	125.7382	127.3851
1	1	16	25.4279	25.0841	1	4	-2	12.9152	12.5139
1	2	-16	5.9478	7.0842	1	4	-1	91.2752	90.0888
1	2	-15	7.6895	8.9953	1	4	0	59.3281	56.1717
1	2	-14	13.7651	14.5891	1	4	1	41.8655	40.4553
1	2	-13	22.9865	24.9796	1	4	2	17.9807	15.2423
1	2	-12	39.9758	39.3479	1	4	3	105.5435	103.1464
1	2	-11	31.0376	30.3448	1	4	4	5.7140	5.1703
1	2	-10	41.0679	44.5443	1	4	5	99.6095	96.7523
1	2	-9	29.7575	23.3235	1	4	6	13.3215	13.2867
1	2	-8	29.0834	24.9979	1	4	7	63.0219	57.1891
1	2	-7	9.7428	7.6639	1	4	8	13.7688	12.4377
1	2	-6	62.9511	63.2206	1	4	9	14.3615	13.8308
1	2	-5	62.0044	61.5545	1	4	10	8.0362	9.1257
1	2	-4	127.6578	129.7981	1	4	11	47.3708	45.1552
					1	4	12	5.1810	7.1330

37.1877 37.1396
8.3567 5.9515
12.3002 12.8903
21.3353 21.8242
6.5340 7.3326
11.1671 11.0990
11.1485 10.4538
22.0882 23.0459
63.6369 67.7293
12.6431 12.0490
72.3515 83.8688
20.3476 19.0358
53.2824 53.3647
14.1671 19.5887
44.2846 44.2638
23.7879 22.5729
89.2065 89.5824
38.7085 38.9856
88.7443 87.6180
11.1485 8.4331
68.4825 62.9879
33.7064 29.5079
5.9569 8.3926
6.8881 3.2387
33.8368 34.2994
12.9749 14.9257
53.4501 51.9838
19.3598 20.3564
25.0515 25.4082
16.0127 16.9461
21.6000 18.7674
19.4605 21.0355
35.5179 38.3577
11.0180 11.3521
19.4754 21.5864
16.3034 14.9910
20.2097 22.1574
25.2639 22.2535
55.0864 51.9058
16.1058 13.3324
73.9878 75.0920
31.7271 29.2698
34.3326 28.5946
9.0984 8.1645
58.8026 59.6303
57.7179 58.6046
31.7271 29.2698
34.3326 28.5946
30.4710 28.5946
9.0984 8.1645
58.8026 59.6303
57.7179 58.6046
48.3586 46.7529
19.6692 18.2809
11.8641 10.8948
70.3350 73.8486
57.7179 58.6046
76.5820 74.2307
48.3586 46.7529
19.6692 18.2809
11.7523 11.5384
17.2315 18.2358
26.9785 26.7724
18.7448 17.6353
16.1633 17.5868
13.8769 14.1639
11.9238 10.7788
21.3428 21.6073
53.7147 54.1694
30.3491 41.8025
24.6228 27.8500

K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
2	-1	52.8303	53.4056	1	7	-3	9.5383	9.9301	1	11	-2	14.1437	16.2950
2	-2	54.7845	53.8478	1	7	-2	37.1281	46.5334	1	11	-1	24.4439	24.1578
2	-3	29.0355	27.7885	1	7	-1	48.6716	51.7258	1	11	0	25.6814	27.0637
2	-4	19.0159	12.3434	1	7	0	69.2801	55.4741	1	11	1	30.0424	30.8253
2	-5	55.5710	53.6809	1	7	1	32.6776	35.1625	1	11	2	16.8960	17.1239
2	-6	87.1341	86.3001	1	7	2	49.5923	42.7801	1	11	3	18.7895	19.5144
2	-7	68.8738	70.1737	1	7	5	26.4940	23.5459	1	11	5	9.2923	7.0260
2	-8	84.5399	83.3048	1	7	6	27.7650	26.8500	1	11	6	16.9035	16.9836
2	-9	113.4044	113.2106	1	7	7	46.3271	42.8746	1	11	7	20.1575	19.7918
2	-10	154.1331	146.9571	1	7	8	50.2819	51.0029	1	12	-5	23.8364	25.2289
2	-11	85.1400	79.9795	1	7	9	22.1851	21.0333	1	12	-4	11.0031	9.9148
2	-12	17.6852	16.3584	1	7	10	30.1691	28.4927	1	12	-3	33.5610	32.8285
2	-13	22.4796	25.1357	1	7	11	7.6038	8.6825	1	12	-1	18.2416	15.7203
2	-14	34.1126	33.1044	1	7	12	5.9973	7.4639	1	12	2	9.4297	7.6933
2	-15	52.9357	59.2557	1	8	-12	29.9492	31.3088	1	12	3	25.8781	23.1326
2	-16	42.9725	44.3714	1	8	-11	21.9839	23.7798	2	7	-14	32.1521	32.6065
2	-17	56.4245	54.8106	1	8	-9	13.3663	11.0579	2	7	-12	14.2012	11.5819
2	-18	58.0869	57.5309	1	8	-8	6.6123	4.0002	2	8	-8	62.6045	63.5205
2	-19	27.6010	28.5265	1	8	-7	5.4307	3.0756	2	8	-6	113.6243	110.7541
2	-20	14.7379	16.8228	1	8	-5	7.3754	5.8533	2	8	-4	33.8704	31.4232
2	-21	7.9691	7.4621	1	8	-4	72.0458	73.8405	2	8	-2	9.8402	9.4524
2	-22	14.2869	12.5594	1	8	-3	18.7933	18.1994	2	8	-1	40.4976	42.2266
2	-23	10.0601	8.9113	1	8	-2	52.3207	53.7171	2	9	0	118.5780	110.7617
2	-24	13.4706	14.1117	1	8	0	9.7955	11.4383	2	9	2	46.7893	44.6311
2	-25	37.6052	36.4688	1	8	1	16.7283	16.8848	2	9	4	22.5169	22.1435
2	-26	49.9688	50.4601	1	8	2	35.5477	36.7089	2	9	6	72.9627	72.0499
2	-27	10.0601	8.9113	1	8	4	47.8293	46.3399	2	9	8	8.3008	6.2444
2	-28	13.4706	14.1117	1	8	5	10.8466	11.0132	2	9	12	51.6498	58.3148
2	-29	37.6052	36.4688	1	8	6	33.7585	34.8738	2	9	10	16.7693	17.7066
2	-30	19.0206	22.5295	1	9	7	9.1730	7.3394	2	9	14	7.7007	6.4835
2	-31	49.9688	50.4601	1	8	8	26.3625	19.4429	2	1	-15	24.8353	23.0235
2	-32	32.3012	26.8445	1	8	16	17.4328	19.2260	2	1	-14	59.0635	59.5238
2	-33	10.5260	10.3403	1	8	11	9.7955	9.4044	2	1	-12	5.6122	8.7468
2	-34	33.7958	35.9779	1	8	12	26.6356	25.0686	2	1	-11	51.3106	53.6807
2	-35	70.5288	75.2778	1	9	-18	26.6420	21.5385	2	1	-10	23.1356	22.5663
2	-36	63.2866	66.5794	1	9	-8	36.7143	37.1334	2	1	-8	8.0063	6.2861
2	-37	88.9120	88.7105	1	9	-6	37.8773	39.6381	2	1	-7	70.5959	66.5117
2	-38	14.4658	15.5201	1	9	-4	21.6782	18.5275	2	1	-6	54.4528	51.4538
2	-39	95.6138	95.2203	1	9	-2	24.3460	27.2162	2	1	-5	174.9429	169.9981
2	-40	12.9749	12.5813	1	9	-1	8.3530	9.0688	2	1	-4	93.4221	91.2328
2	-41	8.6773	7.6452	1	9	0	63.1636	63.1303	2	1	-3	85.8817	90.2885
2	-42	44.2026	42.8735	1	9	1	14.0148	13.7323	2	1	-2	45.9734	44.6061
2	-43	60.2711	57.3411	1	9	2	61.7323	60.2512	2	1	-1	38.6339	37.1442
2	-44	12.9749	12.5813	1	9	4	15.0734	13.2403	2	1	0	33.8704	33.8772
2	-45	44.2026	42.8735	1	9	5	21.7155	22.1863	2	1	1	97.4514	92.7343
2	-46	89.1692	86.3387	1	9	9	6.2358	4.8058	2	1	2	60.8936	56.2540
2	-47	60.2711	57.3411	1	9	7	0.2358	4.8058	2	1	3	133.6997	124.1424
2	-48	83.2763	74.9456	1	9	8	35.6185	36.7787	2	1	5	35.4172	37.2730
2	-49	29.3193	23.8633	1	9	9	13.1873	13.3400	2	1	6	46.5396	40.1660
2	-50	32.0999	27.5431	1	9	10	27.7889	28.2832	2	1	7	31.8911	30.6764
2	-51	15.7741	14.8734	1	9	11	10.3247	10.1644	2	1	8	10.8140	19.3546
2	-52	13.8732	9.5863	1	10	-10	29.2618	21.3612	2	1	9	21.9764	17.8351
2	-53	26.1361	26.1027	1	10	-9	8.9307	5.8392	2	1	10	23.1543	23.7943
2	-54	19.3934	21.1408	1	10	-8	32.9609	33.3240	2	1	12	37.7468	37.1203
2	-55	32.2713	34.4259	1	10	-5	21.0110	20.3519	2	1	8	10.8140	19.3546
2	-56	28.7192	30.6253	1	10	-4	3.9109	32.1131	2	1	9	21.9764	17.8351
2	-57	7.6448	5.2448	1	10	-3	13.3625	14.2704	2	1	10	23.1543	23.7943
2	-58	14.9019	17.1808	1	10	-2	29.1426	19.4705	2	1	11	14.9283	18.0703
2	-59	7.5292	7.3072	1	10	-1	0.7241	3.5880	2	1	12	37.7468	37.1203
2	-60	21.3353	21.4352	1	10	1	14.3501	12.6953	2	1	13	9.7731	8.4751
2	-61	51.9741	55.0428	1	10	2	31.5296	30.8916	2	1	14	23.8475	23.2969
2	-62	14.2683	16.3462	1	10	3	17.0228	18.4751	2	1	15	8.7772	7.5691
2	-63	78.7849	81.1600	1	10	4	35.3650	33.9516	2	1	16	15.9568	15.7812
2	-64	25.3497	27.6101	1	10	5	18.8902	18.3501	2	2	15	22.4237	19.9218
2	-65	59.8388	64.2486	1	10	6	22.5057	23.1591	2	2	14	19.3673	20.0213
2	-66	5.6581	3.5253	1	10	7	17.5521	14.6191	2	2	13	17.4402	17.2018
2	-67	33.9337	34.8707	1	11	-5	15.7816	14.8024	2	2	12	6.792	6.4891
2	-68	18.632	18.6522	1	11	-7	21.7565	21.9573	2	2	11	21.8646	21.6511
2	-69	77.8754	78.5639	1	11	-5	12.4198	12.3771	2	2	10	31.2985	32.8748
2	-70	26.2181	25.8514	1	11	-5	7.1938	8.7100	2	2	9	62.3920	65.3558
2	-71	76.7572	78.1790	1	11	-3	12.6916	12.3230	2	2	8	43.1626	45.8260

Cd(NO₃)₂·2H₂O/1

TABELA (D.III.1)/2

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
4	2	-	9.8099	1.6347	2	7	-4	51.1429	52.3939	2	10	0	32.7355	41.7559
4	3	-	41.0977	43.2440	2	7	-3	18.1745	17.3080	2	10	1	23.8774	23.8904
4	4	-	8.8523	10.1486	2	7	-2	51.0937	52.6873	2	10	2	23.9855	23.4810
4	5	-	15.4461	23.6774	2	7	-1	27.9066	27.2894	2	10	3	13.2283	12.9665
4	7	-	41.9773	42.0179	2	7	0	9.9110	7.4685	2	10	4	7.4249	6.6690
4	8	-	14.2645	12.8193	2	7	1	6.7129	6.4805	2	10	5	6.8471	5.3685
4	9	-	54.7472	56.4846	2	7	2	35.1116	33.9802	2	10	7	11.9163	12.3994
5	-15	-	8.7481	9.5714	2	7	3	17.5521	17.8461	2	10	8	24.5595	24.6190
4	7	-	41.9773	42.0179	2	7	5	36.7669	36.6259	2	11	7	11.4131	11.4987
4	8	-	14.2645	12.8193	2	7	1	6.7129	6.4805	2	11	6	17.3061	16.5844
4	9	-	54.7472	56.4846	2	7	2	35.1116	33.9802	2	11	5	19.1548	19.3527
4	11	-	25.1521	21.9051	2	7	3	17.5521	17.8461	2	11	4	18.2603	17.9178
5	-15	-	8.7481	9.5714	2	7	4	46.3932	42.5413	2	11	3	24.2165	24.0744
5	-13	-	24.2911	25.8325	2	7	5	36.7669	36.6259	2	11	2	19.7885	20.0807
5	-11	-	40.6131	41.9161	2	7	6	35.1787	38.1720	2	11	1	15.0137	16.2660
5	-9	-	29.4087	26.6982	2	7	7	22.2001	23.7638	2	11	2	16.1506	16.6369
5	-8	-	5.3823	3.8869	2	7	8	7.2310	7.2359	2	11	3	21.7006	22.3608
5	-7	-	8.1741	4.9972	2	7	9	9.3258	10.3480	2	11	4	14.0148	15.1777
5	-6	-	6.8397	3.7561	2	7	10	9.1842	8.1347	2	11	5	25.7299	26.1281
5	-5	-	67.8526	76.6370	2	7	11	16.7283	18.6944	2	11	6	18.0776	18.8456
5	-4	-	38.9680	41.0699	2	7	12	16.1223	17.5388	2	12	2	12.5761	11.1752
5	-3	-	102.9119	100.4565	2	8	-10	19.6692	20.0213	2	12	1	26.9934	27.8126
5	-2	-	27.8656	30.0195	2	8	-9	9.7289	5.4115	2	12	0	15.4461	13.7061
5	-1	-	45.2750	45.2868	2	8	-8	38.8836	39.4405	2	12	1	29.5839	28.0944
5	0	-	15.8077	18.6574	2	8	-7	14.6112	24.8924	2	12	2	6.0756	4.8173
5	1	-	4.9015	1.5631	2	7	12	16.1223	17.5388	3	0	-16	7.4845	5.9942
5	2	-	18.4876	16.5343	2	8	-10	19.6692	20.0213	3	0	-14	20.0233	20.9362
5	3	-	76.8541	77.6155	2	8	-9	5.7289	5.4115	3	0	-12	43.6770	39.9664
5	4	-	25.4530	27.6031	2	8	-8	36.8836	39.4405	3	0	-10	65.2695	62.9493
5	5	-	79.7241	79.5924	2	8	-7	27.9923	24.8924	3	0	-8	23.4599	24.6098
5	6	-	22.8076	22.1559	2	8	-6	36.8112	38.6356	3	0	-6	80.1453	77.7794
5	7	-	50.7441	48.1303	2	8	-5	13.0979	10.7449	3	0	-4	103.0706	106.1042
5	8	-	12.5537	12.0756	2	8	-4	19.9972	19.4666	3	0	-2	107.0098	105.0540
5	9	-	9.6538	7.0519	2	8	-3	12.5425	9.5706	3	0	0	26.8779	26.6883
5	11	-	33.2740	33.3801	2	8	-2	40.6877	41.7460	3	0	2	28.2607	28.0871
5	13	-	30.0722	28.4858	2	8	-1	35.2122	31.3949	3	0	4	59.8127	58.8719
5	-15	-	19.1585	18.0222	2	8	0	60.0997	62.2158	3	0	6	92.9972	106.2440
6	-14	-	12.6357	10.2186	2	8	1	17.0489	16.0424	3	0	8	24.9844	20.5580
6	-13	-	14.0856	14.8468	2	8	2	44.8138	46.6312	3	0	10	24.4476	26.7204
6	-11	-	11.4243	9.7241	2	8	3	10.0191	11.7180	3	0	12	30.8326	32.0198
6	-10	-	31.7905	28.5235	2	8	4	19.2853	21.2157	3	0	14	25.5435	27.1904
6	-9	-	46.3309	46.7661	2	8	5	7.6783	7.3715	3	1	-16	27.0419	26.9630
6	-8	-	42.1264	44.3187	2	8	6	14.1751	15.6789	3	1	-15	8.5505	9.6980
6	-7	-	43.2558	48.8715	2	8	7	13.7278	13.9408	3	1	-14	19.8332	21.1289
6	-6	-	27.1388	28.6989	2	8	8	30.3118	37.8452	3	1	-13	5.2742	4.4562
5	-5	-	15.6735	13.9077	2	8	9	8.7220	6.6606	3	1	-11	7.7454	4.2089
5	-4	-	9.7395	11.3384	2	8	10	29.3006	27.7408	3	1	-10	33.5014	32.0493
5	-3	-	23.2698	19.4340	2	8	9	27.8619	28.6684	3	1	-9	14.3279	10.2201
5	-2	-	14.6746	14.5811	2	8	8	27.1574	28.0549	3	1	-8	68.7993	71.5596
6	-1	-	66.0075	62.5248	2	8	7	10.9062	11.3478	3	1	-7	28.3651	28.4240
6	0	-	56.6258	63.2690	2	8	6	46.7222	46.4206	3	1	-6	49.1003	49.0100
6	1	-	81.5058	81.1148	2	8	5	15.8593	16.0007	3	1	-5	64.6992	61.2408
6	2	-	51.3218	65.5190	2	8	4	44.5678	47.0424	3	1	-4	34.2580	32.7441
5	3	-	37.7095	38.0363	2	8	3	6.5955	6.9232	3	1	-3	5.1214	6.6783
6	4	-	29.4093	26.0246	2	8	2	7.1523	5.7566	3	1	-2	36.4422	37.5252
5	5	-	30.4561	29.7488	2	8	1	0.5001	6.5452	3	1	-1	40.3697	49.7267
6	6	-	22.2895	24.0962	2	8	0	23.0573	23.6569	3	1	0	104.4311	110.7723
6	7	-	43.5391	40.7771	2	8	-4	47.0318	44.3715	3	1	1	28.3936	29.0718
6	8	-	48.2840	45.4351	2	8	-5	6.3157	7.4941	3	1	2	81.7742	80.0936
6	9	-	31.5371	30.6103	2	8	-6	42.9638	41.6604	3	1	3	46.9757	47.8731
5	10	-	26.6654	25.2654	2	8	-7	7.1326	7.3111	3	1	4	22.8933	22.8862
6	11	-	16.3817	16.9156	2	8	-8	7.3519	8.8066	3	1	5	6.9962	4.8133
6	12	-	13.2321	13.2479	2	8	-10	18.3854	14.1401	3	1	0	33.2442	36.4818
7	-14	-	13.2433	13.7428	2	8	-9	11.8157	12.2502	3	1	7	14.5130	17.2592
7	-13	-	17.5893	17.2116	2	8	-8	12.6559	13.8012	3	1	8	50.7264	56.4073
7	-12	-	29.3633	28.7500	2	8	-7	39.1126	31.1741	3	1	9	29.1745	27.4334
7	-11	-	13.6334	12.4817	2	8	-6	21.4844	20.5643	3	1	10	39.0253	38.0972
7	-10	-	30.7319	33.1101	2	8	-5	19.7470	19.4805	3	1	11	15.4424	14.6128
7	-9	-	6.0346	8.8492	2	8	-4	11.4016	11.997	3	1	12	12.4493	13.5477
7	-7	-	12.2592	11.9596	2	8	-3	1.3769	8.9689	3	1	14	5.9898	6.2759
7	-6	-	33.8666	35.4216	2	8	-2	12.1959	12.3914	3	2	-15	9.7843	7.5081
7	-5	-	19.0169	22.9490	2	8	-1	23.5367	21.0753	3	2	-14	19.1026	17.8123

		H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	
5	-13	26.2778	24.8622	3	4	7	41.5013	48.3929	3	7	5	13.7204
5	-12	36.8746	36.6934	3	4	8	7.4100	7.7866	3	7	6	13.3998
2	-11	44.2137	44.4092	3	4	9	6.5788	2.2995	3	7	7	13.2180
2	-10	50.0396	52.0939	3	4	10	16.5718	14.9100	3	7	8	19.6677
2	-9	14.6000	16.3270	3	4	11	23.0014	25.0797	3	7	9	22.4237
2	-8	8.5915	11.0636	3	4	13	30.2511	28.8112	3	7	10	22.7011
2	-7	33.3070	37.1374	3	5	15	25.2900	24.2995	3	7	11	27.2282
2	-6	29.1665	29.4773	3	5	13	16.9184	18.7012	3	8	12	27.5389
2	-5	50.9453	50.3017	3	5	11	5.9414	3.4184	3	8	10	28.4508
2	-4	74.6326	74.1909	3	5	10	7.9914	9.4432	3	8	8	27.7266
2	-3	78.4606	80.5950	3	5	9	43.8783	45.1506	3	8	6	20.4258
2	-2	88.5095	91.5192	3	5	8	11.0441	9.7007	3	8	5	20.5245
2	-1	31.3544	31.9302	3	5	7	59.8649	61.0249	3	8	4	16.0313
2	0	11.0255	9.1448	3	5	6	24.1718	23.1617	3	8	3	13.8421
2	1	4.8195	2.9867	3	5	5	48.1945	53.3829	3	8	2	12.2352
2	2	69.1273	64.6478	3	5	4	24.3917	24.1331	3	8	1	17.4179
2	3	43.5205	39.7746	3	5	3	20.5851	25.0134	3	8	0	17.3981
2	4	81.1592	78.6624	3	5	2	23.0350	21.4633	3	8	1	53.4128
2	5	58.7206	60.3612	3	5	1	75.6464	86.9541	3	8	2	28.4629
2	6	38.5445	35.3445	3	5	1	73.6784	76.0337	3	8	3	10.0363
2	7	32.9385	34.4107	3	5	2	37.0088	42.5385	3	8	4	12.5423
2	8	21.8753	23.0030	3	5	3	33.3113	27.6781	3	8	5	51.4150
2	9	12.0020	14.7779	3	5	4	31.6116	31.0998	3	8	6	52.5370
2	10	11.4355	14.0368	3	5	5	29.1217	27.1115	3	8	8	7.4398
2	11	17.1309	16.5092	3	5	6	14.5478	16.7420	3	8	9	6.7086
2	12	24.5669	26.4006	3	5	7	44.4411	44.0059	3	8	10	33.5685
2	13	23.8513	25.0377	3	5	8	13.9440	10.8544	3	9	11	33.2611
2	14	19.6394	20.8194	3	5	9	46.2228	47.2437	3	9	10	12.7512
3	-16	13.6346	14.2479	3	5	10	14.1043	14.1116	3	9	8	11.9554
3	-15	25.6031	24.2687	3	5	11	24.1905	22.4544	3	9	7	9.4944
3	-14	9.5979	8.4288	3	6	14	10.0638	7.9290	3	9	6	9.4712
3	-13	19.5946	18.5954	3	6	13	21.7043	22.4165	3	9	5	11.9749
3	-11	13.1762	11.4941	3	6	12	26.1100	24.9896	3	9	4	3.1217
3	-10	7.5143	8.7805	3	6	19	21.3279	21.8992	3	9	3	20.7091
3	-9	55.8542	54.8596	3	6	9	12.7773	14.7249	3	9	2	18.2224
3	-8	39.0551	38.4634	3	6	8	8.9973	4.9293	3	9	1	27.0344
3	-7	60.0560	67.0789	3	6	7	14.5969	13.7725	3	9	0	28.5116
3	-6	32.8863	32.3822	3	6	6	36.9529	33.1520	3	9	5	29.1963
3	-5	46.1259	48.4467	3	6	5	29.6957	31.2144	3	9	4	30.6485
3	-3	8.6064	9.6669	3	6	4	53.9607	56.0874	3	9	3	27.4052
3	-2	11.0814	15.2586	3	6	3	43.4645	43.9795	3	9	2	7.2406
3	-1	79.6272	84.6690	3	6	2	37.7393	37.5976	3	10	9	28.5452
3	0	38.9880	42.3530	3	6	1	43.0247	43.8387	3	10	8	32.7149
3	1	113.9449	116.0314	3	6	2	6.9440	4.0292	3	10	7	33.4095
3	2	36.6137	39.7786	3	6	2	37.7393	37.5976	3	10	6	15.7667
3	4	31.2761	39.5638	3	5	1	43.0247	43.8387	3	10	5	15.7674
3	6	6.3253	5.6940	3	5	0	13.0196	10.8134	3	10	4	26.0243
3	7	53.3122	50.2852	3	6	2	9.9440	4.0292	3	10	3	25.4057
3	8	29.3379	31.3277	3	5	3	44.8586	47.6721	3	10	2	34.5301
3	9	41.4779	37.8452	3	6	4	34.5562	35.3008	3	10	1	34.8912
3	10	20.4370	20.7980	3	5	5	48.9288	47.0043	3	10	0	19.3635
3	11	22.5653	22.0138	3	5	6	35.2234	34.7222	3	10	9	19.1339
3	12	7.0186	6.6237	3	6	7	25.7299	24.5371	3	10	8	16.4488
3	-15	10.2949	10.5741	3	6	8	13.0830	14.7159	3	10	7	15.7328
3	-13	26.3710	28.3539	3	6	11	18.9312	18.4201	3	10	6	21.8326
4	-11	39.9646	40.4714	3	6	12	15.2411	15.6043	3	11	5	16.9537
4	-9	34.8693	34.6968	3	7	13	9.2997	7.7983	3	11	4	21.2656
4	-8	5.1661	7.1059	3	7	12	20.2134	23.1897	3	11	3	18.5052
4	-7	8.3328	1.9263	3	7	9	21.6670	20.0986	3	11	2	16.4483
4	-6	34.6792	45.7643	3	7	8	3.7357	32.9553	3	11	1	13.5913
4	-5	60.3718	59.7226	3	7	7	42.4283	43.3956	3	11	0	15.9998
4	-4	5.8072	6.5101	3	7	6	4.3895	39.8000	3	11	1	21.8124
4	-3	78.9749	91.0534	3	7	5	12.8606	13.7634	3	11	2	20.1726
4	-2	22.5728	26.0482	3	7	4	25.5441	23.8136	3	11	3	25.6606
4	-1	39.8080	37.7258	3	7	3	9.213	12.1144	3	11	4	17.7655
4	0	20.1659	24.3375	3	7	2	21.1500	22.4933	4	10	15	6.1399
4	1	5.5415	3.5114	3	7	1	3.4748	34.1370	4	10	14	23.9322
4	2	22.0547	23.8599	3	7	0	54.5101	54.1202	4	10	12	25.2710
4	3	30.1121	31.7541	3	7	1	43.2335	44.0807	4	10	11	16.3866
4	4	5.6954	5.6070	3	7	2	51.2222	56.0005	4	10	10	22.2075
4	5	65.8174	64.8138	3	7	3	22.7629	20.8390	4	10	9	19.7103
4	0	23.1021	20.8613	3	7	4	20.9999	20.6866	4	10	8	80.8803

$Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

TABELA (D.III.1)/3

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
7	0	2	93.0836	98.3653	0	4	5	17.4462	16.6326	0	11	2	13.3141	13.3307
0	2	55.5933	57.9263	0	4	6	13.0532	11.1114	0	11	3	28.8422	29.3011	
4	0	4	47.2851	51.9888	0	4	7	76.2576	82.0259	0	11	4	22.4982	22.6628
4	0	6	26.7139	30.3607	0	4	8	11.1597	7.3333	0	11	5	31.1345	29.3460
4	0	8	57.9788	55.2652	0	4	9	69.0490	70.0610	0	11	6	13.6309	11.5087
4	0	10	36.4907	33.2566	0	4	11	35.2808	36.1510	0	11	7	10.6267	9.0971
4	0	12	148.8738	148.9177	0	4	15	24.4141	25.1449	0	12	1	27.3624	25.8211
4	0	4	9.9259	12.9820	0	5	1	31.8837	30.5300	0	12	3	14.3987	14.8989
4	0	6	81.8897	78.7257	0	5	2	19.5276	18.0316	0	12	5	9.9334	9.4343
4	0	5	114.2915	113.0066	0	5	3	96.8939	100.3840	4	6	12	24.7757	25.9050
4	0	10	45.6538	44.5606	0	5	4	19.6021	18.5140	4	1	-15	9.1096	7.7225
4	0	12	17.9062	17.6113	0	5	5	86.0532	86.3360	4	1	-14	14.7230	14.2449
4	0	14	21.6260	24.3236	0	5	7	32.3943	34.7468	4	1	-13	14.1453	11.0784
4	0	16	29.8970	28.7875	0	5	8	5.8035	7.6202	4	1	-12	35.3725	35.1250
1	1	11.7672	7.9969	0	5	9	20.4892	21.4936	4	1	-11	23.2176	21.5026	
1	1	2	96.9531	86.8491	0	5	11	47.5423	48.1195	4	1	-10	42.8197	45.1417
1	1	3	41.3251	40.9993	0	5	12	21.6679	22.2181	4	1	-9	21.3018	20.8946
1	1	4	66.1417	67.9177	0	5	13	32.4763	33.6980	4	1	-8	9.9520	9.3246
1	1	5	19.3971	18.6598	0	5	14	11.2901	9.2898	4	1	-7	4.4169	1.3242
1	1	6	121.8543	121.4177	0	5	15	13.7614	14.7958	4	1	-6	21.6000	20.4188
1	1	7	12.2816	12.5288	0	5	8	74.6736	71.4033	4	1	-5	18.2416	16.5843
1	1	8	24.0414	20.8381	0	6	1	47.3037	45.0953	4	1	-4	60.4277	51.4567
1	1	9	12.1027	19.7293	0	6	2	35.0035	34.4115	4	1	-3	50.0023	47.0580
1	1	10	37.2846	37.9722	0	6	3	36.1217	35.3965	4	1	-1	36.3565	33.6612
1	1	11	40.2814	37.4851	0	6	5	23.1133	29.2902	4	1	0	23.7096	25.3616
1	1	12	40.2851	41.9607	0	6	6	29.7069	25.4265	4	1	1	30.5307	31.5359
1	1	13	24.1644	22.3489	0	6	7	46.0961	47.1265	4	1	2	21.6298	23.2240
1	1	14	33.0951	36.1009	0	6	8	22.4647	23.0970	4	1	3	9.8476	19.0303
1	1	15	6.9030	6.1946	0	6	9	42.5103	43.1652	4	1	4	69.8467	68.0994
1	1	16	7.8274	6.2770	0	6	10	9.4712	11.9776	4	1	7	10.7944	10.3275
2	0	5	78.6432	67.6136	0	6	11	14.6298	15.1954	4	1	5	30.6425	29.9104
2	1	75.2364	70.2275	0	6	12	8.0622	8.1844	4	1	6	67.3643	70.3965	
2	2	52.7978	53.3927	0	6	13	5.8035	6.3842	4	1	8	17.7086	16.9916	
2	2	3	7.7752	6.9330	0	6	14	8.5654	8.9025	4	1	10	9.2624	11.0155
2	2	4	8.3306	6.9604	0	7	1	38.5631	43.2841	4	1	11	9.1320	8.5512
2	2	5	23.4301	21.0174	0	7	2	31.1121	31.0808	4	1	12	25.3646	28.9653
2	2	6	69.7833	70.9371	0	7	3	59.6859	66.6767	4	1	16	20.1947	3.9858
2	2	7	57.1812	60.6540	0	7	4	67.8786	71.0773	4	2	-15	17.4589	18.5272
2	2	8	90.1756	90.2469	0	7	5	36.8299	35.3020	4	2	-14	16.3779	17.6317
2	2	9	32.3981	24.5550	0	7	6	60.7818	57.1409	4	2	-13	13.9701	14.0314
2	2	10	34.0963	30.3641	0	7	7	5.0133	4.2635	4	2	-10	35.5514	34.0275
2	2	11	10.4738	11.7023	0	7	8	6.7912	5.8813	4	2	9	33.6169	33.6870
2	2	12	9.1283	6.7086	0	7	9	14.5963	13.9727	4	2	-8	43.1701	47.0143
2	2	14	13.4259	12.5722	0	7	10	20.5228	20.3274	4	2	-7	48.4517	48.1175
2	2	15	13.9179	15.3937	0	7	11	18.3311	18.3674	4	2	-6	44.1467	40.1544
2	2	16	20.4253	22.5051	0	7	12	31.1345	29.3511	4	2	-5	39.8826	36.1364
2	3	1	97.0600	91.7271	0	7	13	14.1937	13.9007	4	2	-4	52.2452	56.8205
2	3	2	74.0735	70.5212	0	8	0	62.7759	62.3416	4	2	-3	13.9589	15.1588
2	3	3	100.7687	97.2401	0	8	1	5.3562	2.5690	4	2	-2	34.6419	35.5868
2	3	4	34.3512	30.8725	0	8	2	65.5321	58.4513	4	2	-1	48.7574	52.5107
2	3	5	125.9022	123.2212	0	8	5	9.7518	6.5233	4	2	0	54.4900	57.8816
2	3	6	14.1602	15.1823	0	8	6	42.1823	44.4048	4	2	1	48.2654	45.0702
2	3	7	62.2094	62.4933	0	8	8	46.1669	44.2778	4	2	2	44.3740	42.6813
2	3	9	24.4476	25.7836	0	8	10	41.0008	39.5322	4	2	3	30.7319	27.3144
2	3	10	24.0078	22.7671	0	9	1	7.4472	7.9997	4	2	4	16.5616	14.9233
2	3	11	32.9463	34.1414	0	9	2	38.5725	36.9373	4	2	5	6.1688	9.2110
2	3	12	23.1580	22.5513	0	9	4	50.4534	59.3608	4	2	6	18.9871	16.4640
2	3	13	35.9541	37.9612	0	9	5	20.9736	21.9518	4	2	7	13.8881	13.8013
2	3	14	15.5281	15.3187	0	9	7	7.7305	8.4970	4	2	8	14.9578	15.5073
2	3	15	14.4579	13.8513	0	9	9	6.5079	6.2314	4	2	9	21.1239	20.8448
2	4	5	54.8926	52.2892	0	9	10	12.2928	13.9602	4	2	10	21.9205	25.2147
2	4	1	164.7598	159.3874	0	10	0	39.5881	38.6798	4	2	11	17.0190	20.1499
2	4	3	44.4719	39.8732	0	10	1	19.0057	21.2068	4	2	12	11.4516	11.6895
2	4	4	5.9265	6.5566	0	10	2	38.4960	37.4371	4	3	-15	6.5527	3.7051
2	4	5	17.4402	16.6326	0	10	3	15.5223	9.6362	4	3	-13	27.9998	28.4521
2	4	6	13.0532	11.1114	0	10	+	7.3950	7.3890	4	3	-12	20.5451	17.3076
2	4	7	76.2577	82.0259	0	10	6	29.3416	28.4447	4	3	-11	34.9103	36.1262
2	4	8	11.1597	7.3333	0	10	7	17.5297	16.0993	4	3	-10	32.6789	30.3025
2	4	9	69.0490	70.0610	0	10	8	3.8475	30.1645	4	3	-9	20.2234	28.7529
2	4	11	35.2863	36.1510	0	10	9	14.0819	13.1709	4	3	-8	14.0148	12.4380
2	4	6	11.1597	7.3333	0	11	10	20.3140	18.7538	4	3	-7	18.7075	16.6813
2	4	4	5.9265	6.5566	0	11	1	7.8013	6.9460	4	3	-6	11.4616	12.3956

	H	K	L	F_O	F_C	H	K	L	F_O	F_C	H	K	L	F_O	F_C
3	-5	42.1302	48.7300	4	6	-1	33.8778	36.7911	4	11	-4	19.9077	19.0775		
3	-3	50.7515	54.7185	4	6	2	32.7149	38.7451	4	11	-3	25.2900	24.8468		
3	-2	53.6737	52.0438	4	6	1	47.6131	51.1054	4	11	-2	17.8092	15.3947		
3	-1	44.6399	49.9617	4	5	2	23.7171	26.5610	4	11	-1	23.4599	20.5902		
3	0	50.9304	49.1696	4	5	3	37.8512	39.7743	4	11	0	8.3940	7.5681		
3	1	19.3332	21.0994	4	6	4	16.4115	17.7175	5	0	-14	14.2645	12.2505		
3	2	12.9115	9.6179	4	6	6	6.3987	7.4497	5	0	-12	34.0120	34.1977		
3	3	10.6347	9.3915	4	6	7	19.7996	21.0592	5	0	-13	41.1424	37.4261		
3	4	34.9588	33.5445	4	6	8	13.2731	13.7306	5	0	-8	37.1281	35.8515		
3	5	33.4380	34.0247	4	6	9	30.3704	29.5687	5	0	-6	36.2738	32.2837		
3	6	63.1300	64.4140	4	5	10	15.6735	15.5047	5	0	-4	64.1662	65.2451		
3	7	33.4268	30.8415	4	7	-13	11.8940	11.2663	5	0	-2	60.3382	57.7588		
3	8	51.3926	48.5581	4	7	-12	24.6116	22.8775	5	0	0	41.3698	42.7787		
3	9	6.0308	3.7982	4	7	-11	19.7139	17.8751	5	0	2	23.1042	31.1404		
3	10	5.9624	4.7331	4	7	-10	21.9456	21.4263	5	0	4	53.8638	58.6422		
3	11	9.7465	3.4672	4	7	-9	15.5505	14.7649	5	0	6	54.0390	54.4044		
3	12	15.0622	14.5515	4	7	-8	16.6612	15.6638	5	0	8	19.8220	20.7455		
3	13	11.8828	10.8002	4	7	-7	9.1214	2.3207	5	0	10	7.3727	5.9490		
3	14	24.4290	21.5640	4	7	-6	13.8694	15.2435	5	1	-15	10.3695	7.2466		
3	15	19.2219	17.5672	4	7	-5	32.9236	32.1674	5	1	-14	30.1207	28.4783		
3	16	4.8120	3.1492	4	7	-4	36.7665	36.1998	5	1	-13	7.0596	7.9445		
3	17	34.7351	35.3334	4	7	-3	30.0946	28.7389	5	1	-12	6.2508	6.7183		
3	18	68.2439	67.8136	4	7	-2	49.1897	49.5205	5	1	-10	18.7523	19.5451		
3	19	5.5873	3.9406	4	7	-1	11.7859	12.3203	5	1	-9	18.8082	16.1733		
3	20	44.9816	47.5722	4	7	0	27.2133	27.4418	5	1	-8	48.1014	47.5558		
3	21	18.1522	22.0913	4	7	1	8.1815	7.9424	5	1	-7	17.7272	18.9529		
3	22	6.2060	2.9597	4	7	2	25.4764	25.2105	5	1	-6	60.4531	61.8586		
3	23	8.8003	11.2376	4	7	3	16.9110	19.0878	5	1	-5	6.5601	8.4662		
3	24	65.3020	73.0788	4	7	4	37.5045	34.9680	5	1	-4	14.6224	14.5112		
3	25	6.9478	9.9027	4	7	5	21.8124	21.2331	5	1	-2	20.3140	20.8681		
3	26	79.6533	85.2912	4	7	6	35.0557	33.7705	5	1	-1	8.0138	6.7336		
3	27	52.5891	51.1423	4	7	7	15.9195	12.5200	5	1	0	50.5800	56.1908		
3	28	11.8828	10.7533	4	7	8	18.5845	19.5026	5	1	1	24.0935	24.1436		
3	29	5.7215	1.1645	4	8	-10	13.9030	14.3911	5	1	2	54.9858	60.7588		
3	30	42.9837	44.2836	4	8	-9	34.9228	34.1521	5	1	3	28.5254	29.1653		
3	31	12.1847	10.8527	4	8	-8	37.1057	37.2517	5	1	4	26.2703	24.3582		
3	32	41.5002	42.7140	4	8	-7	12.8556	10.4607	5	1	6	4.6555	5.0815		
3	33	27.0158	26.2841	4	8	-6	16.8290	16.4880	5	1	7	10.0899	5.1788		
3	34	9.0202	8.2828	4	8	0	34.7761	34.0995	5	1	8	27.6867	30.3917		
3	35	23.8625	24.2253	4	8	1	10.8466	11.2672	5	1	9	8.8860	8.3265		
3	36	8.9456	6.6378	4	8	2	43.8746	43.4436	5	1	10	31.5445	34.1823		
3	37	34.0344	37.4157	4	8	3	7.2646	7.1328	5	2	-14	9.2103	8.8305		
3	38	16.5009	15.2660	4	8	4	13.9850	13.8667	5	2	-13	15.4014	17.3801		
3	39	17.5111	21.1314	4	8	5	5.5500	3.0102	5	2	-12	22.3641	22.8955		
3	40	7.8945	9.2229	4	8	6	9.5122	10.4550	5	2	-11	21.0744	22.5495		
3	41	10.7571	12.2592	4	8	7	11.7523	11.6944	5	2	-10	17.8763	16.7462		
3	42	18.1783	17.0586	4	8	8	24.1159	25.7394	5	2	-9	25.8939	25.7797		
3	43	38.9209	43.2019	4	9	-10	24.1867	22.4805	5	2	-8	13.5153	13.9693		
3	44	11.8828	11.3148	4	9	-9	9.0425	8.1369	5	2	-7	9.7358	8.7507		
3	45	64.9601	66.6395	4	9	-8	10.2166	11.0695	5	2	-6	23.4301	25.6961		
3	46	14.8460	16.3313	4	9	-6	21.2570	18.9578	5	2	-4	47.3149	48.1313		
3	47	35.3054	35.0036	4	9	-4	37.3070	39.0645	5	2	-3	42.9502	44.3985		
3	48	21.6670	24.1787	4	9	-3	5.3636	2.5258	5	2	-1	40.7622	42.9322		
3	49	14.9876	13.9082	4	9	-2	27.9961	30.6762	5	2	0	31.1457	32.5384		
3	50	42.0295	40.7540	4	9	-1	10.1197	11.2333	5	2	2	6.8844	6.3952		
3	51	11.1783	11.3533	4	9	0	13.2134	14.1225	5	2	3	19.9003	21.8902		
3	52	45.3021	46.8522	4	9	1	3.2002	7.7975	5	2	4	42.1712	40.2518		
3	53	19.1399	20.0976	4	9	2	13.3432	15.1340	5	2	5	27.6942	26.4124		
3	54	22.5840	22.2738	4	9	4	33.4624	33.8794	5	2	6	27.2991	25.2430		
3	55	9.9632	9.4209	4	9	5	11.8753	11.3764	5	2	7	22.7331	20.7724		
3	56	12.4562	19.3365	4	9	6	24.6005	7.4497	5	2	8	18.3385	20.2595		
3	57	13.5973	14.4600	4	1	-8	20.5451	19.0980	5	2	9	7.0410	4.3811		
3	58	10.9408	14.7959	4	1	-7	15.3082	15.9492	5	2	11	0.8732	7.5428		
3	59	5.4158	3.0622	4	1	-6	20.7166	20.5634	5	3	-14	11.8679	11.8482		
3	60	0.0756	6.1978	4	1	-5	10.8018	10.3959	5	3	-13	18.4754	16.6632		
3	61	5.4643	3.1290	4	1	-2	9.8365	10.4916	5	3	-10	11.4690	9.4031		
3	62	30.0871	28.8997	4	1	-1	8.0288	8.2291	5	3	-9	22.4796	21.2833		
3	63	29.7852	29.9834	4	1	0	26.6777	30.2940	5	3	-8	24.7794	23.1219		
3	64	37.2436	36.5928	4	1	1	17.4999	18.4948	5	3	-7	50.6146	55.6175		
3	65	24.4253	26.8755	4	1	2	20.3725	27.6279	5	3	-6	28.4761	28.4380		
3	66	36.7330	38.9477	4	1	3	9.9693	11.9624	5	3	-5	34.0457	36.1212		
3	67	5.1475	5.6292	4	1	4	19.7310	7.5120	5	2	-3	5.5314	8.349		

$Cd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O / 3$

TABELA(DIII1)/4

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	
19.	33.37	10.51.3	5	7	-1	10.9589	12.6465	0	2	-1	10.4494	13.991			
30.	7.05	21.0091	5	7	0	35.9316	35.7877	6	2	0	31.2351	33.2537			
0	17.772	10.9930	9	7	1	10.1484	19.2190	6	2	1	30.6835	31.2131			
14.	27.12	51.6096	5	7	2	26.6616	25.5670	6	2	2	35.2905	34.8624			
20.	15.90	28.7247	5	7	3	10.7273	10.2151	6	2	3	27.4556	27.0092			
27.	3.475	28.8970	5	7	4	10.3705	16.6655	6	2	4	15.2411	14.4545			
4.	6.219	3.2703	5	7	5	5.6246	5.2777	6	2	5	8.5841	6.8417			
21.	4.956	20.4109	5	7	7	17.1831	16.3298	5	2	6	8.0399	7.3135			
26.	1.883	15.8729	5	8	-10	23.9333	23.7995	6	2	7	11.1000	12.9558			
10.	3.683	20.6744	5	8	-8	5.4419	6.1210	6	2	8	23.5494	23.5237			
13.	8.918	10.0665	5	8	-6	13.6123	14.5858	6	3	-13	17.3955	15.7043			
34.	7.239	36.1604	5	8	-5	5.2654	6.4545	6	3	-12	9.9254	7.6064			
11.	0.888	10.0908	5	8	-4	32.6441	32.3227	6	3	-11	24.6779	25.4392			
23.	6.653	22.3072	5	8	-2	40.2628	38.7592	6	3	-10	14.3242	13.6915			
35.	2.942	35.1667	5	8	0	19.9152	19.5340	6	3	-9	27.6681	26.6857			
30.	2.101	31.8816	5	8	2	9.5750	5.7359	6	3	-8	8.7689	4.0979			
6.	6.6570	5.4703	5	8	3	6.6198	7.5206	6	3	-7	10.4217	9.7574			
7.	7.6187	4.7416	5	8	4	31.6973	30.5409	6	3	-6	37.7237	37.5658			
49.	5.5769	49.0197	5	8	6	31.3134	31.2643	6	3	-5	8.3865	6.7202			
5.	4.4717	2.3775	5	9	-8	20.3672	26.9194	6	3	-4	47.7398	48.2532			
54.	0.427	56.0705	5	9	-7	11.3088	9.7710	6	3	-3	13.3923	14.9109			
10.	7.087	11.3551	5	9	-6	24.1383	23.5960	6	3	-2	37.2623	39.3522			
49.	5.662	51.1048	5	9	-4	14.7118	14.5243	6	3	0	6.2209	7.0105			
73.	2.199	43.8448	5	9	-2	14.3130	15.5282	6	3	2	10.9099	11.3373			
49.	2.047	49.6650	5	9	0	30.0685	32.4606	6	3	3	15.5207	15.3651			
30.	4.375	30.5976	5	9	2	29.6436	30.1730	6	3	4	12.9861	14.6629			
5.	7.7451	1.0350	5	9	4	17.2949	16.9201	6	3	5	20.8806	22.9390			
15.	4.200	14.7927	5	10	-4	21.7230	18.9918	6	3	6	11.5622	12.5359			
5.	9.5563	5.8254	5	10	-3	9.0798	9.1047	6	3	7	25.2853	27.2799			
25.	3.049	26.7454	5	10	-2	23.8848	24.3064	6	4	-12	5.0532	0.6869			
19.	2.654	18.4767	5	10	-1	18.1522	16.0144	6	4	-9	22.4088	23.1013			
34.	7.537	37.8401	6	0	-14	21.2906	21.9329	6	4	-8	12.9488	11.7253			
7.	1.565	6.7141	6	0	-12	7.8796	9.9798	6	4	-7	34.7016	37.5301			
35.	9.743	35.9123	6	0	-10	12.7401	12.9032	6	4	-6	9.4115	5.6493			
9.	5.5532	4.1780	6	0	-8	44.2126	43.4859	6	4	-5	28.1340	31.2106			
31.	1.680	34.3723	6	0	-6	54.2999	54.7785	6	4	-4	10.9547	11.3262			
6.	9.9888	4.8652	6	0	-4	22.8176	24.8153	6	4	-3	4.5138	0.3330			
50.	4.208	57.5283	5	0	0	50.2968	53.0002	6	4	-2	13.7576	15.9145			
5.	5.5910	7.1421	6	0	2	48.1753	57.8533	6	4	0	15.6213	15.6563			
49.	4.4432	51.2316	6	0	4	19.3139	24.8830	6	4	1	45.0934	49.5302			
14.	4.136	17.2635	6	0	8	21.3726	25.3099	6	4	3	37.1504	39.3035			
10.	5.5484	8.1716	6	1	-14	10.8118	9.3620	6	4	4	5.3152	4.3369			
6.	7.1192	5.5470	6	1	-13	7.3466	4.0818	6	4	5	12.0281	12.5316			
7.	10.3630	16.7230	6	1	-12	25.3236	24.0546	6	4	7	12.5611	10.8849			
8.	6.0085	5.2831	6	1	-11	14.9541	14.9249	6	5	-12	8.3269	7.3827			
9.	26.9800	29.2054	6	1	-10	34.0120	28.9695	6	5	-11	31.0823	28.3670			
12.	12.3338	13.1658	6	1	-9	5.7923	9.1976	6	5	-10	10.0638	8.5727			
11.	20.4977	25.5814	6	1	-8	22.1511	21.5396	6	5	-9	26.7623	24.6327			
22.	6.622	20.3557	6	1	-5	10.2128	16.1698	6	5	-8	22.1628	22.6418			
17.	8.055	17.5204	6	1	-5	0.8210	5.2833	6	5	-7	10.6490	9.4718			
21.	5.108	19.4833	6	1	-4	4.3056	42.1000	6	5	-6	40.9374	42.9285			
28.	4.759	29.3718	6	1	-3	5.7252	9.2561	6	5	-5	6.9886	5.2603			
14.	1.117	13.2345	6	1	-2	47.4640	46.1108	6	5	-4	34.8059	33.6387			
40.	8.751	47.0758	6	1	-1	6.3136	5.0235	6	5	-3	12.2555	9.1716			
34.	7.426	34.4880	6	1	0	31.2238	21.0948	6	5	3	22.5653	23.5407			
18.	9.188	21.0769	6	1	2	0.4903	10.0459	6	5	4	7.0745	8.7848			
10.	2.736	17.7422	6	1	3	14.0446	17.1219	6	5	5	30.3749	34.8580			
6.	7.5441	8.4996	6	1	4	24.5716	24.0052	6	5	7	29.2528	24.3235			
19.	8.257	20.2147	6	1	5	10.9103	15.0176	6	5	9	13.1389	13.0632			
6.	9.958	8.3900	6	1	0	34.5897	33.4407	6	5	8	12.9312	10.6920			
20.	4.955	28.1509	6	1	7	5.5127	4.5893	6	6	7	29.7779	24.4312			
6.	22.7.32	23.6362	6	1	6	22.5511	23.6203	6	6	6	27.0346	24.2511			
6.	7.	22.7.920	19.2006	6	2	-13	14.9312	11.7420	6	5	-5	23.9817	21.1523		
6.	8.	9.5.15	7.1235	6	2	-12	4.8120	3.3797	6	5	-4	16.3444	14.7635		
7.	-10.	10.6788	9.1307	6	2	-9	1.0.6727	9.8024	6	5	-3	22.9716	22.8457		
7.	-9.	11.1224	9.3782	6	2	-8	20.372	24.8503	6	5	-2	10.7933	15.4246		
7.	-8.	25.6379	26.1911	6	2	-7	27.4834	24.9222	6	5	-1	22.7418	21.1929		
7.	-7.	20.1947	19.7052	6	2	-6	3.9103	31.1108	6	5	0	21.4211	21.2686		
7.	-6.	20.3225	28.6982	6	2	-5	29.4721	27.9617	6	5	3	15.1389	16.5604		
7.	-5.	10.6339	17.1501	6	2	-4	15.4.14	16.5333	6	5	4	12.9552	13.1109		
7.	-4.	17.0712	17.6670	6	2	-3	0.5729	5.4606	6	5	5	5.2030	4.7311		
7.	-2.	7.7417	6.6626	6	2	-2	1.0.8275	11.9804	6	7	-9	11.0553	10.8506		

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
0	7	-8	10.9770	11.8530	7	4	-5	13.1575	12.7054
0	7	0	5.8967	3.6109	7	4	-4	5.2593	4.8763
0	7	-5	12.8593	11.1830	7	4	-3	27.9402	31.1416
0	7	-4	24.1159	26.8767	7	4	-2	11.0516	8.7641
0	7	-3	19.5792	16.1584	7	4	-1	30.2309	32.5572
0	7	-2	24.8167	25.7110	7	4	0	6.2562	2.5846
0	7	-1	16.3760	17.0088	7	4	1	19.4946	15.5437
0	7	0	16.2826	17.7316	7	4	2	10.5819	10.4342
0	7	3	11.2268	12.3339	7	4	3	7.4882	11.1106
0	7	4	16.4078	15.4386	7	5	-9	16.3572	16.0890
0	8	-7	11.2305	5.2327	7	5	-7	27.9029	24.9837
0	8	-6	24.3806	25.0108	7	5	-6	6.8972	8.1447
0	8	-4	14.2273	15.5345	7	5	-5	29.2788	25.6403
0	8	-2	9.1655	9.3136	7	5	-4	9.5308	8.4648
0	8	-1	7.6634	6.9346	7	5	-3	5.7587	7.3177
0	8	0	21.8348	21.9343	7	5	-2	5.1475	0.9175
0	8	1	8.2225	7.1932	7	5	-1	12.8817	12.5749
0	8	2	30.3033	31.1192	7	5	0	6.4632	6.8083
7	0	-10	24.8167	26.1131	7	5	1	21.4881	21.4629
7	0	-8	12.7140	10.5278	7	5	2	16.9547	19.5093
7	0	-4	20.5461	27.2595	7	5	3	22.8561	22.2636
7	0	-2	41.0120	39.9139	7	5	7	5.8035	5.0204
7	0	0	25.5509	25.4131	7	6	-5	12.8258	12.8733
7	0	4	16.5121	17.3898	7	6	-4	15.1367	13.2435
7	0	6	23.6463	26.3813	7	6	-3	20.4082	24.8863
7	0	-12	22.8076	21.3137	7	6	-2	17.6602	14.7537
7	1	-10	7.7641	5.9314	7	6	-1	18.7075	18.1199
7	1	-9	10.5968	9.7107	7	6	0	14.3167	14.7060
7	1	-8	24.9359	23.0231	8	0	-8	15.6064	13.4037
7	1	-7	8.2449	7.5451	8	0	-6	25.7336	23.9688
7	1	-6	33.4343	33.7788	8	0	-4	22.6734	19.6844
7	1	-5	10.6267	12.8428	8	0	0	19.2890	16.8569
7	1	-4	26.0429	27.9979	8	1	-6	14.2534	13.2039
7	1	-2	8.6698	8.1527	8	1	-4	19.8891	19.4741
7	1	-1	4.7039	6.4024	8	1	-3	15.1591	15.1979
7	1	0	27.2171	27.2199	8	1	-2	21.7751	23.3329
7	1	1	9.7619	10.5814	8	1	-1	1.6639	12.6581
7	1	3	13.5563	12.0851	8	1	0	15.6698	16.5757
7	1	4	20.0084	21.3154	8	2	-7	15.4610	16.2866
7	2	-11	19.6431	16.6303	8	2	-6	21.1191	19.7967
7	2	-13	24.2128	22.3010	8	2	-5	14.2786	14.9761
7	2	-9	13.7874	14.5352	8	2	-4	9.5532	11.7896
7	2	-8	8.2039	8.0600	8	2	-3	6.1352	5.3080
7	2	-7	4.9389	4.9985	8	2	-2	6.2694	4.5383
7	2	-6	7.4496	4.0181	8	2	-1	9.1469	8.5633
7	2	-5	14.8907	12.8473	8	2	0	9.5122	9.9429
7	2	-4	25.3720	23.9967	8	3	-4	13.3364	13.7052
7	2	-3	27.7873	26.5957	8	3	-3	19.1213	18.3305
7	2	-2	23.3332	24.0179	8	3	-2	14.0223	13.5035
7	2	-1	17.4365	17.8637	8	3	-1	23.5158	22.5654
7	2	0	8.9184	7.9304					
7	2	1	6.9925	9.3123					
7	2	2	7.0484	3.3266					
7	2	3	9.2699	8.3226					
7	2	4	28.5305	19.7500					
7	2	5	23.5078	22.1938					
7	3	-9	9.2774	11.4517					
7	3	-8	9.7656	11.3807					
7	3	-7	20.7176	26.2565					
7	3	-6	9.9073	9.5239					
7	3	-5	30.8805	28.1304					
7	3	-4	12.5798	11.0883					
7	3	-3	6.9030	5.3754					
7	3	-1	18.5137	17.4877					
7	3	0	15.6474	16.7092					
7	3	1	30.2134	30.4172					
7	3	2	14.0931	14.2453					
7	3	3	22.5291	24.4149					
7	3	4	9.7917	9.2203					
7	3	5	17.6063	11.139					
7	4	-9	21.4658	20.1050					
7	4	-7	7.531	7.6386					

Cd(NO₃)₂2H₂O/4

TABELA (D. III:2)/1

MANGAN NITRAT
RE-CYCLE 3

	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
n	K	L	SCL	Y0		n	K	L	Fo	Fc
0	5	4	16.2836	16.4744	0	0	2	-3	52.0335	54.6944
0	5	3	16.7798	16.5386	0	0	2	-2	29.3162	29.8262
0	5	2	59.8702	58.5124	0	0	2	-1	27.1660	25.0942
0	5	1	36.7252	35.7643	0	0	2	0	22.7343	23.6177
0	5	-1	35.5274	35.7643	0	0	2	1	28.2212	25.0942
0	5	-2	59.4310	58.5124	0	0	2	7	13.3121	13.8638
0	5	-3	16.2608	16.5386	0	0	2	0	34.2270	35.1636
0	5	-4	16.4890	16.4744	0	0	2	0	4.0438	3.5944
0	5	-5	21.8104	22.7719	0	0	2	0	4.9906	5.7256
0	5	-6	8.7778	9.4465	0	0	2	0	5.6522	5.2332
0	5	-7	8.8177	7.2644	0	0	2	0	46.3356	43.6336
0	4	7	4.3639	2.5279	0	0	2	0	12.3126	10.8754
0	4	6	11.3672	12.0783	0	0	2	0	6.2112	6.2153
0	4	5	7.4659	6.0980	0	0	2	0	7.4189	7.7104
0	4	4	23.6640	22.9540	0	0	2	0	12.3083	12.3842
0	4	3	18.7362	18.2324	0	0	2	0	12.2455	12.3261
0	4	1	45.7254	43.6336	0	0	2	0	23.3161	22.8394
0	4	0	81.3554	80.3759	0	0	2	0	42.4914	41.7331
0	4	-2	37.3354	37.5279	0	0	2	0	25.4606	25.1024
0	4	-3	17.7038	18.2324	0	0	2	0	51.4802	49.7787
0	4	-4	22.8997	22.9540	0	0	2	0	42.1492	39.7746
0	4	-5	7.3291	6.0980	0	0	2	0	59.1171	49.7787
0	4	-6	12.0801	12.0783	0	0	2	0	26.1508	25.1024
0	3	7	7.6941	8.1672	0	0	2	0	41.7785	41.7331
0	3	6	15.3654	14.6976	0	0	2	0	12.3261	12.3842
0	3	5	25.3637	24.9735	0	0	2	0	6.8557	7.2644
0	3	4	10.1922	10.9933	0	0	2	0	9.6447	9.4465
0	3	3	10.2550	9.3081	0	0	2	0	24.1888	22.7719
0	3	2	54.4632	53.3804	0	0	2	0	20.6811	19.9369
0	3	1	79.3221	76.7619	0	0	2	0	21.3142	20.4473
0	3	-1	78.8744	76.7619	0	0	2	0	21.0290	20.4473
0	3	-2	54.4860	53.0804	0	0	2	0	19.9369	19.9369
0	3	-3	9.2512	9.3081	0	0	2	0	12.2854	10.9169
0	3	-4	9.3595	10.9933	0	0	2	0	8.4812	10.8754
0	3	-5	25.5215	24.9735	0	0	2	0	5.7321	6.2153
0	3	-6	14.8634	14.6976	0	0	2	0	7.2948	7.7104
0	3	-7	8.9.89	8.1672	0	0	2	0	18.2970	16.5729
0	3	-8	12.3425	10.2524	0	0	2	0	12.3368	10.8220
0	2	7	9.8386	9.5395	0	0	2	0	22.6260	22.3755
0	2	3	53.9442	54.6944	0	0	2	0	7.7109	8.9862
0	2	2	30.3771	29.8262	0	0	2	0	14.7323	14.4998
0	2	0	22.5689	23.0177	0	0	2	0	14.6111	13.9268
0	0	6	27.8.48	27.7479	0	0	2	0	82.8269	82.9473
1	1	-7	5.7948	6.2274	0	0	2	0	14.4756	13.9268
1	1	-6	12.0.915	12.8462	0	0	2	0	13.5412	14.4998
1	1	-5	14.6.866	14.8109	0	0	2	0	8.9432	8.9862
1	1	-4	13.8147	12.7429	0	0	2	0	22.6716	22.3755
1	1	-3	21.6279	22.4520	0	0	2	0	11.9261	10.6220
1	1	-2	30.7878	31.6630	0	0	2	0	17.7209	16.5729
1	1	-1	53.9955	53.2648	0	0	2	0	5.5781	5.0595
0	1	1	55.792	53.2648	0	0	2	0	15.8445	15.6580
0	1	2	32.995	31.6630	0	0	2	0	12.718	13.4080
0	1	3	22.2667	22.4520	0	0	2	0	10.7227	11.1046
0	1	4	11.4584	12.7429	0	0	2	0	29.6870	29.4558
0	1	5	16.4262	14.8139	0	0	2	0	13.9506	11.1046
0	1	6	12.7874	12.8462	0	0	2	0	11.846	10.1146
0	1	7	6.9868	6.2274	0	0	2	0	8.7435	9.5115
0	2	-7	8.7444	6.5502	0	0	2	0	23.3520	22.0220

H	K	L	Fo	H	K	L	Fo	H	K	L	Fo	H	K	L	Fo	Fc
1	-5	18.1544	18.6527	1	6	-3	25.8485	25.8532	1	12	-4	15.2513	15.9911			
1	-4	33.0863	32.8210	1	6	-2	13.5573	13.7642	1	12	-3	25.2211	24.0023			
1	-3	27.8961	27.8923	1	6	-1	49.2958	48.6466	1	12	-2	4.1294	2.7551			
1	-2	37.8145	37.2437	1	6	0	33.5939	33.1519	1	12	-1	9.7930	10.3159			
1	-1	52.5411	52.8374	1	6	1	5.8747	4.4527	1	12	0	4.8024	5.3041			
1	0	45.6835	50.5438	1	6	2	27.8847	27.9288	1	12	1	26.8352	26.5462			
1	1	21.0005	21.3413	1	6	3	28.9156	28.7990	1	12	2	22.3180	23.0002			
1	2	79.6558	82.1677	1	6	4	26.4712	26.4936	1	12	3	15.4680	16.2036			
1	3	20.7381	21.3690	1	6	5	13.1524	12.5910	1	12	4	4.9507	3.2334			
1	4	22.6146	23.8098	1	6	6	6.3309	7.4651	1	13	0	30.6566	30.7860			
1	5	6.3480	7.5786	1	7	-7	8.7378	8.6058	1	13	1	4.0153	2.4025			
1	7	4.8081	5.1919	1	7	-6	7.8709	7.3347	1	13	2	11.3444	12.0948			
2	-6	28.0786	27.4083	1	7	-5	12.1828	11.9550	1	13	3	9.5763	10.6103			
2	-5	10.0097	10.0781	1	7	-4	9.6105	9.2094	1	13	4	6.9184	6.8978			
2	-4	10.9223	10.9395	1	7	-3	20.3103	19.6715	1	13	5	5.9260	6.0617			
2	-3	15.5251	15.4645	1	7	-2	26.8352	25.4131	1	14	-5	6.7929	6.1347			
2	-2	25.0158	23.5864	1	7	-1	22.2039	21.5616	1	14	-4	4.9393	3.4432			
2	-1	25.6375	27.5425	1	7	0	36.7252	35.8796	1	14	-2	14.2931	14.4998			
2	0	25.6717	23.6948	1	7	1	40.7005	40.6657	1	14	-1	10.9337	11.4961			
2	1	23.3218	23.8335	1	7	2	9.7017	10.2778	1	14	0	24.2515	24.5899			
2	2	49.5924	50.9028	1	7	3	15.4281	15.6228	1	14	2	6.5705	6.4786			
2	3	39.0237	39.6835	1	7	4	11.0991	11.3253	1	14	3	11.0136	12.0442			
2	4	14.2532	14.1347	1	7	5	6.5648	6.1388	1	14	4	8.3272	8.4708			
2	5	23.0709	22.8628	1	8	-7	9.7930	9.2993	1	15	-4	7.8994	8.7283			
2	6	7.3633	5.8892	1	8	-5	17.0080	16.3159	1	15	-2	6.4906	6.8335			
3	-8	6.9241	8.5222	1	8	-4	17.8635	17.6865	1	15	1	11.8292	11.1643			
3	-7	9.2911	10.8589	1	8	-3	36.1092	35.0507	1	15	2	8.9032	7.7598			
3	-6	6.4279	6.0875	1	8	-3	36.0692	35.0507	1	15	3	4.8936	5.3609			
3	-5	22.4663	24.3016	1	8	-2	15.1714	13.3719	1	15	4	7.2720	7.4302			
3	-4	32.5159	32.9440	1	8	-1	13.7284	14.3425	1	16	-4	5.6294	5.3820			
3	-3	21.3313	21.1564	1	8	0	15.3254	16.1110	1	16	-2	6.3081	6.0713			
3	-2	59.3454	59.8005	1	8	1	39.5427	38.9940	1	16	1	11.4014	11.2875			
3	-1	79.2679	77.0546	1	8	2	41.3564	41.9079	1	16	2	10.1010	9.7308			
3	0	24.7591	25.5707	1	8	3	16.0327	16.4900	1	16	3	6.1484	5.3858			
3	1	58.5583	58.1844	1	8	4	6.8214	6.2779	1	17	-3	7.1351	7.8382			
3	2	47.0429	47.5010	1	8	5	8.6466	8.9334	1	17	-2	10.3120	10.1987			
3	3	30.0463	30.7991	1	8	6	11.0193	10.3731	1	17	-1	11.7037	9.9825			
3	4	33.3429	32.6209	1	9	-7	7.3633	7.7671	1	17	1	7.7968	8.3872			
3	5	12.6974	13.1985	1	9	-5	19.3122	17.9073	1	17	2	9.0915	8.0792			
3	6	7.0382	6.0613	1	9	-4	26.3675	25.7491	1	18	-1	8.6694	7.2400			
3	7	6.4792	5.7387	1	9	-3	19.2723	18.0825	1	18	0	10.8824	11.4099			
4	-7	6.4621	6.8203	1	9	-2	19.1525	17.5973	2	0	-8	7.7454	6.4771			
4	-6	8.3044	8.7385	1	9	-1	36.0236	36.3904	2	0	-7	20.3217	19.2466			
4	-5	15.8331	16.4767	1	9	0	16.2508	16.1943	2	0	-6	17.1126	16.4791			
4	-4	13.2722	14.4219	1	9	1	16.6886	17.0168	2	0	-5	8.0192	9.1455			
4	-3	42.0409	41.7563	1	9	2	33.1490	33.1626	2	0	-4	5.0476	5.2854			
4	-2	8.3899	7.0982	1	9	3	17.1791	17.3109	2	0	-3	45.7710	45.1813			
4	-1	45.7938	45.6328	1	9	4	15.3254	16.8032	2	0	-2	33.2061	34.7423			
4	0	40.6891	40.5208	1	9	5	10.9917	8.8996	2	0	-1	116.3296	118.6445			
4	1	49.2958	47.8641	1	10	-6	15.7247	15.2750	2	0	0	14.7658	14.5609			
4	2	55.7921	55.8873	1	10	-5	8.9189	8.0779	2	0	1	19.1924	19.5848			
4	3	9.8728	10.2115	1	10	-3	5.2312	5.4785	2	0	2	9.0858	10.4522			
4	4	4.2377	4.3564	1	10	-2	13.8710	13.8316	2	0	3	41.9895	44.1728			
4	5	16.3521	16.2690	1	10	0	27.8847	28.5700	2	0	5	10.0258	9.8295			
5	-7	10.8596	9.5945	1	11	1	7.8139	10.0220	2	0	6	6.5876	5.1429			
5	-6	11.8748	7.9406	1	11	2	13.3007	13.4409	2	1	-7	5.6166	5.8049			
5	-5	22.7343	22.3709	1	11	3	10.0348	10.8484	2	1	-6	11.8976	11.6617			
5	-4	29.9337	29.8348	1	11	4	5.0191	6.1039	2	1	-5	23.6526	23.2998			
5	-3	29.5729	30.1581	1	11	5	12.9934	12.4893	2	1	-4	28.6717	28.8016			
5	-2	82.1425	80.3906	1	11	6	6.2682	8.5097	2	1	-3	23.432	22.5638			
5	-1	36.9320	35.9903	1	11	5	11.3843	10.9622	2	1	0	4.3632	6.1878			
5	0	42.1777	43.1534	1	11	4	16.4776	16.7833	2	1	1	27.3542	27.4424			
5	1	27.3884	26.4670	1	11	3	9.9546	9.2807	2	1	2	41.250	40.5113			
5	2	17.9377	17.1724	1	11	2	28.633	29.2508	2	1	3	27.6622	26.7493			
5	3	27.5995	27.8993	1	11	1	19.3008	19.9337	2	1	4	19.4719	20.4531			
5	4	33.578	33.5814	1	11	0	21.8731	21.0534	2	1	5	20.4107	21.3365			
5	5	8.7949	9.5395	1	11	3	14.4642	14.1907	2	1	6	5.8461	5.1828			
5	6	7.2321	5.4598	1	11	4	15.5348	15.4202	2	2	-5	15.6277	15.1014			
5	7	8.4127	6.1952	1	11	5	7.9105	8.9045	2	2	-4	24.2914	23.9413			
5	6	24.2116	23.9271	1	12	-6	4.7396	1.7945	2	2	-3	61.8892	61.1435			
5	5	6.5746	4.4004	1	12	4	0.0000	0.0000	2	2	-2	16.2618	16.9415			

Mn/1

TABELA(D.III.2)/2

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
1	1	1	22.7229	21.0355	2	8	-6	10.8824	11.0916	2	15	-2	10.5972	11.1703
2	0	3	3.8328	5.2497	2	8	-5	8.4698	8.4853	2	15	-1	9.9869	9.3830
2	1	9.2626	9.0217	2	8	-4	17.7038	16.7955	2	15	1	9.8500	10.8009	
2	2	29.0082	30.2225	2	8	-3	35.5046	35.3545	2	15	2	8.3443	8.1939	
2	4	27.6954	28.7258	2	8	-2	12.5763	12.3541	2	16	-4	6.3366	5.8251	
2	5	8.2473	8.0071	2	8	-1	39.3716	38.3353	2	16	-3	10.1238	10.1513	
2	6	12.5991	13.4428	2	8	0	20.5784	20.5125	2	16	-2	4.6541	2.1743	
3	-7	6.6960	6.5373	2	8	2	9.0990	5.3876	2	16	-1	9.9128	11.0426	
3	-6	13.3691	13.2851	2	8	3	34.4388	35.1079	2	16	2	5.7777	6.1515	
3	-5	18.5993	18.7004	2	8	4	8.8519	7.3989	2	17	-3	6.7530	6.3449	
3	-4	10.0382	11.3405	2	9	-7	5.0305	4.6830	2	17	-2	12.8843	11.3484	
3	-3	21.0062	21.3769	2	9	-6	7.5629	7.7382	2	17	-1	8.5952	7.8579	
3	-2	51.4574	51.9956	2	9	-5	17.5327	18.0284	2	17	0	7.8196	8.6574	
3	-1	55.7921	56.8870	2	9	-4	23.1906	24.0836	2	17	1	8.5477	8.7308	
3	0	10.6143	12.1112	2	9	-3	17.7780	17.4970	2	18	-1	6.2568	4.4514	
3	1	51.7141	52.7059	2	9	-2	28.6375	28.8186	2	17	-7	7.6542	6.6616	
3	2	24.3656	24.3590	2	9	-1	18.7019	17.7724	2	16	-6	12.9585	12.5650	
3	3	5.9716	5.0564	2	9	1	28.5976	27.9534	2	16	-5	7.4659	7.8841	
3	4	16.9567	16.6769	2	9	2	21.4568	21.3893	2	16	-4	37.1643	38.2568	
3	5	22.9967	23.1595	2	9	3	28.3980	28.3235	2	16	-3	3.3339	3.6826	
4	-7	11.0193	10.7392	2	9	4	9.7188	10.9789	2	16	-2	86.1521	86.0123	
4	-6	11.4014	13.0893	2	9	5	10.3691	10.6704	2	16	-1	19.4776	19.6373	
4	-5	7.1523	6.1120	2	9	6	14.2189	12.8090	2	16	0	14.4927	15.7003	
4	-4	41.7386	42.3991	2	10	-7	5.9374	3.3013	2	16	1	36.2118	37.8403	
4	-3	42.5827	42.6330	2	10	-6	5.6294	4.9990	2	16	2	14.7152	15.1940	
4	-2	36.4799	35.6334	2	10	-5	6.0070	7.5496	2	16	3	9.5591	10.4530	
4	-1	48.8923	48.0994	2	10	-4	28.4778	27.5637	2	16	4	33.1890	34.1818	
4	0	56.2085	54.5504	2	10	-3	4.6370	4.5452	2	16	5	4.5172	4.4623	
4	1	16.2665	15.7901	2	10	-2	8.5895	9.6150	2	16	-8	10.2778	9.3723	
4	2	22.5632	22.4773	2	11	-1	8.6419	8.5439	2	16	-7	8.7264	8.0564	
4	3	29.9893	31.2592	2	10	1	13.1695	9.2969	2	16	-5	22.0499	22.4857	
4	4	13.9569	13.5329	2	10	2	6.0629	9.2969	2	16	-4	31.5007	31.9553	
5	-8	7.0268	6.9437	2	10	3	18.5194	19.1669	2	16	-3	22.1241	21.5285	
5	-7	5.6750	5.7156	2	10	4	4.4773	4.9650	2	16	-2	81.0189	81.9051	
5	-6	8.6238	9.0208	2	10	5	12.5136	12.8028	2	16	-1	26.1622	25.5407	
5	-5	18.4168	17.9285	2	11	-6	9.1299	9.3020	2	16	0	24.2344	24.5815	
5	-4	9.9755	10.1967	2	11	-5	11.4356	10.6762	2	16	1	35.7384	36.4261	
5	-3	28.9113	28.9107	2	11	-6	9.1299	9.3020	2	16	2	16.1011	17.2454	
5	-2	58.4272	57.5958	2	11	-5	11.4356	10.6762	2	16	3	15.7874	15.8069	
5	-1	24.4112	24.1291	2	11	-4	10.6827	9.2735	2	16	4	10.1409	11.7355	
5	1	5.5724	5.5426	2	11	-3	8.8348	9.9084	2	16	5	7.3861	6.2005	
5	2	29.7725	29.9781	2	11	-2	17.7837	17.7550	2	16	6	8.5382	8.2619	
5	3	11.1561	12.4189	2	11	-1	21.1202	19.7733	2	16	7	9.8500	8.4600	
5	4	4.7910	5.4928	2	11	0	3.6523	0.9967	2	16	8	23.3389	23.4774	
5	5	21.6450	21.6665	2	11	1	21.131	20.9591	2	16	9	9.0515	10.4666	
5	6	16.1954	17.3209	2	11	2	17.3673	17.2183	2	16	10	50.0658	51.4190	
6	-6	18.5365	18.4092	2	11	4	7.3462	8.6134	2	16	11	49.4840	48.1764	
6	-5	12.9984	13.3908	2	11	5	13.611	11.7865	2	16	12	8.7492	9.3826	
6	-4	24.9530	25.1084	2	12	-6	6.9868	7.5275	2	16	13	37.1472	37.2860	
6	-3	26.3618	26.0331	2	12	-5	24.1374	23.4031	2	16	14	6.4279	5.3907	
6	-2	24.7249	24.1142	2	12	-4	14.3786	15.1850	2	16	15	16.1111	16.9081	
6	-1	5.3157	4.7187	2	12	-3	27.0576	26.5601	2	16	16	5.1161	5.3519	
6	0	70.9693	71.7520	2	12	1	18.656	18.4562	2	16	17	9.7531	8.5509	
6	1	7.2036	7.7494	2	12	2	13.9395	14.3109	2	16	18	13.4889	11.9718	
6	2	24.0176	24.9870	2	12	3	19.3921	19.7352	2	16	19	7.8994	8.6294	
6	3	16.1353	15.7423	2	12	5	8.7435	8.2599	2	16	20	17.7095	19.0507	
6	4	21.3655	21.3414	2	13	-5	7.236	7.4532	2	16	21	31.5453	32.2737	
6	5	15.9756	14.8843	2	13	-4	9.1915	7.5890	2	16	22	7.0827	8.4526	
7	-7	5.1513	2.9478	2	13	-3	12.1999	10.5938	2	16	23	45.2862	46.3132	
7	-6	9.7417	10.5348	2	13	-2	19.8369	20.3316	2	16	24	51.6856	51.1184	
7	-5	11.8178	11.2565	2	13	1	17.4814	18.1971	2	16	25	27.7250	28.0078	
7	-4	9.8386	9.5025	2	13	2	8.3514	8.3314	2	16	26	36.1434	36.4523	
7	-3	18.5718	17.7725	2	13	4	12.1257	13.496	2	16	27	23.1222	24.1454	
7	-2	20.1050	19.6803	2	14	-5	5.4982	5.7051	2	16	28	16.827	16.4919	
7	-1	39.7994	39.6303	2	14	-4	15.9310	16.6791	2	16	29	6.1313	7.1732	
7	0	7.9964	9.0036	2	14	-2	19.5173	12.3242	2	16	30	7.4774	8.8702	
7	1	40.5180	40.1893	2	14	1	18.8912	18.8097	2	16	31	10.2322	9.4174	
7	2	18.9358	19.4142	2	14	0	8.2359	8.7431	2	16	32	4.8537	2.7602	
7	3	5.5381	5.5452	2	14	2	12.5991	13.1801	2	16	33	17.5840	17.1912	
7	4	17.1049	16.5131	2	14	4	11.2474	12.6525	2	16	34	6.3252	6.0846	
7	5	10.5858	9.9900	2	15	-4	7.7508	7.7602	2	16	35	12.0268	13.1227	
7	6	-7	12.7090	11.7745	2	15	2	4.7454	5.4084	2	16	36	7.4521	7.4521

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
4	4	4	41.0021	21.0240	3	1	-1	5.6693	5.9591	4	5	1	17.2271	14.9423
4	4	2	50.9271	54.2366	3	1	1	14.8235	15.1056	4	5	2	26.6698	26.3412
4	4	1	15.6146	15.4744	3	1	2	9.9185	11.1217	4	5	3	24.4283	24.8810
4	4	0	63.6744	64.4423	3	1	3	5.8347	6.1014	4	5	4	10.0439	9.9220
4	3	1	5.8804	7.5246	3	1	4	4.7682	3.2493	4	5	5	9.6390	8.9383
4	3	0	5.0648	6.2251	3	1	5	6.7174	6.0001	4	6	6	8.3215	7.4216
4	2	1	15.0631	15.6405	3	1	6	5.8814	7.3946	4	6	7	12.0402	12.1088
4	2	0	10.2721	10.1070	3	1	7	15.891	16.0634	4	6	8	11.6638	13.2090
5	5	5	6.4222	5.5710	4	1	5	8.1333	8.3250	4	6	9	14.1220	16.1306
5	5	4	10.5059	9.3309	4	1	6	36.5483	36.1614	4	6	10	21.5594	23.2851
5	5	3	8.9632	7.8809	4	1	7	7.7568	7.6417	4	6	11	28.2782	27.3786
5	5	2	15.6334	17.3293	4	1	8	37.2013	36.8273	4	6	12	25.0272	25.0554
5	5	1	28.9113	29.1395	4	1	9	30.9931	30.5144	4	6	13	43.3812	42.5729
5	5	0	15.1486	15.1618	4	1	10	4.9165	3.9934	4	6	14	6.1142	4.8252
5	4	2	17.8749	18.4480	4	1	11	8.1333	8.3250	4	6	15	18.7019	18.3204
5	4	1	28.7972	29.0190	4	1	12	78.1765	80.2492	4	6	16	8.5097	8.5783
5	4	0	8.0876	8.8927	4	1	13	30.9931	30.5144	4	6	17	22.7430	23.1880
5	3	1	6.4165	6.3219	4	1	14	4.5286	5.2517	4	6	18	6.3309	6.0597
5	3	2	23.9736	24.4732	4	1	15	7.2891	5.3940	4	6	19	10.4888	9.7285
5	3	3	17.8863	18.9107	4	1	16	9.0287	6.9384	4	6	20	8.5724	9.3477
5	3	4	11.9889	11.5928	4	1	17	12.4851	11.4003	4	7	21	10.6371	9.2606
5	3	5	7.5515	7.3731	4	1	18	15.3293	16.2459	4	7	22	10.1523	11.0789
5	3	6	6.8728	6.9891	4	1	19	10.2322	12.1009	4	7	23	8.1333	9.3171
6	6	7	13.2094	13.1933	4	1	20	19.1354	20.1928	4	7	24	15.3540	14.6616
6	6	6	9.7930	10.4583	4	1	21	39.4343	39.3818	4	7	25	18.3027	16.1254
6	6	5	11.2816	12.1948	4	1	22	35.9152	35.5260	4	7	26	18.3939	17.4668
6	6	4	6.3081	6.2819	4	1	23	25.8485	26.1692	4	7	27	10.4432	10.5065
6	6	3	39.8678	39.9045	4	1	24	11.6866	11.5558	4	7	28	13.5760	13.8673
6	6	2	27.2630	26.9531	4	1	25	9.4166	8.8495	4	7	29	13.3634	11.9674
6	6	1	6.1028	6.1239	4	1	26	13.6543	10.2298	4	7	30	4.6256	6.3219
6	5	0	39.4457	39.7341	4	2	27	9.9869	9.4973	4	7	31	9.9698	10.1273
6	5	1	42.9306	43.7526	4	2	28	15.9813	13.6075	4	7	32	8.5553	8.1058
6	5	2	12.5776	11.6167	4	2	29	9.2155	9.1222	4	7	33	10.5687	10.4726
6	5	3	25.3272	24.5614	4	2	30	13.7513	14.1649	4	7	34	15.5422	15.7615
6	5	4	6.5306	7.0326	4	1	31	6.8271	7.2817	4	8	35	22.9055	21.1287
7	7	7	10.6428	9.5288	4	1	32	3.1255	3.2962	4	8	36	16.0384	15.6437
7	7	6	13.4547	13.0521	4	2	33	36.0978	37.3608	4	8	37	6.1085	5.8448
7	7	5	12.6562	11.8976	4	2	34	28.2383	27.0759	4	8	38	15.4794	14.4019
7	7	4	10.4261	9.9144	4	2	35	36.3430	35.6468	4	8	39	24.2344	25.0640
7	7	3	10.9337	11.4584	4	2	36	6.7074	5.5400	4	8	40	16.0441	15.8282
7	7	2	6.3880	7.5214	4	2	37	24.775	25.8226	4	8	41	18.0574	17.0781
7	7	1	39.4001	39.2670	4	2	38	6.3823	6.5176	4	8	42	6.9013	6.3689
7	7	0	30.7193	30.5027	4	3	39	10.3291	8.5767	4	8	43	7.1408	6.2401
7	7	1	18.2000	17.6709	4	3	40	11.5782	10.9145	4	9	44	6.6903	6.8137
7	7	2	18.0175	18.4516	4	3	41	13.2893	13.4201	4	9	45	7.5568	7.5676
7	7	3	14.8749	15.4205	4	3	42	22.758	22.1022	4	9	46	17.8122	18.0940
7	7	4	6.0515	5.5100	4	3	43	6.4735	8.8704	4	9	47	12.0402	12.6555
7	7	5	7.9964	7.7792	4	3	44	31.2212	30.3313	4	9	48	19.7229	18.8606
8	6	6	14.2532	12.3592	4	3	45	22.662	22.7711	4	9	49	26.928	26.9646
8	6	5	8.0591	8.5589	4	3	46	35.8126	36.1034	4	9	50	13.9452	13.2603
8	6	4	17.7619	18.3017	4	3	47	38.8412	39.7148	4	9	51	25.2740	24.3928
8	6	3	7.0268	7.6229	4	3	48	29.276	30.0817	4	9	52	16.8825	15.8769
8	6	2	40.1929	40.1674	4	3	49	22.1925	22.4502	4	9	53	16.5175	16.5248
8	6	1	24.5481	23.9416	4	3	50	8.9717	8.8711	4	9	54	6.2454	5.1710
8	5	0	14.3478	15.7406	4	3	51	6.2967	7.1013	4	9	55	12.1771	11.4105
8	5	1	18.2000	18.7886	4	4	52	11.1514	11.9485	4	10	56	6.3138	5.5761
8	4	3	14.2118	13.4446	4	4	53	13.3976	14.9627	4	10	57	4.5971	4.7011
8	4	2	17.7494	18.4155	4	4	54	21.814	21.9846	4	10	58	4.7011	4.8057
8	5	5	6.6104	6.3159	4	4	55	9.6276	9.5808	4	10	59	6.9113	6.8057
9	7	4	8.5439	8.3335	4	4	56	20.6183	21.5277	4	10	60	4.9792	5.4456
9	7	3	18.0833	17.7751	4	4	57	5.727	5.1544	4	10	61	10.1295	10.4986
9	7	2	24.5823	25.3095	4	4	58	55.3815	55.6818	4	10	62	15.2000	16.8139
9	7	1	9.6333	10.3955	4	4	59	19.2552	18.5455	4	10	63	13.4547	14.5215
9	6	2	33.5540	33.3675	4	4	60	26.7668	27.3092	4	10	64	6.1941	4.5833
9	6	1	21.847	22.3495	4	4	61	7.7796	7.3205	4	10	65	13.1125	13.5250
9	5	0	15.9928	16.4125	4	5	62	8.2987	8.5494	4	11	66	9.116	8.2493
9	5	1	14.6638	13.6131	4	5	63	8.1219	8.7277	4	11	67	10.5516	10.2659
9	4	2	24.2636	23.4330	4	5	64	20.7970	21.8498	4	11	68	9.4223	10.2659
9	4	3	12.9356	11.8304	4	5	65	14.5555	16.0129	4	11	69	4.5558	5.0789
9	4	4	9.6732	9.1378	4	5	66	27.7291	26.3102	4	11	70	10.7156	11.5290
9	5	5	8.3158	8.1985	4	5	67	12.8970	13.7195	4	11	71	14.846	16.4682
10	7	4	6.4450	5.0696	4	5	68	6.5249	6.6993	4	11	72	18.8730	18.7855
10	7	3	21.8566	21.8494	4	5	69	14.2247	14.4747	4	11	73	11.9717	13.4329

Mn/2

TABELA (D.II.2)/3

K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
1	2	7.1408	8.2044	5	3	3	8.3386	8.3212	5	12	-3	15.0460	17.5752
1	4	6.3706	6.3429	5	3	4	5.3842	6.1953	5	12	-1	7.2321	8.7093
1	6	8.9808	8.0161	5	4	-7	9.1827	9.7363	5	12	1	10.4660	10.7512
1	8	7.0439	9.0801	5	4	-6	7.3005	8.7973	5	12	2	6.5363	6.3583
1	10	7.7454	8.1127	5	4	-3	29.2136	27.6985	5	13	-5	6.5762	6.3826
1	12	12.3767	15.1770	5	4	-2	4.5628	4.0475	5	13	-4	7.1351	7.3317
1	14	11.7721	13.2013	5	4	-1	19.2153	19.1067	5	13	-2	6.3309	5.5675
1	16	25.3868	24.8506	5	4	0	20.1449	20.5585	5	13	-1	13.4319	14.9979
1	18	8.4298	9.6930	5	4	2	11.1961	12.1498	5	13	2	10.8025	9.7773
1	20	8.5838	9.0855	5	4	3	15.6962	14.6409	5	14	-4	5.7492	8.1457
1	22	6.7416	8.1127	5	5	-8	6.6846	5.5640	5	14	-2	8.6922	7.7958
1	24	8.9249	9.1992	5	5	-7	6.1769	5.4059	5	14	-1	5.7093	3.7967
1	26	8.0420	8.1943	5	5	-6	5.1218	9.5194	5	14	0	15.6334	16.8232
1	28	4.4431	3.6348	5	5	-5	22.0442	21.1000	5	15	-1	6.5876	7.7162
1	30	14.0592	14.7674	5	5	-4	31.1756	29.9834	6	15	-2	30.8163	28.9018
1	32	4.3461	5.5432	5	5	-3	5.2986	5.4435	6	15	-7	16.7285	15.9333
1	34	5.0648	6.0842	5	5	-2	24.5139	23.9852	6	15	-6	28.1242	26.2286
1	36	11.9489	12.4571	5	5	-1	27.4683	26.1944	6	15	-5	6.3652	7.1704
1	38	10.6999	12.9194	5	5	1	12.5421	13.7466	6	15	-3	8.7492	9.8936
1	40	9.0972	11.6752	5	5	2	21.1145	22.9059	6	15	-1	39.2660	38.0460
1	42	5.1389	6.6326	5	5	3	11.7550	11.8838	6	15	0	30.6338	29.6075
1	44	6.0914	3.8488	5	5	4	5.7777	5.0478	6	15	2	9.8044	9.0313
1	46	5.0533	5.7608	5	6	-6	22.7286	21.4016	6	15	3	9.8671	9.2364
1	48	4.9792	6.1013	5	6	-5	9.8101	10.1281	6	15	4	4.9148	3.9443
1	50	6.5762	8.4919	5	6	-4	25.3009	24.0407	6	15	8	5.7834	3.5475
1	52	8.7657	9.0864	5	6	-3	14.5897	15.2399	6	15	7	12.2626	11.4633
1	54	5.2416	4.9574	5	6	-2	11.6866	11.9199	6	15	6	10.8139	10.8952
1	56	5.1731	5.7003	5	6	-1	18.3255	18.3632	6	15	5	20.6012	18.4427
1	58	8.4641	7.6411	5	6	0	22.4663	22.8441	6	15	4	12.8957	13.1370
0	60	19.4035	18.7470	5	6	2	5.5952	5.0168	6	15	3	9.5306	10.7472
0	62	4.7776	4.6906	5	6	4	13.0383	12.3309	6	15	2	11.5098	12.4348
0	64	4.2777	2.6796	5	7	-6	6.4678	7.4358	6	15	1	4.5229	4.2105
0	66	3.8556	4.5884	5	7	-5	6.9241	8.0995	6	15	1	10.5972	10.4437
0	68	22.5998	41.5014	5	7	-4	7.8481	9.5163	6	15	2	6.5705	7.1023
0	70	12.7018	13.6225	5	7	-2	17.5840	17.4106	6	15	3	7.3975	7.2628
0	72	6.2853	8.7544	5	7	-1	12.0060	11.7784	6	15	4	8.2074	7.3328
0	74	38.3164	38.5936	5	7	0	5.7933	3.7363	6	15	7	4.8181	2.9023
0	76	9.6675	7.7936	5	7	1	11.9432	10.7710	6	15	5	21.8788	19.4947
0	78	25.1812	24.3242	5	7	2	8.932	9.3993	6	15	4	28.0272	26.9395
0	80	4.6028	3.5879	5	7	3	7.6256	8.6805	6	15	3	14.5269	13.6845
0	82	9.6276	8.8102	5	8	-7	9.4451	10.4571	6	15	2	4.2948	2.6812
0	84	6.3743	5.3802	5	8	-5	8.767	9.9317	6	15	0	9.9869	11.1852
0	86	4.6712	5.9189	5	8	-3	33.8935	32.2689	6	15	1	8.5724	8.9179
0	88	12.0915	12.4634	5	8	-2	18.1772	17.4202	6	15	2	15.3996	15.0989
0	90	21.9073	21.3594	5	8	-1	13.7969	14.3232	6	15	3	10.1167	10.9424
0	92	27.2587	27.0439	5	8	0	6.1826	5.6570	6	15	7	9.0572	9.2870
0	94	16.7627	15.5124	5	8	1	19.9966	20.5532	6	15	6	9.6448	12.2766
0	96	26.3789	25.2485	5	8	2	7.1751	5.3103	6	15	5	8.6010	11.6410
0	98	12.9699	11.6373	5	8	3	11.8634	12.6270	6	15	4	9.7987	14.7136
1	100	13.8368	13.3754	5	9	-7	5.7392	4.7472	6	15	3	8.5268	13.9060
1	102	18.8502	18.5564	5	9	-5	11.3843	13.3938	6	15	2	22.9226	21.8833
1	104	14.3045	12.1482	5	9	-4	13.7156	15.8131	6	15	1	22.5918	21.5323
1	106	7.9793	7.0353	5	9	-3	9.4337	11.1719	6	15	0	10.2142	
1	108	5.9687	6.0803	5	9	-2	24.6393	23.7730	6	15	1	11.7218	10.2142
1	110	28.3010	25.8356	5	9	-1	15.1372	16.1199	6	15	0	19.5518	17.9169
1	112	9.7645	10.4762	5	9	0	14.5326	14.2802	6	15	3	11.1276	10.6348
1	114	30.3087	29.4738	5	9	1	14.4813	14.4671	6	15	2	6.2229	5.1607
1	116	9.7474	10.0810	5	9	2	12.4223	12.4542	6	15	1	11.1675	9.0387
1	118	8.4241	8.7415	5	9	3	5.4811	3.8130	6	15	4	8.5197	10.6304
1	120	10.0497	11.1194	5	10	-6	12.5991	13.9537	6	15	5	17.9719	18.6527
1	122	6.5363	6.7953	5	11	-3	4.3461	5.1399	6	15	4	9.2854	10.9169
1	124	12.5478	11.2545	5	11	-2	9.4518	10.3360	6	15	3	27.933	27.8923
1	126	6.9013	6.0388	5	11	-1	23.2177	21.7485	6	15	2	57.3321	58.1844
1	128	4.9792	5.8512	5	11	1	5.7435	6.327	6	15	1	41.6758	40.5208
1	130	24.4340	23.9585	5	11	-6	5.4298	7.5393	6	15	0	15.3197	15.8753
1	132	31.0112	31.0307	5	11	-5	10.0339	10.7607	6	15	1	27.263	26.5462
1	134	4.9151	5.0904	5	11	-4	13.4433	13.9554	6	15	0	13.1695	13.5359
1	136	22.4149	22.2804	5	11	-2	7.9336	9.5025	6	15	3	9.6333	10.3955
1	138	28.3695	28.8675	5	11	-1	13.7627	15.8247	6	15	2	6.6147	6.8234
1	140	11.7493	10.8923	5	11	1	10.5776	10.3095	6	15	1	11.6695	12.4571
1	142	22.2324	21.1223	5	11	2	10.2778	10.4271	6	15	0	8.9546	10.6304
1	144	21.6622	22.0724	5	11	2	4.0222	4.7451	6	15	1	11.1732	10.3341

H	K	L	Fo	H	K	L	Fo	H	K	L	Fo	H	K	L	Fo
0.0295	11.9988	7	1 -6	5.9146	6.2147	0	3 1	6.6047	7.1497						
24.8275	22.5290	7	1 -5	13.1638	17.8929	0	4 -3	7.0781	11.5747						
20.4643	18.5419	7	1 -4	5.6693	8.8183	0	4 1	9.5934	8.5770						
11.3558	9.3372	7	1 -3	5.9944	8.0396	0	5 -4	6.2226	7.4707						
19.1867	17.7627	7	1 -2	20.3674	17.1151	0	5 -3	6.5876	10.1757						
7.3005	7.0242	7	1 -1	9.5591	8.6598	0	5 -2	5.2359	7.3351						
7.6542	7.5737	7	1 1	10.4432	8.4199	0	5 -1	8.9489	10.3386						
6.3719	6.2438	7	1 2	7.1637	6.4849	0	6 0	7.4317	8.4389						
6.9983	7.0504	7	2 -7	6.9070	7.5540	0	6 -6	9.6333	11.7401						
7.0154	7.2305	7	2 -5	6.3356	7.8520	0	6 -2	9.0629	11.9629						
5.8347	9.2038	7	2 -3	25.7857	22.1254	0	7 0	9.6390	10.9466						
21.8560	19.8807	7	2 -2	10.0725	9.3321	0	7 -3	8.4698	8.5721						
19.0042	17.3672	7	2 -1	9.4394	7.7583	0	8 9	7.3861	10.1451						
24.3370	23.7821	7	2 1	17.5384	15.7604	0	9 -4	7.7283	9.3444						
13.5060	13.7102	7	2 3	10.0439	9.9128	0	9 0	6.4336	8.2106						
18.2628	17.1699	7	3 -8	6.6674	7.1111	0	9 -1	6.0686	4.2793						
12.6505	13.4270	7	3 -7	6.1199	6.3378	0	10 -2	7.4260	9.2819						
8.1047	8.0283	7	3 -5	22.7400	19.9313	0	10 -1	6.1598	5.3904						
6.4051	4.5759	7	3 -4	7.9222	6.6146	0	11 -6	6.9412	5.7870						
8.0363	10.1071	7	3 -3	5.3271	6.3579	0	11 -4	6.1199	6.7538						
19.7115	20.1818	7	3 -2	23.6925	22.1108	0	11 -2	6.0229	4.6488						
23.3694	21.8861	7	3 -1	18.2970	16.1292	0	12 -4	7.3690	8.5821						
7.8937	8.4229	7	3 0	8.7949	8.8096	2	0	12.1372	11.5353						
17.1791	16.4349	7	3 1	12.6847	0.4442	3	-6	6.5120	6.8021						
13.5060	13.5390	7	3 2	9.1257	8.6533	3	-2	5.9602	7.8579						
6.9811	7.0377	7	4 -4	7.9507	11.5853	4	-1	8.6010	7.7657						
7.5458	13.3165	7	4 -2	8.2644	10.6883	6	-5	6.5135	7.9185						
9.8215	12.0112	7	4 -1	9.2226	16.3144	6	-4	8.6751	9.8844						
7.6236	11.8582	7	4 0	13.3121	14.2477	7	-2	5.9773	6.3101						
7.3633	9.6663	7	5 -6	5.6351	5.1903	10	1	6.1655	5.9881						
11.8634	13.0147	7	5 -5	7.7454	14.3086	10	2	6.8557	7.4139						
7.3119	6.9118	7	5 -4	6.4108	8.7491	10	3	7.6199	6.7057						
12.8615	15.7351	7	5 -2	23.8922	21.9167										
6.5477	6.5914	7	5 -2	12.6961	13.1630										
9.2755	12.8345	7	5 0	6.0172	4.2494										
12.5991	14.7356	7	5 1	12.6505	10.0328										
19.4719	18.5805	7	5 2	8.3101	7.7122										
19.7742	19.2460	7	6 -7	8.9432	10.4569										
9.4166	8.3653	7	6 -3	23.4815	20.5831										
9.3025	7.4817	7	6 -2	5.3784	5.7506										
5.5781	9.0714	7	6 0	6.1256	4.7162										
6.9298	11.4533	7	6 1	12.1999	11.0666										
11.1790	14.0923	7	7 -1	8.9146	11.9432										
10.2721	12.7435	7	7 -1	8.1162	16.0070										
7.8652	11.7035	7	8 -4	13.6999	17.4753										
9.9527	10.7292	7	9 -5	6.5534	11.1109										
7.7853	7.0086	7	9 -2	9.2169	12.6728										
7.6185	10.6682	7	9 -1	7.3861	9.1129										
9.3823	11.9874	7	9 -1	7.8253	7.7205										
7.8310	8.6836	7	10 -3	7.6713	12.1257										
7.9679	8.2235	7	10 1	7.3781	7.4626										
8.7664	9.6216	7	11 -5	7.0040	10.1408										
7.2948	8.6093	7	12 -4	7.882	11.0559										
6.3823	8.1979	7	12 0	6.9127	7.6140										
6.5177	7.2843	7	12 0	7.4659	9.4907										
7.7511	8.3458	7	13 -2	7.4831	7.8037										
8.1333	11.3684	8	1 -4	4.2377	4.3234										
8.6637	8.0665	8	1 -3	25.7629	21.8463										
7.3690	5.8821	8	1 -2	8.8633	9.0444										
7.3861	7.1893	8	1 -1	6.2155	7.1795										
9.6447	11.2929	8	0 0	8.7193	6.9658										
10.7569	11.8073	8	0 1	6.2853	5.1666										
13.3 -3	7.2492	7	3 2	8.1900	6.8990										
14.4 -4	6.8899	11.5575	0 1	7.8652	10.2209										
7.8177	10.6102	0 1	-1	6.8271	8.3730										
5.6921	9.5205	0 1	-1	9.2458	9.9005										
33.9190	31.9436	0 1	0	6.5420	5.5143										
19.5573	8.6013	0 2	-6	8.5724	9.7599										
27.8944	24.4508	0 2	-2	9.4109	13.2907										
7.2834	6.6692	0 2	-1	11.2987	14.5125										
9.1627	8.9304	0 3	-1	8.7378	11.4678										
6.8840	5.2262	0 3	0	11.2700	11.2700										

Mn/3

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ H K L F_oF_c H K L F_oF_cKOBALTINNITRAT
RE-CYCLE 4

			H	K	L	F _o	F _c
0	0	2	12.7564	13.3167	0	5 -4	3.7810
0	0	4	62.6966	61.4780	0	5 -3	24.7468
0	0	6	3.3755	2.6176	0	5 -1	38.3481
0	0	8	14.4237	13.9083	0	5 1	37.3681
0	1	-7	15.8042	16.4005	0	5 3	27.1823
0	1	-6	9.1638	9.1074	0	5 4	3.7692
0	1	-5	23.1287	22.9980	0	5 5	25.7545
0	1	-4	6.7059	6.8594	0	5 6	6.1119
0	1	-3	41.3949	39.5102	0	5 7	9.1884
0	1	-1	50.4399	48.9646	0	6 -6	16.141
0	1	1	52.2424	48.9647	0	6 -5	3.0683
0	1	3	42.3002	39.5102	0	6 -4	18.3276
0	1	4	6.8739	6.8594	0	6 -3	12.3427
0	1	5	24.1323	22.9980	0	6 -2	16.913
0	1	6	8.9385	9.1074	0	6 0	8.5184
0	1	7	16.2876	16.4005	0	7 -5	2.6176
0	2	-7	3.9531	5.4526	0	7 -3	12.8506
0	2	-6	21.9489	22.1604	0	7 2	20.1833
0	2	-5	3.5148	4.2749	0	7 4	19.5227
0	2	-4	35.8196	35.2176	0	7 5	3.7319
0	2	-3	21.7810	21.6583	0	7 6	3.2692
0	2	-2	8.0086	7.8442	0	7 3	17.8197
0	2	-1	22.7600	24.2079	0	7 1	16.6643
0	2	1	24.4542	24.2079	0	8 -6	1.1836
0	2	2	7.7628	7.8442	0	8 -5	16.7713
0	2	3	22.8051	21.6583	0	8 -4	19.1805
0	2	4	36.2497	35.2176	0	8 -3	12.7892
0	2	5	4.5389	4.2749	0	8 0	26.9139
0	2	6	21.7728	22.1604	0	8 1	25.8305
0	2	7	3.8794	5.4526	0	8 2	26.6189
0	3	-7	10.0077	10.4815	0	9 -4	25.8305
0	3	-6	2.9658	1.6640	0	9 -3	13.9362
0	3	-5	26.2625	25.2111	0	9 -1	13.2489
0	3	-4	4.0637	5.0467	0	9 0	10.0062
0	3	-3	25.8652	25.3966	0	10 -5	19.6549
0	3	-2	9.8438	9.5884	0	10 -4	19.9706
0	3	-1	44.3894	43.4110	0	10 -1	29.1587
0	3	1	45.6735	43.4110	0	10 0	29.5202
0	3	2	10.5935	9.5884	0	10 1	11.6186
0	3	3	26.6640	25.3966	0	10 2	30.2197
0	3	4	4.7765	5.467	0	10 3	12.0477
0	3	5	26.0454	25.2111	0	10 4	30.2525
0	3	7	9.8684	10.4815	0	11 -5	30.5202
0	4	-6	7.7874	7.5091	1	0 -7	11.6593
0	4	-5	3.0396	3.4627	1	0 -5	11.6186
0	4	-4	33.0012	33.5984	1	0 -3	9.7332
0	4	-3	10.6617	10.9950	1	0 1	12.7196
0	4	-2	42.0831	41.8068	1	0 3	12.0865
0	4	0	91.8266	88.7115	1	0 4	15.6176
0	4	1	2.4784	2.0992	1	0 5	3.4206
0	4	2	45.4217	41.8068	1	0 7	16.9540
0	4	3	12.2198	10.9950	1	1 -8	16.6725
0	4	4	34.3285	33.5984	1	1 -6	42.9516
0	4	6	7.8693	7.5091	1	1 -5	53.8675
0	4	7	3.8671	3.9084	1	1 -3	21.5966
0	5	-7	10.0528	10.2994	1	1 -4	33.9926
0	5	-6	5.0714	6.3953	1	1 -3	23.5558
0	5	-5	23.9898	24.9555	1	1 -2	2.9290

	K	L	Fo	Fe	H	K	L	Fo	Fe	H	K	L	Fo	Fe
7	-2	17.5921	18.5669	2	3	-4	10.6385	10.5000	2	10	-2	18.7669	19.0358	
7	0	20.1342	19.3292	2	3	-3	20.9207	21.6505	2	10	-1	5.9399	7.0300	
7	1	3.2239	2.8787	2	3	-1	35.2502	37.4141	2	10	0	7.5170	7.6768	
7	2	14.1591	13.5456	2	3	0	47.6953	7.9873	2	10	1	4.6905	5.2703	
7	3	8.2708	7.9157	2	3	1	31.0390	30.0260	2	10	2	17.9671	16.9108	
7	4	22.7068	22.3462	2	3	2	13.6208	13.0800	2	10	3	7.8284	8.0108	
7	5	8.1069	8.3037	2	3	3	43.1236	42.3428	2	10	4	8.0045	7.3855	
7	6	12.6378	12.7461	2	3	4	4.7519	5.3737	2	11	-2	6.1734	5.7338	
8	0	10.6058	11.9036	2	3	5	17.7746	17.5438	2	11	-1	11.2981	11.5888	
8	1	4.7642	5.1060	2	3	6	3.4124	4.2045	2	11	1	12.9367	12.3414	
8	2	32.4236	33.5142	2	3	7	19.2985	18.8190	2	11	2	4.6385	5.7979	
8	3	9.8193	10.1112	2	4	-7	3.8384	3.2826	3	0	-7	12.0805	12.2973	
8	4	10.3559	11.6483	2	4	-6	23.6244	22.9185	3	0	-3	26.2543	26.4300	
8	5	32.3540	31.4275	2	4	-4	15.2143	15.4095	3	0	-2	2.4784	2.5099	
8	6	10.6836	9.3654	2	4	-3	5.3172	4.9871	3	0	-1	51.1486	49.5233	
8	7	6.0956	6.3475	2	4	-2	38.0686	39.6356	3	0	-1	26.4550	27.2622	
8	8	18.6233	19.0511	2	4	0	25.9512	27.1899	3	0	3	11.6668	12.9123	
8	9	5.3295	5.5270	2	4	2	42.7426	42.5583	3	0	5	7.1616	6.8377	
9	0	13.8871	14.5765	2	4	3	6.0669	5.8635	3	0	7	8.7624	8.8700	
9	1	20.4086	21.0437	2	4	4	20.0973	19.6722	3	0	6	23.0304	22.8050	
9	2	3.0661	2.9597	2	4	6	14.0919	13.8135	3	1	5	12.2362	12.2611	
9	3	22.5593	23.3256	2	4	7	3.6377	3.4464	3	1	4	16.6276	15.9922	
9	4	24.1733	23.5503	2	5	-7	18.6431	19.0958	3	1	-3	11.7282	11.6389	
9	5	8.8443	9.3710	2	5	-5	11.9167	12.4643	3	1	-2	39.6867	40.0300	
9	6	11.2571	11.4448	2	5	-4	3.9580	4.6042	3	1	-1	17.4633	17.4632	
10	0	8.0619	8.6439	2	5	-3	43.2875	44.9531	3	1	0	27.3481	28.3477	
10	1	3.6745	5.3280	2	5	-2	13.9693	14.2389	3	1	1	10.1797	11.1530	
10	2	16.9163	16.8326	2	5	-1	19.6098	20.8855	3	1	2	27.6225	28.8000	
10	3	5.7392	4.9311	2	5	0	20.2243	20.0437	3	1	4	26.2134	27.0377	
10	4	13.6945	13.6767	2	5	1	37.8269	37.2109	3	1	5	7.3491	7.4344	
10	5	4.8789	5.3261	2	5	2	11.3513	11.0535	3	1	6	10.7123	11.5663	
10	6	16.5784	16.3429	2	5	3	12.6663	12.8141	3	1	7	4.6290	3.5668	
11	0	4.7929	4.1912	2	5	4	4.4652	5.4555	3	2	-7	7.2712	7.8088	
11	1	8.4469	7.6061	2	5	5	14.6490	14.6912	3	2	-5	20.9740	21.1150	
11	2	10.1306	9.7822	2	5	6	6.4601	6.2513	3	2	-4	4.8543	5.1600	
11	3	9.2007	9.0330	2	5	-6	13.5225	13.9817	3	2	-3	7.0500	7.0333	
11	4	4.2112	3.7625	2	6	-4	16.7259	17.6731	3	2	-2	8.9344	8.7344	
11	5	5.1779	5.9300	2	6	-3	4.5594	3.7604	3	2	-1	33.0094	33.1477	
11	6	31.7477	32.3633	2	6	-2	23.8374	25.4790	3	2	0	18.0245	18.0271	
11	7	4.7929	5.3936	2	6	0	25.6317	24.9034	3	2	1	31.0062	31.5271	
11	8	79.8813	78.0150	2	6	2	18.8479	18.8613	3	2	2	8.7951	9.0449	
11	9	80.8358	85.6223	2	6	4	20.1055	19.7253	3	2	3	41.7595	43.9700	
11	10	6.6691	6.6141	2	6	6	15.4150	15.0388	3	2	4	8.1438	7.4779	
11	11	23.3581	23.5564	2	7	-5	6.5175	7.7049	3	2	5	28.9375	29.3121	
11	12	14.1124	14.4455	2	7	-3	13.0227	13.6882	3	2	6	4.9854	5.2228	
11	13	5.7596	7.4106	2	7	-2	8.8853	10.0236	3	2	7	16.4883	16.8989	
11	14	23.8128	23.9844	2	7	-1	18.828	18.6129	3	2	6	19.0550	18.1515	
11	15	32.5583	33.2892	2	7	0	8.874	8.7662	3	2	5	16.1401	16.0101	
11	16	18.4956	17.8101	2	7	1	20.4537	21.0460	3	2	4	13.2644	13.4242	
11	17	47.9984	45.7952	2	7	2	10.882	11.1373	3	2	3	39.7768	41.4646	
11	18	53.3279	54.2497	2	7	3	32.7677	31.7913	3	2	2	22.5757	22.7333	
12	0	38.1218	39.3460	2	7	5	12.9121	13.1225	3	3	0	27.1623	28.9797	
12	1	14.6784	14.2508	2	8	-5	3.5189	3.4233	3	3	0	14.0637	14.1919	
12	2	28.4255	29.0718	2	8	-4	14.5589	15.4750	3	3	1	36.6184	37.1414	
12	3	11.6995	11.5666	2	8	-3	10.1060	10.7377	3	3	2	2.9974	3.1313	
12	4	21.3549	21.3005	2	8	-2	16.6686	17.3734	3	3	3	20.1792	20.4848	
12	5	10.6181	10.5852	2	8	-1	9.2785	9.6549	3	3	4	4.0842	4.5145	
12	6	12.5229	12.7563	2	8	0	22.6535	23.3375	3	3	5	15.3741	15.4646	
12	7	16.3981	16.5284	2	8	1	12.5926	12.3385	3	3	6	10.5525	10.1111	
12	8	19.8433	19.7210	2	8	2	20.6585	20.1148	3	4	7	24.9844	25.1212	
12	9	10.2371	10.3906	2	8	3	5.6654	6.9907	3	4	5	3.0478	4.3646	
12	10	53.6638	53.3513	2	8	4	15.7714	15.7513	3	4	4	24.2880	24.3333	
12	11	13.7560	14.7937	2	8	5	8.8812	7.7799	3	4	3	10.2658	10.9342	
12	12	16.5947	17.0469	2	9	-5	12.0232	13.1773	3	4	2	47.3430	49.4242	
12	13	48.4081	48.0672	2	9	-3	22.6781	23.5565	3	4	1	6.5789	6.7646	
12	14	9.3686	9.3399	2	9	-2	3.7237	4.0855	3	4	0	9.942	10.2777	
12	15	14.1451	13.7617	2	9	-1	17.2543	18.0448	3	4	1	17.3199	17.5353	
12	16	6.4069	6.3456	2	9	0	4.5594	5.3740	3	4	2	23.2475	23.1414	
12	17	27.6512	27.539	2	9	1	17.2585	17.1292	3	4	3	8.833	9.3838	
12	18	14.2926	14.311	2	9	2	7.6331	7.0683	3	4	4	4.0842	4.9848	
12	19	13.1497	13.6402	2	9	3	8.0905	7.5209	3	4	6	11.9085	12.31	
12	20	16.2712	16.5357	2	10	-4	5.5139	7.6011	3	5	-6			

 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

TABELA (D.III.3) / 2

 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

H	K	L	Fo	Fe	H	K	L	Fo	Fe	H	K	L	Fo	Fe
-5	6.0751	6.4169	4	2	6	3.9777	4.7808	5	1	-1	5.3295	5.39		
4	26.3813	27.2746	4	3	-6	8.3896	8.4698	5	1	0	27.3235	27.1318		
-3	9.2826	9.2084	4	3	-5	15.9394	15.9984	5	1	2	16.3327	17.4383		
-2	9.8479	10.3173	4	3	-4	9.7660	9.9597	5	1	3	7.7587	8.2295		
-1	4.8953	5.2443	4	3	-3	24.5911	24.6769	5	1	4	15.7428	16.0976		
0	31.0103	32.2313	4	3	-2	12.8179	13.0696	5	1	6	12.1133	13.1561		
2	10.0855	9.8055	4	3	-1	22.1046	23.1605	5	2	-5	16.5539	16.5656		
5	24.2593	23.9824	4	3	0	8.0004	8.0602	5	2	-3	27.2252	27.2643		
6	3.1912	3.5395	4	3	1	28.8679	30.4778	5	2	-1	24.4683	24.3600		
9	9.5448	9.2001	4	3	2	12.0660	12.2682	5	2	1	20.2612	21.7141		
6	4.6618	4.6431	4	3	3	17.5780	18.1330	5	2	3	18.0900	18.5899		
6	14.8702	15.9555	4	3	5	20.7773	19.5565	5	2	5	12.6049	11.6381		
6	5.0878	5.2099	4	4	-6	13.6617	13.7692	5	3	-6	5.7105	6.2518		
6	4.0596	5.1263	4	4	-5	3.1707	3.3902	5	3	-4	20.5971	20.5384		
6	3.5435	3.4171	4	4	-4	22.5265	23.4325	5	3	-3	13.1374	13.3506		
6	29.5725	30.5254	4	4	-3	5.8539	6.3597	5	3	-2	14.7391	15.2517		
11	11.5889	11.9294	4	4	-2	9.5612	10.1336	5	3	0	3.1953	2.5737		
10	10.5198	11.5817	4	4	0	14.1820	15.1766	5	3	1	26.5370	26.6893		
38	38.2201	38.2892	4	4	1	5.8906	5.7234	5	3	2	5.5958	5.6284		
13	13.1948	13.8139	4	4	2	9.7373	9.8140	5	3	3	19.1920	20.0042		
4	4.5471	3.8246	4	4	3	9.4342	10.5434	5	3	4	9.9626	11.2139		
7	8.9098	9.2259	4	4	4	14.2843	15.5184	5	3	5	14.4933	15.0829		
7	11.3022	12.1214	4	4	6	14.2557	13.5976	5	3	5	3.5639	4.7523		
9	9.8520	10.6785	4	5	-5	22.3533	21.9325	5	4	-5	4.6823	4.9064		
23	23.2188	24.3750	4	5	-3	5.0100	4.9632	5	4	-4	5.4524	5.5275		
22	22.7313	23.2496	4	5	-1	31.7559	32.9116	5	4	-3	16.7341	17.3948		
4	4.4488	3.9235	4	5	0	4.8953	5.6622	5	4	-2	8.2216	8.8257		
26	26.1437	26.3801	4	5	1	10.4747	11.4455	5	4	-1	7.5334	7.9756		
12	12.8998	13.1848	4	5	2	4.0268	4.3288	5	4	0	6.9067	7.1893		
17	17.0372	18.3352	4	5	3	21.9653	22.1495	5	4	1	27.7700	28.2214		
12	12.8425	13.3340	4	5	5	10.3231	10.3300	5	4	2	13.0309	13.0894		
27	27.4136	27.9340	4	6	-6	4.6185	4.8986	5	4	3	8.4019	8.1130		
5	5.1124	5.9364	4	6	-4	16.2794	16.5575	5	4	4	7.2426	7.8142		
9	9.1679	8.8079	4	6	-3	6.2348	6.5723	5	4	5	17.9303	18.3704		
16	16.1729	15.3739	4	6	-2	20.9658	21.2334	5	4	-4	8.9385	9.3746		
4	4.6495	3.2450	4	6	0	28.8084	29.4287	5	4	-3	5.0018	4.6582		
13	13.5102	14.04148	4	6	1	3.9900	4.4037	5	4	-2	20.9002	21.2554		
9	9.2908	10.0543	4	6	2	25.1524	25.6127	5	4	-1	4.1948	4.9420		
13	13.3176	13.2675	4	6	3	8.6313	9.0797	5	5	0	8.9262	8.2029		
13	13.2644	12.9996	4	6	4	15.0136	15.5406	5	5	2	18.1351	18.8303		
7	7.0132	8.1485	4	7	-5	12.9162	14.1305	5	5	3	5.2681	5.0705		
12	12.2608	12.6070	4	7	-3	14.5097	15.4575	5	5	4	8.4469	9.2973		
3	3.9203	4.7835	4	7	-1	18.0327	18.1854	5	5	5	5.2681	5.9995		
12	12.1379	12.7415	4	7	0	5.1001	6.7335	5	6	-5	11.8798	11.4831		
10	5.1370	5.2884	4	7	1	19.2739	19.4714	5	6	-3	21.6622	21.5390		
15	15.8288	16.0518	4	7	3	13.6863	13.8269	5	6	-1	10.3600	11.3441		
11	13.3258	11.9381	4	7	4	3.3837	2.9427	5	6	1	23.8743	23.7141		
11	4.2685	4.8466	4	7	5	17.1192	16.2991	5	6	2	3.3755	3.6906		
15	15.8557	16.1507	4	8	-4	13.7314	13.9749	5	7	-4	10.5853	11.9557		
29	29.9657	29.6109	4	8	-2	8.8730	9.5747	5	7	-2	14.5957	14.5720		
3	3.5803	3.7766	4	8	-1	6.5513	7.3766	5	7	-1	6.5093	6.8354		
25	25.6849	25.5383	4	8	0	11.4251	11.7637	5	7	0	18.2744	17.8068		
3	3.0724	2.6392	4	8	1	3.8302	4.5195	5	7	1	4.0145	3.7897		
23	23.7145	24.8438	4	8	2	8.2052	8.6965	5	7	2	17.1397	17.1885		
6	10.7941	10.6938	4	8	4	11.8675	11.5227	5	7	4	12.9653	11.6693		
1	11.1793	10.5750	4	9	-3	7.0541	7.4972	5	8	-3	10.8311	11.5572		
1	17.2659	16.8504	4	9	-1	14.7391	15.4534	5	8	-2	4.3996	5.7811		
1	24.6263	23.9266	4	9	1	10.4378	10.3752	5	8	-1	9.2335	9.5516		
1	24.9813	25.2230	4	9	3	11.3390	10.9624	5	8	1	15.7264	15.6491		
1	29.1314	30.6526	4	10	-2	12.1174	12.3271	5	8	2	6.2963	6.0862		
1	10.4214	9.3326	4	10	0	14.8374	15.2181	5	8	3	8.5821	7.8113		
1	19.5853	20.7919	4	10	1	5.3008	5.9270	5	9	-2	9.4342	10.2523		
1	16.5866	17.2836	4	10	2	13.7191	12.8097	5	9	2	7.5498	7.1656		
2	5.5139	4.7282	5	9	-3	20.7200	20.4126	5	9	2	8.2831	8.1606		
2	26.1232	25.6669	5	9	-1	8.0864	7.5929	5	9	-4	13.6543	13.1778		
2	2.9044	2.9163	5	9	1	29.9780	30.4243	5	9	-2	17.0250	17.3669		
2	21.1378	20.6327	5	9	3	14.3519	13.7920	5	9	1	12.5598	11.8282		
2	3.9408	3.8501	5	9	5	17.7787	17.6104	5	9	2	16.1393	16.6002		
2	61.7152	64.4972	5	10	-6	7.4556	7.7158	5	9	4	9.0983	9.2261		
2	3.7278	3.3111	5	10	-4	22.2766	22.3121	5	9	-5	11.6995	10.5884		
2	20.3718	20.9389	5	10	-3	9.0532	8.4677	5	9	-3	13.3258	13.0628		
2	33.3371	34.3709	5	10	-2	15.0555	13.7100	5	10	-2	3.1928	2.7074		

H	K	L	F _o	H	K	L	F _o	H	K	L	F _o	H	K	L	F _o
1	1	1	19.8188	16.8615	7	6	3	11.1752	10.0492	9	8	-3	11.9781	12.0322	
1	1	2	19.2002	9.7697	7	6	-1	16.5252	14.8363	9	9	-1	5.2926	4.5520	
1	1	3	13.6543	13.7559	7	6	1	7.0407	6.6317	9	1	-3	4.6618	4.4192	
1	1	4	18.0163	18.2563	8	0	-2	11.4128	10.6223	9	1	-2	4.5758	4.0309	
1	1	5	9.7386	9.4303	8	0	0	14.8712	14.3355	9	1	0	12.1297	11.0492	
1	1	6	6.4683	6.0687	8	0	2	10.8434	10.1090	9	2	-3	7.4925	6.9446	
1	1	7	26.7746	26.1887	8	1	-2	4.5266	3.7814	9	2	-1	5.6163	4.5459	
1	1	8	3.1993	2.5627	8	1	-1	7.3941	8.0536	9	3	-2	7.7956	7.2176	
1	1	9	8.6386	8.3503	8	1	1	13.7519	12.6698	9	3	0	6.3823	5.3093	
1	1	10	3.0837	2.4402	8	1	2	5.2271	6.0021	9	4	-1	5.6777	5.3225	
1	1	11	29.8183	29.6679	8	1	2	4.2562	3.5359	7	7	4	9.4792	9.8931	
1	1	12	19.8884	11.3392	8	2	-1	3.8753	3.2317	7	8	0	5.6081	6.1400	
1	1	13	6.6158	6.4199	8	2	0	12.7625	12.1437	7	8	1	8.1397	7.1744	
1	1	14	16.3736	16.7352	8	3	-1	12.0641	11.5492	7	8	3	11.7036	11.4341	
1	1	15	8.2995	8.9840	0	1	9	8.7787	8.6875	7	9	0	8.6197	8.0029	
1	1	16	16.4924	17.634	0	2	8	17.8483	18.3739	8	0	4	11.9740	12.1153	
1	1	17	16.8119	16.3114	0	3	8	7.1279	7.2859	8	1	3	6.4929	6.3092	
1	1	18	8.9180	8.8116	0	3	9	12.2935	13.2398	8	1	4	3.6459	2.9208	
1	1	19	11.6533	11.8840	0	4	8	10.3518	9.4538	8	2	4	10.9007	10.1197	
1	1	20	8.7296	9.3489	0	6	7	4.0760	3.7528	8	3	3	11.6113	10.3383	
1	1	21	10.5157	9.6983	0	6	8	14.1287	13.8007	8	4	0	13.9731	13.2495	
1	1	22	16.4433	16.1960	0	7	7	5.0755	5.4284	8	4	2	10.3518	9.2774	
1	1	23	4.0842	3.3240	0	8	7	6.0710	5.9396	8	4	4	9.7983	9.4607	
1	1	24	11.1834	10.5668	0	9	7	9.9626	9.1013	8	5	1	9.5489	8.9160	
1	1	25	5.6531	5.1701	0	10	5	7.6604	7.9578	8	5	3	7.7587	6.8698	
1	1	26	11.5480	12.0246	0	10	6	6.8247	6.8129	8	6	0	8.1684	8.3618	
1	1	27	4.7355	4.4502	0	11	5	7.5498	6.8270	8	6	2	4.0924	4.8664	
1	1	28	10.8475	10.7016	0	12	2	12.0518	11.4521	9	9	0	11.5275	10.5691	
1	1	29	15.1447	14.8329	0	12	4	10.3108	10.7607	9	1	1	3.5107	4.2415	
1	1	30	7.0919	6.2589	0	13	1	11.6791	10.5117	9	1	2	5.1268	5.1404	
1	1	31	7.1033	7.2288	0	13	3	11.4578	10.9803	9	1	3	4.9240	4.9339	
1	1	32	17.6108	17.4133	1	0	9	10.1593	8.5099	9	2	1	9.3482	8.5907	
1	1	33	3.6745	3.8909	1	1	8	5.8580	6.0026	9	3	2	7.3081	8.2139	
1	1	34	12.8793	12.6958	1	2	9	12.0600	11.7551	9	4	1	9.7332	8.9140	
1	1	35	7.5990	7.0248	1	3	8	13.6495	13.5339	9	5	0	9.0204	9.1009	
1	1	36	15.6403	15.5145	1	6	7	7.1197	7.1191	9	3	12	11.6012	11.1959	
1	1	37	4.4406	4.5367	1	8	7	6.7305	6.0723	9	12	2	4.4897	5.1636	
1	1	38	13.9608	14.0518	1	9	6	10.0569	9.1825	9	3	13	4.2439	4.2274	
1	1	39	15.3413	15.6826	1	10	5	10.8761	10.2079	9	4	8	4.6372	4.3412	
1	1	40	3.7729	4.1610	1	11	4	9.4342	9.7636	9	1	7	13.8297	14.0854	
1	1	41	16.4351	16.2432	1	12	1	11.0359	11.5939	9	4	2	10.6385	11.2936	
1	1	42	11.4292	11.1406	1	12	3	10.2658	9.5710	9	4	7	6.3782	6.4772	
1	1	43	4.4078	4.7461	1	13	0	14.8620	14.2030	9	5	7	5.0591	5.7159	
1	1	44	14.9112	14.2628	1	13	2	12.9858	11.9377	9	6	6	10.5361	9.7886	
1	1	45	12.3345	12.0015	2	2	8	12.2853	12.5778	9	4	7	12.4410	11.8349	
1	1	46	18.2621	18.0785	2	4	8	4.9035	5.1265	9	5	7	4.4242	5.1228	
1	1	47	18.6308	19.3497	2	5	7	10.2248	10.2484	9	6	7	5.7228	5.9891	
1	1	48	18.2580	17.3572	2	6	8	12.5598	13.5388	9	7	8	8.1819	8.1796	
1	1	49	4.7314	5.2367	2	7	7	17.8893	17.5921	9	8	5	7.2917	7.0333	
1	1	50	9.7660	9.2025	2	8	6	9.6964	9.0793	9	9	5	8.3609	9.6957	
1	1	51	16.5539	16.0538	2	8	7	3.8343	4.0432	9	10	3	4.2931	4.4043	
1	1	52	4.2358	4.0972	2	9	5	8.3814	8.2992	9	12	0	12.3140	11.3714	
1	1	53	9.3973	8.6566	2	10	6	12.1870	12.6200	9	11	0	11.0277	10.8104	
1	1	54	15.0136	14.9750	2	11	3	16.6674	16.4874	9	11	1	5.0673	5.7562	
1	1	55	16.9635	15.9780	2	11	5	12.6581	12.5057	9	11	3	13.5413	13.5650	
1	1	56	13.2562	12.4673	2	12	1	9.2171	9.7577	9	11	3	9.4342	8.8092	
1	1	57	3.0560	2.7128	2	12	2	15.2840	14.7234	9	12	0	12.1665	11.8579	
1	1	58	6.7797	7.2084	2	13	1	6.3072	7.0319	9	12	7	7.9676	7.9853	
1	1	59	8.7624	8.6130	3	1	0	14.3418	14.3950	9	1	7	4.2931	4.4043	
1	1	60	5.0305	4.6486	3	2	8	9.4915	9.8594	9	2	7	12.3140	11.3714	
1	1	61	12.5762	12.0725	3	4	7	12.1624	12.1361	9	3	6	10.1060	11.1068	
1	1	62	11.7282	11.4726	3	4	8	5.7678	6.3888	9	3	7	4.5430	4.3276	
1	1	63	9.2457	8.8188	3	5	7	19.0036	18.6838	9	4	7	6.2840	6.7763	
1	1	64	3.7565	3.5514	3	7	6	14.5197	14.1843	9	5	7	4.5102	4.4199	
1	1	65	13.2767	13.7921	3	9	6	7.9595	6.9758	9	5	6	13.3709	13.1586	
1	1	66	6.0177	7.0284	3	10	5	10.7943	11.4601	9	6	5	17.3527	17.1681	
1	1	67	6.8739	6.8561	3	11	2	14.3784	15.5086	9	7	5	5.5835	5.193	
1	1	68	4.9444	4.6030	3	11	4	10.7942	9.6578	9	8	5	10.6222	10.2131	
1	1	69	17.6353	17.7909	8	5	-1	10.2494	9.0290	9	9	4	7.8775	7.9984	
1	1	70	11.0154	10.7081	8	6	-2	4.6618	4.5247	9	10	2	14.8333	14.2156	
1	1	71	13.9813	13.1417	8	6	1	8.8361	8.3618	9	11	2	5.0264	4.6598	
1	1	72	12.0641	11.4816	8	7	-1	12.2649	11.4388	9	10	2			



D. III. 31/3

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

L	Fo	Fe	H	K	L	Fo	Fe	H	K	L	Fo	Fe
-1	13.1637	13.3501	5	10	3	6.3782	6.5954	7	7	-2	7.0059	6.93
-1	6.7901	7.2165	5	11	0	14.1820	14.7422	7	7	0	11.5030	10.67
-3	13.2085	13.8933	5	11	2	10.0896	9.0584	7	5	-3	5.5098	5.462
-7	7.8243	8.2473	6	0	6	13.0760	13.9075	7	8	-2	4.8830	4.247
-7	4.9936	4.9360	6	2	6	13.9977	13.7800	7	8	-1	9.0532	8.250
-7	6.0177	5.7905	6	4	5	4.9854	5.1665	7	8	0	6.4192	6.146
-6	11.7774	11.7014	6	4	6	10.6959	9.9728	7	9	-2	7.5850	8.863
-5	7.6553	8.7724	6	5	5	11.6301	11.5366	7	9	0	8.0086	8.002
-5	3.6541	2.9374	6	6	4	11.2981	11.4031	8	0	-4	6.1365	6.352
-4	4.9335	5.1010	6	6	5	4.8216	4.8922	8	1	-5	8.1028	7.450
-3	6.2635	6.8174	6	7	3	6.2225	6.1141	8	1	-3	9.9995	9.809
-2	15.4642	16.7342	6	7	5	6.0546	6.9040	8	2	-4	13.8707	12.709
-3	8.8525	10.0191	6	8	4	7.3532	6.5747	8	3	-5	3.9385	8.607
-2	3.8179	3.5389	6	9	1	9.9217	9.4803	8	3	-3	6.4683	6.378
-1	10.5157	9.8758	6	9	2	4.5143	4.6222	8	4	-4	8.5657	8.18
0	4.2439	4.2274	6	9	3	11.3800	11.1448	8	4	-2	7.6399	7.619
-6	14.5630	15.8772	6	10	0	11.6709	12.2911	8	4	0	14.2189	13.249
3	10.9376	11.0395	6	10	2	8.8853	8.9709	8	5	-3	6.8083	7.293
-8	14.3622	14.7029	7	0	5	10.9417	10.5652					
7	7.6727	7.4914	7	1	6	8.9836	8.6289					
-6	10.4993	10.2609	7	2	5	6.6445	5.8583					
-5	4.1784	4.3905	7	3	4	10.7000	11.4680					
-5	17.4911	11.3183	7	4	4	5.7310	5.4435					
-4	9.3400	9.7730	7	4	5	8.0946	7.8970					
-3	7.2139	8.3635	7	5	4	10.1634	9.4496					
-4	3.7237	3.4257	7	7		11.0031	10.6394					
-3	12.9367	12.1840	0	1	-9	8.2052	8.6875					
-1	7.5334	7.6773	0	2	-8	18.8069	18.3739					
11	5.9153	5.7562	0	3	-9	13.6331	13.2398					
-2	4.7601	4.1588	0	3	-8	6.2103	7.2859					
-1	5.4114	5.8801	0	4	-8	9.6349	9.4538					
-2	12.1665	11.8579	0	6	-8	14.6080	13.8007					
-7	13.1948	13.3433	0	7	-7	5.0673	5.4284					
-8	11.9126	11.0639	0	8	-7	5.1534	5.9396					
-7	12.4861	12.4758	0	9	-7	8.2544	9.1013					
-7	10.0814	10.0480	0	10	-5	7.5498	7.9578					
-6	13.7396	13.3519	0	11	-5	6.9353	6.8270					
-7	9.3768	9.7730	0	12	-4	11.1834	10.7607					
-6	7.0828	6.5911	0	12	-3	7.2835	8.2920					
-5	4.9035	5.4961	0	12	-2	12.2444	11.4521					
-5	6.3291	6.1573	0	13	-3	10.4255	10.9803					
-4	5.5180	5.4721	1	0	-9	9.3891	8.9056					
-4	8.7337	8.7304	1	2	-9	7.0746	7.4560					
-3	5.4852	5.1593	1	2	-8	4.8748	4.6018					
-3	13.0022	13.5151	1	3	-8	14.3786	13.5690					
-1	6.5257	5.7763	1	5	-8	9.6349	9.7426					
-2	7.5662	6.6264	1	6	-8	7.3245	7.4429					
0	13.7683	14.7422	1	6	-7	12.5598	12.5427					
-6	7.5990	8.1321	1	8	-7	15.4273	16.2307					
-7	7.8980	9.3043	1	9	-7	3.6540	3.3099					
-6	14.7268	14.6882	1	9	-6	9.2498	9.1717					
-7	8.9303	8.5386	1	10	-5	9.0942	9.6638					
-6	10.7655	10.3409	1	11	-4	11.8224	12.7938					
-5	4.5758	4.7135	1	12	-3	12.8056	13.1198					
-5	3.3427	3.1877	1	12	-1	10.6672	10.6293					
-6	9.7291	10.3817	1	13	-2	10.8884	10.4965					
-7	8.2216	8.0831	1	13	-8	15.2717	14.2030					
-4	6.7141	6.3698	2		-8	8.916	9.4924					
-3	7.1893	6.8621	2		-9	9.1229	8.6795					
-1	6.0054	5.9204	2	2	-8	8.411	7.2537					
-3	4.6413	4.2425	2	4	-8	10.6631	10.1272					
-2	7.9922	6.7889	2	5	-8	5.7269	6.3856					
0	11.7733	12.2911	2	7	-7	12.4656	12.1404					
-5	13.9977	13.9634	2	8	-6	10.2781	11.1842					
-1	12.9335	10.5438	2	1	-6	10.5334	12.0514					
-5	11.5357	11.2347	2	1	-5	3.8507	4.1090					
-5	11.0277	10.7044	2	11	-5	6.6650	7.5647					
-4	8.6845	9.3776	2	12	-4	8.3281	7.8706					
-4	7.3573	7.8737	2	12	-3	3.9244	4.6988					
-5	10.7205	9.6000	2	12	-2	12.1215	12.1559					
-3	9.9708	10.0282	2	12	0	9.6677	9.0757					
-4	9.8643	9.5156	2	13	-2	4.2276	4.5547					

TABELA (D.III.4)/1

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

CALCULATED Y			NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907						NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907					
H	K	L	F _o	F _c	H	K	L	F _o	F _c	H	K	L	F _o	F _c
1	0	0	41,9164	53,3757	5	0	6	14,9454	15,1400	-2	1	1	35,4474	35,0138
0	0	0	10,5783	9,5138	6	0	6	17,7281	17,8043	2	1	1	45,8813	49,5981
3	0	0	40,9591	44,5513	-5	0	6	22,8817	23,0637	3	1	1	20,0925	20,5440
4	0	0	57,8160	65,2033	7	0	6	5,5926	5,3078	-3	1	1	51,3573	55,3072
5	0	0	33,2543	34,3580	-7	0	6	14,1781	14,1618	4	1	1	32,2276	33,5703
6	0	0	5,5883	5,4926	8	0	5	12,7030	12,5806	-4	1	1	27,1447	28,2683
7	0	0	16,0503	16,1580	-8	0	6	17,1273	17,2073	5	1	1	11,7443	11,5893
8	0	0	18,4148	17,4437	0	0	8	32,5534	30,5826	-5	1	1	35,1906	37,0973
9	0	0	10,0391	10,2591	-1	0	8	34,3555	32,5432	6	1	1	15,5554	15,5091
0	0	2	25,5959	23,2691	1	0	8	11,1899	10,3686	-6	1	1	22,1800	22,5223
1	0	2	59,5773	68,0539	-2	0	8	30,6717	30,9510	-7	1	1	16,2049	16,5993
-1	0	2	22,1268	21,9407	2	0	8	34,2822	34,0012	7	1	1	16,1886	15,8447
2	0	2	8,1597	8,3303	-3	0	8	3,5634	2,9951	-8	1	1	16,9135	15,5143
3	0	2	5,1297	3,4993	3	0	8	40,2456	40,6324	8	1	1	9,5119	9,6331
-1	0	2	7,0204	8,1244	-4	0	8	19,0878	18,9706	-9	1	1	9,5057	9,4292
4	0	2	47,3498	50,7886	-4	0	8	11,2158	10,9404	9	1	1	10,4594	10,2935
5	0	2	39,5431	41,3337	5	0	8	15,2490	15,3710	0	1	2	30,5740	30,1282
6	0	2	36,0920	37,7327	-5	0	8	22,2877	22,2162	1	1	2	33,5144	34,1492
7	0	2	24,5366	24,8282	-6	0	8	9,6964	9,9253	-1	1	2	39,9420	41,4907
8	0	2	12,2647	12,2434	6	0	8	15,5382	15,4691	2	1	2	29,3553	29,6883
9	0	2	20,0545	20,3003	7	0	8	22,1995	22,3062	-2	1	2	32,1183	32,1900
10	0	2	23,6087	23,7455	-7	0	8	4,9119	5,2648	3	1	2	1,1705	1,0527
11	0	2	7,6529	7,7350	0	0	10	23,8552	22,8792	-3	1	2	2,9684	2,7771
12	0	2	20,0303	19,8011	1	0	10	11,2114	10,6792	-4	1	2	14,9433	14,5247
13	0	2	21,7304	21,6393	-1	0	10	30,1790	30,5684	4	1	2	14,0113	13,6843
14	0	2	20,9030	20,7510	2	0	10	3,7277	3,4508	-5	1	2	15,8556	16,7711
15	0	2	16,3844	15,8340	-2	0	10	6,6587	6,1813	5	1	2	16,3548	16,8642
16	0	2	8,6703	8,9452	3	0	10	15,5041	15,1508	-6	1	2	12,8235	12,9065
17	0	4	67,5931	92,5805	-3	0	10	14,4799	14,5406	6	1	2	1,3742	1,5029
18	0	4	44,3993	40,7507	4	0	10	19,6703	19,6832	7	1	2	2,9623	2,3303
19	0	4	38,1013	37,5853	-4	0	10	23,8105	22,1423	-7	1	2	2,7921	2,3994
20	0	4	43,5495	42,9030	-5	0	10	19,4578	20,1747	8	1	2	6,5495	6,6468
21	0	4	41,6343	40,8981	5	0	10	2,0800	1,8417	-8	1	2	4,9142	4,7553
22	0	4	25,3217	25,7419	6	0	10	4,3415	4,4111	9	1	2	3,9493	3,7111
23	0	4	43,1060	43,3757	-6	0	10	9,5714	10,8856	0	1	3	44,5882	43,0562
24	0	4	38,5853	39,8081	0	0	12	18,4986	18,9524	-1	1	3	17,8035	17,1224
25	0	4	27,9503	29,2798	-1	0	12	12,3171	12,4538	1	1	3	59,1531	61,1842
26	0	4	32,8057	33,1254	1	0	12	10,2024	10,1536	2	1	3	24,0979	22,8242
27	0	4	25,8882	25,7889	2	0	12	13,5262	13,6359	-2	1	3	34,6737	33,5908
28	0	4	6,7541	5,8745	-2	0	12	11,7490	12,1133	-3	1	3	19,2271	19,5932
29	0	4	8,4409	7,9432	3	0	12	19,9505	20,5150	3	1	3	41,4077	41,8120
30	0	4	12,4349	12,3790	-3	0	12	5,4880	5,4524	-4	1	3	32,3632	32,8758
31	0	4	17,4632	17,2524	4	0	12	14,9168	15,0375	4	1	3	28,8473	28,9298
32	0	4	7,1083	7,0360	-4	0	12	9,7122	10,4215	5	1	3	34,4811	35,2970
33	0	4	13,9941	13,8254	1	1	0	26,4886	26,9972	-5	1	3	10,3114	9,9750
34	0	5	13,3324	12,1680	2	1	0	1,0326	1,1578	-6	1	3	14,8991	15,0903
35	0	5	31,1233	30,3590	3	1	0	7,5362	7,5262	6	1	3	20,7823	20,5611
36	0	5	37,9954	35,4290	4	1	0	4,1454	3,7860	7	1	3	14,6753	14,8180
37	0	5	21,0312	19,2673	5	1	0	14,8408	15,1027	-7	1	3	15,5722	15,4573
38	0	5	16,9133	18,1234	6	1	0	1,2147	2,7540	-8	1	3	11,8299	11,3379
39	0	5	34,3049	34,5216	8	1	0	3,8083	3,4624	8	1	3	18,7381	18,0858
40	0	5	9,1552	8,8623	9	1	0	1,3355	1,7585	-9	1	3	11,4703	11,0375
41	0	5	19,0033	18,2874	0	1	1	49,9991	54,9438	0	1	4	22,5262	20,7673
42	0	5	25,1334	25,9841	-1	1	1	52,2978	72,5038	1	1	4	16,6088	14,7912
43	0	5	17,6593	17,4516	1	1	1	25,7535	25,2718	-1	1	4	6,6787	6,5758

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,

H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
2	1	4	3,0237	3,3676	-5	1	7	13,4670	12,9054	-4	1	12	1,5725	1,6150
2	1	4	3,6609	3,4878	-6	1	7	13,7003	13,3738	-4	1	12	2,3489	2,6490
1	4	19,5882	19,2958	6	1	7	16,2167	14,4706	0	1	13	17,3223	17,7855	
2	1	4	26,2384	25,1922	7	1	7	14,3511	14,5375	-1	1	13	12,0841	12,3955
2	1	4	3,4703	4,0053	-7	1	7	9,8350	10,1175	1	1	13	14,6098	14,8343
1	4	7,4997	7,4198	-8	1	7	10,3738	10,1541	2	1	13	13,9527	14,6098	
0	1	4	6,0961	6,4032	-1	1	8	9,2084	9,2103	-2	1	13	10,2510	10,7831
-7	1	4	6,2887	5,7378	1	1	8	17,0149	15,5003	0	2	0	4,7064	4,1400
7	1	4	6,1530	5,0912	-2	1	8	9,0643	8,3280	1	2	0	32,3835	32,8471
-8	1	4	2,5176	2,8344	2	1	8	12,0520	11,5047	2	2	0	73,1953	85,3551
0	1	4	3,0203	2,7940	3	1	8	14,5372	14,4101	3	2	0	32,5479	33,0724
0	1	5	37,9732	35,6378	-3	1	8	17,8144	18,1453	4	2	0	3,0515	2,5440
1	1	5	32,5841	30,7546	-4	1	8	2,9517	2,9723	5	2	0	24,1913	24,6002
1	1	5	45,8842	43,5252	4	1	8	3,9950	4,0342	6	2	0	28,8232	29,9492
2	1	5	48,5375	47,2947	-5	1	8	4,5877	4,6266	7	2	0	18,6184	16,9551
-2	1	5	39,7542	38,8227	5	1	8	7,6085	7,3909	8	2	0	3,6612	3,4953
1	1	5	42,9254	43,3444	-7	1	8	5,8744	5,9632	9	2	0	9,9447	9,7655
1	1	5	19,1577	18,2915	7	1	8	8,9188	9,0072	0	2	1	49,5535	54,2241
4	1	5	21,7430	21,8519	0	1	9	25,3752	24,9446	-1	2	1	2,1606	,7675
4	1	5	17,4530	17,7135	1	1	9	22,1529	21,1963	1	2	1	9,3505	9,2071
3	1	5	26,5341	26,9814	-1	1	9	24,5201	23,7880	-2	2	1	13,5661	13,4523
3	1	5	14,6953	14,1576	2	1	9	28,0042	27,5235	2	2	1	15,9493	14,4093
5	1	5	19,3610	19,5789	-2	1	9	22,1432	21,7038	-3	2	1	4,8240	5,0037
6	1	5	16,7211	16,4630	3	1	9	14,7203	14,6009	3	2	1	5,4597	5,2241
7	1	5	14,7303	14,1935	-3	1	9	25,1595	25,4101	4	2	1	6,7588	7,1331
7	1	5	12,5370	12,6773	-4	1	9	13,3718	13,3536	-4	2	1	4,1323	4,4781
8	1	5	5,4486	5,3005	4	1	9	16,8268	16,7295	-5	2	1	3,8365	3,9103
-8	1	5	10,9902	10,7229	5	1	9	12,7068	12,9255	5	2	1	7,8815	8,3557
0	1	6	7,0893	7,1587	-5	1	9	16,0552	15,4367	-6	2	1	9,5203	9,7851
1	1	6	28,5038	27,0499	6	1	9	11,7177	11,9903	6	2	1	9,0819	8,8248
1	1	6	21,1824	19,4979	-6	1	9	10,6654	11,0026	8	2	1	1,7957	2,4978
2	1	6	19,6201	19,4558	-7	1	9	10,7497	11,2170	-8	2	1	3,9332	4,0280
3	1	6	17,7809	17,6507	0	1	10	6,0763	6,1449	0	2	2	8,5282	8,4404
3	1	6	3,3252	3,3684	1	1	10	3,1462	2,8845	-1	2	2	62,5358	56,5346
3	1	6	11,8354	11,4277	-2	1	10	2,4168	1,7897	1	2	2	36,2851	36,0451
4	1	6	8,4804	8,5519	2	1	10	4,2125	4,0459	-2	2	2	51,3530	53,3878
4	1	6	8,5673	8,7535	-3	1	10	5,9296	5,8672	2	2	2	53,0264	55,3317
5	1	6	15,0977	15,4711	4	1	10	2,1061	1,9813	-3	2	2	23,1432	23,5120
5	1	6	12,5330	13,2901	5	1	10	1,3986	,5456	3	2	2	43,2358	44,5929
6	1	6	6,4490	6,4726	6	1	10	1,9848	2,1751	-4	2	2	18,6468	18,1073
6	1	6	2,4746	2,7585	0	1	11	11,9149	12,3305	4	2	2	19,1777	18,4562
7	1	6	4,1889	3,8809	-1	1	11	15,7331	15,5109	-5	2	2	24,1456	24,5200
7	1	6	5,7299	5,6485	1	1	11	12,2925	12,3222	5	2	2	13,3980	13,4715
8	1	6	4,1058	4,3338	-2	1	11	13,0659	13,2877	-6	2	2	25,6144	26,3931
8	1	6	8,4232	7,9418	2	1	11	6,9038	10,2597	5	2	2	27,6436	27,7857
9	1	7	24,1526	22,1499	3	1	11	17,6405	17,9987	-7	2	2	9,4212	9,5429
1	1	7	23,5836	22,2683	-3	1	11	7,3149	7,2786	7	2	2	17,5084	17,4316
1	1	7	26,8135	25,5758	4	1	11	11,8155	11,9491	8	2	2	8,9076	8,6628
2	1	7	22,3664	21,5638	-4	1	11	14,1331	14,5588	-8	2	2	9,3855	9,3551
2	1	7	15,8910	15,3228	5	1	11	10,0918	10,4042	-9	2	2	11,6878	10,9543
3	1	7	30,1127	29,7514	-5	1	11	10,3755	10,5121	0	2	3	47,5657	45,2085
4	1	7	10,5945	10,0695	0	1	12	6,1439	6,1748	-1	2	3	7,0730	7,8502
4	1	7	19,3672	19,3509	1	1	12	4,0029	,5858	1	2	3	2,5563	3,3481
4	1	7	22,6059	22,7371	2	1	12	2,2012	2,7320	2	2	3	6,9520	7,0620
5	1	7	19,8057	19,9535	-3	1	12	3,9711	3,0398	-2	2	3	5,1976	5,7734

TABELA (D.III.4)/2

				NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907					NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907				NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907		
		K L	F _o	I I	K L	F _o		A K L	F _o	I I	K L	F _o		A K L	F _o
2	3	6,3891	6,4000	6	2	6	17,5246	17,0829	-3	2	11	5,1875	5,3324		
2	3	16,7305	16,1029	-7	2	6	10,7561	10,4647	3	2	11	6,3552	6,4762		
2	3	4,7118	4,7591	7	2	6	13,7622	13,9641	-4	2	11	5,3005	5,7591		
3	3	11,1663	11,3794	-8	2	6	11,5121	10,9788	4	2	11	2,5557	2,0114		
3	3	5,0825	5,1392	8	2	6	12,0563	11,4194	5	2	11	4,0432	4,0235		
3	3	4,0784	4,2363	0	2	7	7,7347	7,3509	0	2	12	11,6745	11,7757		
3	3	9,1102	9,2518	1	2	7	2,0965	*2585	-1	2	12	8,8752	8,7811		
3	3	11,2189	11,0000	2	2	7	12,0842	11,9025	1	2	12	16,1220	16,6400		
3	3	1,7483	2,3901	-2	2	7	9,9291	9,7581	-2	2	12	17,1524	17,5358		
7	3	4,6707	4,1743	3	2	7	10,7182	10,3997	2	2	12	16,8374	17,3941		
3	3	3,4169	3,7143	-3	2	7	6,9563	6,3036	3	2	12	8,5594	8,8688		
0	4	31,6580	29,5076	-4	2	7	6,1919	6,2833	-3	2	12	14,3947	15,0075		
1	4	25,5593	25,2212	5	2	7	5,6499	5,8483	-4	2	12	8,8735	8,8587		
2	4	32,3396	30,7826	-5	2	7	2,8627	1,7049	0	2	13	2,1131	2,2197		
2	4	45,9189	43,9821	7	2	7	4,9358	4,8713	-1	2	13	6,4568	6,6640		
2	4	44,2294	44,3652	0	2	8	27,7037	26,8047	1	2	13	2,1667	2,4950		
3	4	31,2153	30,8823	-1	2	8	10,0452	9,1034	-2	2	13	2,1540	2,7328		
4	4	27,9735	27,1483	-1	2	8	30,6041	29,9490	1	3	0	14,7513	14,0279		
4	4	14,9177	14,6716	-1	2	8	22,3736	21,8410	2	3	0	5,5014	5,5055		
4	4	19,0734	18,5759	-2	2	8	21,4691	20,4876	3	3	0	13,8302	13,5818		
5	4	22,0587	22,7832	2	2	8	27,9905	27,6099	4	3	0	4,5177	4,5314		
5	4	19,7401	19,4072	-3	2	8	10,6210	10,3441	5	3	0	9,2150	9,5143		
6	4	19,5229	19,7599	3	2	8	15,7566	16,0851	5	3	0	3,5058	3,4925		
6	4	17,0927	17,8037	4	2	8	18,0994	18,3115	8	3	0	1,9012	2,0619		
7	4	17,6223	15,5390	-4	2	8	9,9813	10,1899	0	3	1	30,6353	31,3521		
8	4	17,0135	16,1736	-5	2	8	21,9963	20,3865	1	3	1	45,4261	47,3265		
8	4	7,4643	7,2725	5	2	8	10,5914	10,9309	-1	3	1	25,3975	24,4858		
9	4	9,4927	8,9700	6	2	8	10,0450	10,1967	2	3	1	42,6515	42,8651		
9	5	19,5079	18,4922	-6	2	8	7,2929	7,5299	-2	3	1	23,4963	28,9174		
10	5	10,1010	9,2630	7	2	8	17,0752	17,1576	3	3	1	29,2508	30,0354		
11	5	11,0516	10,1097	-7	2	8	4,4732	4,2783	-3	3	1	25,6005	25,9239		
12	5	15,2823	14,5213	0	2	9	7,3633	6,7655	4	3	1	27,5743	27,4455		
12	5	10,9005	11,2026	2	2	9	4,2270	4,2592	-4	3	1	18,0585	17,9488		
12	5	14,0071	13,5721	-2	2	9	7,0888	7,0608	5	3	1	30,9748	31,4387		
12	5	20,0807	19,5445	-3	2	9	9,4575	9,4412	-5	3	1	12,3912	12,5128		
13	4	4,2510	3,7205	3	2	9	4,6887	4,2982	6	3	1	23,3974	23,9242		
13	5	2,8037	2,9613	-4	2	9	4,3258	4,0278	-6	3	1	14,1292	14,1949		
14	5	5,6340	5,8488	5	2	9	3,6022	3,6803	7	3	1	13,9552	13,3915		
14	5	6,3365	6,3716	-5	2	9	2,5359	1,8595	-7	3	1	12,4330	13,1456		
7	5	7,2519	7,1880	6	2	9	8,9747	8,4646	8	3	1	11,7363	11,7393		
7	5	5,1955	4,6543	0	2	10	11,7291	11,2596	-8	3	1	11,2556	10,6232		
8	5	1,9904	2,0410	-1	2	10	25,1740	25,5120	0	3	2	16,5599	16,1173		
8	5	6,1809	6,3427	1	2	10	22,0546	22,0261	-1	3	2	2,0391	1,4245		
9	5	26,8540	24,3950	2	2	10	20,1214	19,8830	-2	3	2	15,3835	14,7722		
9	6	31,8728	30,3584	-2	2	10	20,8135	19,5832	2	3	2	2,6609	2,3265		
10	5	35,1684	33,7750	-3	2	10	9,7908	10,7984	3	3	2	18,5097	18,2305		
10	5	26,1564	25,5624	3	2	10	8,6065	8,8332	-3	3	2	20,1491	20,0757		
11	6	24,1656	23,3390	-4	2	10	9,7507	9,9758	4	3	2	7,8306	8,2765		
11	6	27,9586	27,1814	4	2	10	16,1970	16,7054	-4	3	2	5,0141	4,5633		
12	6	23,5097	23,0490	5	2	10	5,6911	5,6908	5	3	2	4,1661	4,1900		
12	6	21,1083	20,7575	-5	2	10	15,0041	14,9289	-5	3	2	4,5955	4,9529		
12	6	23,4303	23,0454	-6	2	10	2,5010	2,3750	6	3	2	5,0290	5,0586		
12	6	14,6789	15,1139	0	2	11	1,8498	1,8478	-6	3	2	4,1869	4,3283		
12	6	14,2127	14,1513	1	2	11	5,5585	5,1633	7	3	2	3,0528	2,2471		
12	6	16,4385	16,2794	-2	2	11	7,6879	7,3831	-7	3	2	2,9008	2,4033		

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

H	I	K	L	F _o	F _c
0	3	2	2	2,3595	2,0757
-1	3	2	0	0,4224	5,9480
0	3	3	3	30,9903	30,4138
1	3	3	3	19,6087	16,4446
-2	3	3	3	53,8227	54,9976
0	3	3	3	37,2935	37,5318
1	3	3	3	46,7063	47,3233
-3	3	3	3	24,1155	24,3142
0	3	3	3	34,6017	34,7560
1	3	3	3	14,4687	14,1498
-4	3	3	3	23,1175	23,3790
0	3	3	3	7,4399	7,5216
1	3	3	3	29,9160	31,2679
-5	3	3	3	16,5550	15,8445
0	3	3	3	21,6481	22,4058
1	3	3	3	15,1559	15,2053
-6	3	3	3	11,5025	11,3303
0	3	3	3	6,7962	5,5671
1	3	3	3	8,6795	8,5767
-7	3	3	4	8,7773	8,3122
0	3	4	4	22,9797	22,4552
1	3	4	4	20,5918	20,1462
-8	3	4	4	18,9218	18,7101
0	3	4	4	10,3524	10,0699
1	3	4	4	2,7318	2,5321
-9	3	4	4	1,9422	.8515
0	3	4	4	10,8078	10,8830
1	3	4	4	4,1788	4,4947
-10	3	4	4	13,9067	14,0047
0	3	4	4	12,9669	13,1409
1	3	4	4	6,0467	5,9084
-11	3	4	4	2,9210	2,5918
0	3	4	4	4,0353	3,6517
1	3	4	4	6,4739	6,4492
-12	3	5	5	36,3225	34,8977
0	3	5	5	25,8298	23,9999
1	3	5	5	24,8591	24,6108
-13	3	5	5	14,3854	13,8126
0	3	5	5	7,5928	7,5197
1	3	5	5	25,9187	25,0251
-14	3	5	5	10,4291	15,4446
0	3	5	5	31,6544	31,4478
1	3	5	5	25,0202	24,4386
-15	3	5	5	20,5997	20,9261
0	3	5	5	14,6475	15,3071
1	3	5	5	12,5033	12,6631
-16	3	5	5	7,6599	7,9863
0	3	5	5	15,4385	15,6187
1	3	5	5	9,4758	9,5493
-17	3	5	5	17,2065	17,2304
0	3	5	5	15,3766	14,6950
1	3	6	6	10,3972	10,7459
-18	3	6	6	11,7902	11,3494
0	3	6	6	8,8055	8,9585
1	3	6	6	5,4488	5,3435

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

H	I	K	L	F _o	F _c
2	3	6	2	2,5481	2,0823
-3	3	6	20	20,0657	20,4053
3	3	6	18	18,6557	18,5123
4	3	6	4	4,9029	5,1955
5	3	6	4	4,9296	4,7465
6	3	6	4	4,0159	3,1982
-7	3	6	3	3,5793	2,5147
7	3	6	4	4,8826	5,5794
0	3	7	7	7,0045	7,2042
-1	3	7	27	27,5557	26,5584
1	3	7	22	22,7236	22,3012
2	3	7	31	31,1802	30,1739
3	3	7	26	26,8953	26,3650
-2	3	7	29	29,9373	29,5645
3	3	7	27	27,8495	27,7745
4	3	7	16	16,9600	16,5910
-4	3	7	18	18,0030	18,0844
5	3	7	14	14,7610	14,5530
6	3	7	15	15,8657	15,6575
-5	3	7	13	13,0874	13,8358
6	3	7	12	12,2302	12,0979
-6	3	7	13	13,9725	14,2962
7	3	7	7	7,1744	7,4656
8	3	7	14	14,5574	14,2364
9	3	8	5	5,0842	4,9326
-1	3	8	12	12,4610	12,5520
0	3	8	10	10,6678	10,5951
1	3	8	2	2,0053	.8127
-2	3	8	5	5,1470	5,5716
3	3	8	3	3,7755	4,0525
-3	3	8	2	2,7149	2,3726
4	3	8	9	9,1171	7,3140
5	3	8	8	8,8222	8,2280
-4	3	8	2	2,7945	2,5986
6	3	8	16	16,4390	15,8958
-5	3	9	14	14,5989	14,0535
7	3	9	15	15,9155	15,5558
8	3	9	10	10,9919	10,8379
-9	3	9	10	14,7477	14,8740
0	3	9	11	11,8602	11,8677
1	3	9	17	17,5142	17,2232
-10	3	9	14	14,0460	13,8864
1	3	9	12	12,5851	13,3150
2	3	9	13	13,0381	12,5854
-11	3	9	10	10,2824	10,4787
3	3	9	10	10,9542	10,9451
-12	3	10	3	3,0153	3,0421
4	3	10	2	2,0041	2,1399
5	3	10	6	6,4697	4,5153
-6	3	10	6	6,3865	5,7385
7	3	10	5	5,1315	5,0442
8	3	11	16	16,5359	15,9357
-9	3	11	11	11,1005	10,7253
0	3	11	22	22,1940	22,7457

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

H	I	K	L	F _o	F _c
-2	3	11	18	18,6033	18,3390
2	3	11	19	19,0738	18,9930
-3	3	11	18	18,0249	18,4624
4	3	11	10	10,0748	10,6910
-4	3	11	10	10,5866	10,9961
5	3	12	3	3,3918	2,9661
-5	3	12	1	1,6716	1,0758
6	3	12	4	4,3909	4,5468
-6	3	12	4	4,7784	4,3892
7	3	12	0	30,3144	29,8978
-7	3	12	1	25,8061	25,8894
8	3	12	0	5,3854	4,5855
-8	3	12	1	21,4676	21,4422
9	3	12	0	28,1970	29,0487
-9	3	12	1	16,5953	17,1214
10	3	12	0	12,7731	13,4344
-10	3	12	1	6,1827	5,6148
11	3	12	0	2,6363	2,5770
-11	3	12	1	5,3734	6,4217
12	3	12	0	5,8299	5,7687
-12	3	12	1	3,9124	4,1270
13	3	12	0	3,1313	2,5456
-13	3	12	1	4,4941	4,5004
14	3	12	0	5,7911	5,4703
-14	3	12	1	4,3723	4,4169
15	3	12	0	1,8138	.2458
-15	3	12	1	2,0793	1,3574
16	3	12	0	2,8216	2,8650
-16	3	12	1	6,3037	2,3584
17	3	12	0	63,7331	66,6811
-17	3	12	1	37,6819	37,7903
18	3	12	0	31,4377	31,1827
-18	3	12	1	21,0404	20,8121
19	3	12	0	20,0711	20,2355
-19	3	12	1	28,2977	28,1025
20	3	12	0	25,4176	26,2501
-20	3	12	1	36,1643	36,4834
21	3	12	0	32,1827	32,9850
-21	3	12	1	23,5623	24,2413
22	3	12	0	18,4989	18,9872
-22	3	12	1	5,1582	4,5951
23	3	12	0	4,2667	3,9334
-23	3	12	1	11,5571	11,4200
24	3	12	0	10,8432	11,0042
-24	3	12	1	13,9002	13,6675
25	3	12	0	11,0517	11,0445
-25	3	12	1	6,2905	5,9365
26	3	12	0	12,6739	12,9656
-26	3	12	1	3,5829	3,1211
27	3	12	0	13,5623	13,7684

12

TABELA (D.III.4)/3

NIKAL NITRAT DIHIDRAT			5,766	5,907	NIKAL NITRAT DIHIDRAT			5,766	5,907	NIKAL NITRAT DIHIDRAT			5,766	5,
H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc	H	K	L	Fo	Fc
4	3	12,9441	12,4369		1	4	7	3,7726	3,8935	2	5	1	15,4332	14,771
4	3	3,8239	3,0956		2	4	7	2,4418	2,2834	-2	5	1	21,1336	20,803
4	3	5,4122	5,7693		-4	4	7	4,4275	4,1738	3	5	1	29,1375	29,003
4	3	7,3273	7,4497		-5	4	7	2,9570	1,7742	-3	5	1	14,4835	14,503
4	3	11,9587	11,9284		5	4	7	1,2548	1,6244	4	5	1	20,9845	21,255
4	3	5,5520	5,2109		-6	4	7	4,5643	4,4019	-4	5	1	22,7954	23,795
4	3	2,7552	2,8148		6	4	7	4,2521	4,0451	5	5	1	19,3753	19,804
4	3	5,5433	5,4875		-7	4	7	2,3535	2,9701	-5	5	1	10,0977	10,230
4	3	4,4323	3,5224		0	4	8	17,3101	16,5649	6	5	1	11,2423	11,803
4	3	5,9643	5,5752		-1	4	8	22,5480	22,5910	-6	5	1	11,0283	11,474
4	4	21,1500	20,5774		1	4	8	12,7874	12,2421	7	5	1	13,4554	13,5272
4	4	29,2050	28,4355		2	4	8	10,3283	10,0501	-7	5	1	11,0899	11,085
4	4	18,4364	17,9816		-2	4	8	12,3378	12,1546	0	5	2	3,2580	3,217
4	4	12,2227	11,1735		3	4	8	12,3315	12,4352	-1	5	2	1,9189	2,004
4	4	13,9931	13,1063		-3	4	8	16,1273	16,1335	-2	5	2	6,6722	6,6653
4	4	9,5169	9,0588		4	4	8	14,1648	13,9865	2	5	2	5,1764	5,0572
4	4	28,4494	28,6200		-4	4	8	17,6124	16,5094	-3	5	2	2,5924	2,4093
4	4	19,8558	19,7562		5	4	8	7,0371	6,8093	-4	5	2	6,9573	7,1667
4	4	22,8318	23,1463		-5	4	8	17,3507	17,8459	4	5	2	4,6378	5,1140
4	4	17,0542	17,2138		6	4	8	8,0810	8,4243	-5	5	2	2,6567	3,0317
4	4	14,7382	14,5713		-6	4	8	12,3568	12,7060	5	5	2	3,4903	3,4821
4	4	12,7003	13,2113		0	4	9	3,1086	3,2152	-6	5	2	2,1497	2,2913
4	4	15,8068	15,5424		-1	4	9	5,1612	5,2760	6	5	2	3,0212	2,4014
4	4	7,4433	7,2092		-2	4	9	3,2905	2,9196	7	5	2	2,5985	2,8254
4	4	14,5430	14,9244		3	4	9	2,9145	3,0648	0	5	3	29,1512	28,9843
4	4	15,5723	15,5350		4	4	9	2,7423	2,5510	1	5	3	28,1728	28,0473
4	5	7,3511	7,3506		5	4	9	3,8575	3,5474	-1	5	3	18,4032	18,1450
4	5	17,9228	17,3180		0	4	10	17,0902	15,5643	2	5	3	22,9585	22,6097
4	5	5,1442	5,1385		-1	4	10	18,3355	17,2601	-2	5	3	18,3853	17,8801
4	5	1,6832	1,5052		1	4	10	9,7725	10,3165	3	5	3	7,6503	7,0440
4	5	8,7815	8,6707		2	4	10	15,6543	15,9553	-3	5	3	33,0753	33,8338
4	5	10,1742	10,2058		-2	4	10	14,3449	14,2303	4	5	3	21,3061	21,5113
4	5	8,0562	8,2482		3	4	10	22,9524	23,3924	-4	5	3	17,3614	17,9155
4	5	3,8210	3,7290		-3	4	10	4,1452	3,9134	5	5	3	16,3586	16,2892
4	5	3,1254	2,5181		4	4	10	14,5803	15,3235	-5	5	3	14,8212	15,1220
4	5	4,4133	3,5219		-4	4	10	10,1430	10,2843	6	5	3	9,9272	9,9297
4	5	7,5998	7,9871		-5	4	10	11,5330	11,8039	-6	5	3	11,3604	11,2221
0	4	3,0837	2,8465		0	4	11	8,0301	8,0768	7	5	3	7,1038	7,0792
4	5	31,6477	31,3179		-1	4	11	3,8782	3,3110	-7	5	3	14,9901	15,6850
4	6	22,6056	21,6136		1	4	11	1,4763	1,2283	0	5	4	7,9923	7,5868
4	6	27,0377	26,2925		-4	4	11	4,5385	4,5568	-1	5	4	11,7192	12,1818
4	6	26,2243	26,1439		0	4	12	16,4095	16,5458	1	5	4	7,7822	7,5307
4	6	24,8119	24,4415		1	4	12	6,3080	6,5920	-2	5	4	17,2802	17,3279
4	6	11,6381	11,8683		-1	4	12	18,0175	18,1082	2	5	4	7,5015	7,4204
4	6	28,8296	28,9548		2	4	12	4,7235	4,3983	-3	5	4	5,3371	5,1950
4	6	15,6033	15,4859		2	4	12	6,0417	5,4002	3	5	4	9,5297	9,3402
4	6	21,4932	21,5467		-2	4	12	6,0417	5,4002	4	5	4	3,5531	3,2802
5	6	15,8909	15,8415		1	5	0	10,8610	10,8383	-4	5	4	10,9571	10,9153
4	6	17,3973	16,9087		2	5	0	7,0793	5,9054	4	5	4	6,3170	6,6820
4	6	9,0147	8,9842		3	5	0	5,6115	5,5310	-5	5	4	9,0053	8,6929
5	6	12,0489	11,9582		4	5	0	4,2713	4,5013	5	5	4	7,5142	8,1103
7	4	6,7037	6,8305		5	5	0	8,9027	8,9455	-6	5	4	11,9939	11,2580
7	4	14,3720	14,3453		5	5	0	4,3177	3,5816	0	5	5	25,4934	25,7145
0	4	7	7,8034	8,1480	0	5	1	30,8229	30,6318	1	5	5	15,5229	15,0218
-1	4	7	3,8555	3,4602	1	5	1	28,8964	28,9674	-1	5	5	22,0044	21,7994
					-1	5	1	20,3661	20,3652	2	5	5		

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907					NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907					NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907				
H	R	L	E _o	F _c	H	R	L	E _o	F _c	H	R	L	E _o	F _c
5	5	25,6042	25,5193	-3	5	10	6,0299	5,5598	3	5	4	21,9213	21,9803	
5	5	20,6505	20,6484	3	5	10	3,2943	3,0332	-3	6	4	12,0735	12,1734	
5	5	13,2809	13,8751	-4	5	10	2,3404	2,3484	4	6	4	15,1353	15,3433	
5	5	10,1480	10,0074	0	5	11	17,1438	17,2776	-4	6	4	11,4330	11,9260	
5	5	12,1242	12,5025	1	5	11	7,1844	7,2633	5	6	4	7,3961	7,4103	
5	5	18,1203	16,3693	-1	5	11	15,6657	16,1216	-5	6	4	12,9241	13,0941	
5	5	7,7253	8,8377	2	5	11	11,1888	11,5918	6	5	4	14,7600	14,9174	
5	5	17,5025	17,3914	-2	5	11	9,1433	9,7515	-6	6	4	14,1682	14,2472	
5	5	18,2940	15,3031	0	5	0	15,1867	14,6703	0	5	5	5,8596	5,5656	
5	5	10,1067	10,3802	1	5	0	25,1060	25,3318	1	6	5	7,6700	8,1353	
5	5	9,7149	10,2183	2	5	0	20,1967	20,2335	-3	6	5	2,7900	2,7405	
5	5	3,0453	3,1845	3	6	0	18,8319	19,1091	4	6	5	5,4719	4,1977	
5	5	5,8567	5,6805	4	5	0	15,3419	15,6720	-5	6	5	4,8055	4,3009	
5	5	11,7581	12,1071	5	6	0	11,0825	11,6471	5	6	5	4,3944	4,6207	
5	5	6,9041	7,0736	6	6	0	15,1914	15,2600	0	6	6	16,9553	17,0395	
5	5	9,4108	9,2661	7	6	0	7,4094	7,7456	1	6	6	17,7690	17,6809	
5	5	5,4922	5,6480	0	5	1	8,8210	8,9192	-1	6	6	7,1584	6,9933	
5	5	4,1512	4,2245	-1	5	1	8,5325	8,8072	2	6	6	17,5861	17,4344	
5	5	4,3050	4,0372	-2	5	1	2,3933	1,5414	-2	6	6	19,3918	19,4971	
5	5	3,5739	4,1020	-3	6	1	2,3471	2,0200	3	6	6	8,4028	8,5738	
5	5	4,4099	4,2103	3	6	1	6,6897	6,6602	-3	6	6	10,1038	17,0006	
5	7	19,0223	18,9301	-4	6	1	3,8099	3,5883	4	6	6	7,7670	7,8956	
5	7	12,7750	12,5634	4	6	1	4,3819	4,2529	-4	6	6	12,7909	12,7359	
5	7	21,9765	21,8458	-5	6	1	1,9748	1,8633	5	5	5	15,8163	15,9651	
5	7	21,5586	21,5593	5	6	1	1,9767	1,7053	-5	6	6	9,3534	9,7345	
5	7	18,2752	18,0270	-6	5	1	1,9125	2,3569	-6	6	6	6,5157	6,9728	
5	7	13,8499	14,0935	6	6	1	2,4071	2,4818	0	6	7	2,9438	3,0157	
5	7	15,9424	17,5091	-7	5	1	2,2229	2,9013	-1	6	7	5,1021	4,2265	
5	7	13,2413	13,4830	0	5	2	10,7850	10,8311	2	6	7	1,7045	1,3158	
5	7	11,5200	12,0488	1	6	2	16,3930	15,8683	-3	6	7	5,0543	5,5325	
5	7	8,3953	8,5894	-1	6	2	12,1073	11,4539	3	6	7	7,5410	7,8101	
5	7	17,7306	18,0051	2	6	2	30,8658	30,8216	4	6	7	2,5765	3,0764	
5	7	10,1396	10,4446	-2	6	2	31,4074	31,8209	0	6	8	7,1244	7,1430	
5	7	10,0953	10,1778	3	6	2	14,9031	14,8310	1	6	8	14,3792	14,5495	
5	6	4,9106	5,3937	-3	5	2	18,7235	18,9428	-1	6	8	16,2013	16,0616	
5	6	8,4435	8,2824	-4	5	2	4,1571	3,6049	2	6	8	16,4045	16,7473	
5	6	5,1271	4,5603	-4	6	2	5,1438	5,9641	-2	6	8	13,1322	13,3435	
5	6	5,9452	4,3492	5	6	2	15,3021	14,8940	3	6	8	13,1926	13,8190	
5	6	4,2568	4,7070	-5	6	2	12,5760	11,8864	-3	6	8	11,6160	12,1298	
5	6	3,5723	3,5883	6	6	2	16,1031	16,4283	4	6	8	10,2478	10,5428	
0	9	9,6194	10,3711	-6	5	2	15,8153	16,0215	-4	6	8	7,1745	6,8947	
1	9	12,8916	13,4590	7	6	2	11,8523	12,5865	0	6	9	2,0436	2,2974	
1	9	14,9948	13,7641	-7	5	2	15,4913	15,5067	1	6	9	3,8808	3,6450	
1	9	12,1626	12,3052	-1	5	3	3,3233	3,5819	-2	6	9	3,6992	3,8931	
1	9	13,5154	13,6194	1	6	3	4,2321	4,4311	2	6	9	5,4634	5,3926	
1	9	17,2458	17,4072	-2	6	3	7,1089	7,7768	3	5	9	2,4520	2,7045	
1	9	7,4882	7,3624	2	6	3	8,6395	9,4063	0	6	10	15,9090	15,9901	
1	9	9,1086	9,5507	3	6	3	3,2741	3,7709	1	6	10	14,3777	14,5043	
1	9	12,1194	12,0345	-4	6	3	3,0818	3,0341	-1	5	10	5,5050	5,6747	
1	9	8,1920	8,2011	6	6	3	3,2770	3,4156	2	6	10	9,4170	9,6395	
0	10	2,4873	2,3981	0	6	4	12,7011	12,2239	-2	5	10	11,5200	11,7847	
1	10	4,4187	3,8482	1	6	4	17,7878	17,3722	1	7	0	6,4592	6,5577	
1	10	9,2454	9,7247	-1	5	4	27,1759	27,7593	3	7	0	9,2500	9,4463	
2	10	4,1528	4,4102	2	6	4	19,4229	19,4414	5	7	0	3,4105	3,2571	
2	10	2,9867	2,7431	-2	6	4	17,2348	17,1867	0	7	1	12,0214	11,5083	

TABELA (D.III.4) /4

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

H K L F_o F_c

7	1	12,3264	12,4510	0	7	7	15,1420	15,1544	2	8	5	2,2814	2,439
7	1	21,4247	21,3110	1	7	7	9,6184	9,7472	0	8	5	13,0697	13,004
7	1	16,1534	16,4869	-1	7	7	10,4715	10,3474	1	8	6	6,2890	6,164
7	1	24,4637	25,1935	2	7	7	7,6485	7,5064	-1	8	6	10,8003	11,001
7	1	18,0265	18,0840	-2	7	7	3,7599	3,3206	2	8	6	6,2327	6,290
7	1	9,6595	10,2178	3	7	7	8,6219	8,7951	-2	8	6	7,4154	7,747
7	1	4,9412	5,6726	-3	7	7	10,6074	10,7595	-3	8	6	8,6147	8,583
7	1	13,1493	12,5753	4	7	7	16,3697	16,6099	0	8	7	1,7046	1,739
7	1	7,4731	7,4292	-4	7	7	10,1714	10,2131	-1	8	7	6,7001	7,212
7	1	16,0261	16,6073	0	7	8	5,5538	5,8348	1	8	7	4,1493	4,192
7	1	10,5530	10,5957	-1	7	8	2,2376	1,4472	1	9	0	2,6120	3,2603
7	1	15,2392	15,8802	-2	7	8	3,2302	3,1881	2	9	0	2,2442	2,8061
7	1	1,7952	1,6666	2	7	8	2,9756	2,8978	3	9	0	2,1439	2,9100
7	1	4,0231	2,5409	-3	7	8	2,1934	2,7481	0	9	1	14,0699	14,5340
7	1	2,3908	2,3414	3	7	8	3,3032	3,3333	-1	9	1	14,0106	14,5220
7	1	2,6673	2,6869	0	7	9	12,0351	12,4560	-1	9	1	6,4315	5,2325
7	1	2,4153	2,4406	1	7	9	18,0281	18,3426	2	9	1	6,5054	6,7603
7	1	1,3454	2,3119	-1	7	9	7,2605	7,7786	-2	9	1	6,9313	6,8244
7	1	2,4140	1,5160	0	8	0	15,7302	14,7477	-3	9	1	13,8959	14,3607
7	3	15,7620	15,3798	1	8	0	16,3628	15,3432	-1	9	2	3,5344	3,4129
7	3	11,4255	11,1815	2	8	0	12,2294	12,5645	1	9	2	1,3885	2,3819
7	3	16,5581	17,0175	3	8	0	12,2237	12,5931	-2	9	2	2,8100	2,8275
7	3	16,1776	16,4955	4	8	0	13,6355	13,6236	0	9	3	8,0907	8,3184
7	3	8,0332	8,3901	5	8	0	9,5685	9,8772	1	9	3	10,4419	11,0404
7	3	14,3934	13,4330	0	8	1	4,0493	3,9273	-1	9	3	9,7575	9,6800
7	3	10,4453	11,1400	-1	8	1	6,3565	5,5350	2	9	3	11,4201	11,4810
7	4	16,3776	16,7811	-2	8	1	5,4701	5,3445	-2	9	3	11,0904	11,1291
7	4	9,8120	9,0390	2	8	1	5,1893	5,0695	1	9	4	3,1962	3,2615
7	4	11,1120	11,4940	-3	8	1	2,7044	2,7553	0	9	3	8,0907	8,3184
7	5	12,0894	12,5108	3	8	1	4,1537	4,1040					
7	5	6,3552	6,8558	-4	8	1	3,9384	4,0397					
7	4	5,9593	6,4504	4	8	1	5,2129	5,6685					
7	4	4,5232	4,4444	5	8	1	3,0590	3,0145					
7	4	3,9054	3,8782	0	8	2	16,7817	15,8844					
7	4	5,1927	5,0131	1	8	2	6,0651	8,3141					
7	4	3,6495	3,4870	-1	8	2	11,5400	11,7584					
7	4	6,1545	5,2374	2	8	2	5,9948	5,6957					
7	4	7,4826	6,5162	-2	8	2	6,1301	6,1064					
7	4	4,2487	4,2950	3	8	2	10,5462	10,7051					
7	4	3,6533	3,7231	-3	8	2	8,9158	8,9214					
7	4	2,8999	2,9113	4	8	2	12,6899	13,2333					
7	5	16,7237	15,5299	-4	8	2	13,6707	13,8432					
7	5	14,0374	13,4323	-1	8	3	5,4504	5,5133					
7	5	17,5088	16,8220	3	8	3	3,3309	2,9018					
7	5	11,8202	12,1515	-4	8	3	1,5622	1,0438					
7	5	18,0504	18,8650	0	8	4	16,1427	16,5168					
7	5	16,2593	16,6435	1	8	4	15,6528	16,0275					
7	5	10,7017	10,9513	-1	8	4	14,4371	14,0061					
7	5	8,8022	9,2270	2	8	4	10,4277	10,8453					
7	5	15,0781	15,7450	-2	8	4	9,5064	9,6276					
7	5	8,0515	7,4321	3	8	4	12,4955	12,4800					
7	5	11,7090	12,1441	-3	8	4	10,7608	11,2670					
7	5	2,4834	2,5651	4	8	4	14,3524	14,3495					
7	6	4,1588	4,3102	-4	8	4	12,7953	13,0316					
1	7	4,8618	4,6727	-2	8	5	4,0530	3,8552					

NIKAL NITRAT DIHIDRAT 5,766 5,907

H K L F_o F_c

7	1	12,4510	12,3264	0	7	7	15,1420	15,1544	2	8	5	2,2814	2,439
7	1	21,3110	21,4247	1	7	7	9,6184	9,7472	0	8	5	13,0697	13,004
7	1	16,4869	16,1534	-1	7	7	10,4715	10,3474	1	8	6	6,2890	6,164
7	1	25,1935	24,4637	2	7	7	7,6485	7,5064	-1	8	6	10,8003	11,001
7	1	18,0840	18,0265	-2	7	7	3,7599	3,3206	2	8	6	6,2327	6,290
7	1	10,2178	9,6595	3	7	7	8,6219	8,7951	-2	8	6	7,4154	7,747
7	1	5,6726	4,9412	-3	7	7	10,6074	10,7595	3	8	6	8,6147	8,583
7	1	12,5753	13,1493	4	7	7	16,3697	16,6099	0	8	7	1,7046	1,739
7	1	7,4292	7,4731	-4	7	7	10,1714	10,2131	-1	8	7	6,7001	7,212
7	1	16,6073	16,0261	0	7	8	5,5538	5,8348	1	8	7	4,1493	4,192
7	1	10,5957	10,5530	-1	7	8	2,2376	1,4472	1	9	0	2,6120	3,2603
7	1	15,8802	15,2392	-2	7	8	3,2302	3,1881	2	9	0	2,2442	2,8061
7	1	1,6666	1,7952	2	7	8	2,9756	2,8978	3	9	0	2,1439	2,9100
7	1	2,5409	4,0231	-3	7	8	2,1934	2,7481	0	9	1	14,0699	14,5340
7	1	2,3414	2,3908	3	7	8	3,3032	3,3333	-1	9	1	14,0106	14,5220
7	1	2,6869	2,6673	0	7	9	12,0351	12,4560	-1	9	1	6,4315	5,2325
7	1	2,4406	2,4153	1	7	9	18,0281	18,3426	2	9	1	6,5054	6,7603
7	1	2,3119	1,3454	-1	7	9	7,2605	7,7786	-2	9	1	6,9313	6,8244
7	1	1,5160	2,4140	0	8	0	15,7302	14,7477	-3	9	1	13,8959	14,3607
7	3	15,3798	15,7620	1	8	0	16,3628	15,3432	-1	9	2	3,5344	3,4129
7	3	11,1815	11,4255	2	8	0	12,2294	12,5645	1	9	2	1,3885	2,3819
7	3	17,0175	16,5581	3	8	0	12,2237	12,5931	-2	9	2	2,8100	2,8275
7	3	16,4955	16,1776	4	8	0	13,6355	13,6236	0	9	3	8,0907	8,3184
7	3	8,3901	8,0332	5	8	0	9,5685	9,8772	-1	9	3	10,4419	11,0404
7	3	13,4330	14,3934	0	8	1	4,0493	3,9273	-1	9	3	9,7575	9,6800
7	4	11,1400	10,4453	-1	8	1	6,3565	5,5350	2	9	3	11,4201	11,4810
7	4	16,7811	16,3776	-2	8	1	5,4701	5,3445	-2	9	3	11,0904	11,1291
7	4	9,0390	9,8120	2	8	1	5,1893	5,0695	1	9	4	3,1962	3,2615
7	4	11,4940	11,1120	-3	8	1	2,7044	2,7553	0	9	3	8,0907	8,3184
7	5	12,5108	12,0894	3	8	1	4,1537	4,1040					
7	5	6,8558	6,3552	-4	8	1	3,9384	4,0397					
7	4	6,4504	5,9593	4	8	1	5,2129	5,6685					
7	4	4,4444	4,5232	5	8	1	3,0590	3,0145					
7	4	3,8782	3,9054	0	8	2	16,7817	15,8844					
7	4	5,0131											

L I T E R A T U R A

1. D. GRDENIĆ, *Molekule i kristali*, Zagreb 1973.
2. I.B. BERSUKER, *Stroenie i svojstva koordinacionih soedinenij*, Leningrad 1971.
3. A. WERNER, *Z. anorg. allg. Chem.* 3, 267 (1893.); *Neuere Auschaunngen auf dem Gebiet der anorg. Chemie*, Braunschweig, 1905.
4. L.D. LANDAU, E.M. LIFŠIC, *Kvantna mehanika*, Beograd, 1966.
5. R.S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.* 16, 497 (1949.)
6. C.J. BALLHAUSEN - H.B. GRAY, *Molecular Orbital Theory*, New York 1964.
7. L. PAULING and E.B. WILSON, *Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry*, New York - London, 1935.
8. MELLOR, *Comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry*, London 1952.
9. GMELLINS, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Weinheim, (1958)
10. D. WEIGEL, B. IMELIK, M. PRETTRE, *Bull. Soc. Chim. France*, 4, 836, (1964)
11. B. MOROSIN, *Acta Cryst. B* 26, 1203, (1970.)
12. A. FERRARI, A. BRAIBANTI, A. MANOTTI LONFREDI, A. TIRIPICCHIO, *Acta Cryst.*, 22, 240, (1967.)
13. A. BRAIBANTI, A. TIRIPICCHIO, A. MANOTTI LANFREDI, F. BIGOLI, *Acta Cryst.*, B 25, 354, (1969).
14. F. BIGOLI, A. BRAIBANTI, A. TIRIPICCHIO, M. TIRIPICCHIO COMMELINI, *Acta Cryst.*, B 27, 1427, (1971.)
15. B. PRELESNIK, F. GABELA, B. RIBAR, I. KRSTANOVIC, *Cryst. Struct. Comm.*, 2, 581, (1973.)
16. F. GABELA, *Kristalna struktura kobalta nitrata heksahidrata*, (magistarski rad), Sarajevo, 1974.

17. P. GALLEZOT, D. WEIGEL, M. PRETTRE, *Acta Cryst.*, 22, 699, (1967.)
18. B. RIBAR, W. NOWACKI, M. ŠLJUKIĆ, F. GABELA, B. MATKOVIC, Z. KRISTALLOGR., 131, 175, (1970.)
19. D. POPOV, R. HERAK, B. PRELESNIK, B. RIBAR, Z. Kristallogr., 137, 280, (1973).
20. D. POPOV, *Kristalna i molekularna struktura mangana nitrata tetrahidrata*, (magistarski rad), Beograd, 1974.
21. B. RIBAR, R. HERAK, B. PRELESNIK, I. KRSTANOVIC, N. MILINSKI, *Zbornik radova PMF, Novi Sad*, 4, (u štampi).
22. B. RIBAR, V. DIVJAKOVIC, R. HERAK, B. PRELESNIK, *Acta Cryst.*, B. 29, 1546, (1973.)
23. B. RIBAR, B. MATKOVIC, M. ŠLJUKIĆ, Z. Kristallogr., 135, 137, (1972.)
24. B. RIBAR, V. DIVJAKOVIC, (privatno saopštenje)
25. B. MATKOVIC, B. RIBAR, B. ZELENKO, S.W. PETERSON, *Acta Cryst.*, 21, 719, (1966.)
26. A. LECLAIRE, *Acta Cryst.*, B 30, 605, (1974.)
27. B. RIBAR, F. GABELA, R. HERAK, B. PRELESNIK, Z. Kristallogr., 137, 290, (1973.)
28. B. RIBAR, W. NOWACKI, M. ŠLJUKIĆ, S. ŠČAVNIČAR, F. GABELA, Z. Kristallogr., 129, 305, (1969.)
29. D. PETROVIC, B. RIBAR, *Acta Cryst.*, B. 31, 1795, (1975).
30. F. KOTTON, G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York -London - Sydney
31. B. RIBAR, N. MILINSKI, Z. Kristallogr., 140, 417, (1974.)
32. L. VEGARD, Z. Phys., 9, 395 (1922.)
33. I. NÁRAY - SZABÓ, *Kristálykémia*, Budapest, 1965.
34. F. FRANKS, *Water a comprehensive treatise*, Vol. 2., New York - London, 1973.

35. B. MATKOVIC, B. RIBAR, B. PRELESNIK, R. HERAK,
Inorganic Chemistry, 13, 3006, (1974.)
36. B. RIBAR, B. PRELESNIK, S. CARIC, Z. Kristallogr.,
137, 318, (1973.)
37. L.G. BERG, E.E. SIDOROVA, V.V. VLASOV, J.I. SOZIN,
K.N. AVAKUMOVA, *Zurnal neorganicheskoy himii*, 11, 538,
(1964.)
38. M.A. PORAJ - KOŠIĆ, *Praktičeskij kurs rentgenostrukturного analiza TOM I, II*, Moskva, 1960.
39. U.W. ARNDT, B.T.M. WILLIS, *Single Crystal Diffractometry*, Cambridge, 1966.
40. *Operation Manual for the Stoe Buerger Precession Goniometer*, Darmstadt
41. *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. I, II, III, Birmingham, 1959.
42. G.H. STONT, L.H. JENSEN, *X-Ray Structure Determination*, New York - London, 1968.
43. M.J. BUERGER, *Vector space and its application in crystal - structure investigation*, London, (1959)
44. J.A. IBERS, *Acta Cryst.* B.25, 1667 (1969)
45. V. ALBANO, A. DOMENICANO, A. VACIAGO, *Program for the IBM 7040 Computer*, Roma, (1966) (adapted to the Varian 73 computer by G. Argay)
46. W.R. BUSING, K.O. MARTIN, H. LEVY, Tennessee, (1962).
47. J.S. ROLLETT, *Computing methods in Crystallography*, Bergamon press, (1965)
48. *International Tables for X-ray Crystallography*, Kyngach . press, (1974)
49. *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. III. Kynoch Press, (1962)
50. G.E. Kimball, *J. Chem. Phys.*, 23, 1819 (1955)
51. C. CALVO, J.S. STEPHENS, *Canad. J. Chem.* 46, 903,
(1968)
52. C.E. BOMAN, *Acta Chemica Scandinavica*, A 28, 119
(1974)

53. W. HARRISON, J. TRATTER, *J. Chem. Soc. D*, 956, (1972)
54. R.W.G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, John Wiley, New York (1963)
55. H. LIPSON, *Proc. Roy. Soc., A* 156, 462, (1936)
56. C. CALVO, *Canad. J. Chem.*, 47, 3409, (1969)
57. H.R. OSWALD, M.J. WAMPETICH, *Helv. Chim. Acta*, 50, 2023, (1967)
58. C. CALVO, *Canad. J. Chem.*, 45, 2297, (1967)
59. B.M. KOBTSEV, Yu. A. Kharitonov, *Doklady Akad. Nauk SSSR.*, 179, 84, (1968.)
60. D.A. LANGS, C.R. HARE, *Chem. Comm.*, 890, (1967)
61. E.K. ZAVOJSKIJ, *Avtoref. dokt. diss.*, FIAN, SSSR, (1944)
62. J. DRUMMOND, J.S. WOOD, *J. Chem. Soc. A*, 226, (1970)
63. J.G. BERGMAN, F.A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 5, 1208, (1966)
64. C.D. GARNER, S.C. WALLWORK, *J. Chem. Soc. A*, 1496, (1966).
65. F.A. COTTON, T.G. DUNNE, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2013, (1962)
66. D.K. STRAUB, R.S. DRAGO, J.T. DONOGHUE, *Inorg. Chem.*, 1, 848, (1962)
67. M.L. POST, J. TROTTER, *J. Chem. Soc.*, 674, (1974).
68. R. CHIDAMBARAM, A. SEQUEIRA, S.K. SIKKA, *J. Chem. Phys.*, 41, 3616, (1964)
69. G. FERRARIS, M. FRANCHINI - ANGELA, *Acta Cryst.*, B 28, 3572, (1972)
70. A. ZALKIN, H. RUBEN, D.H. TEMPLETON, *Acta Cryst.*, 15, 1219, (1962)
71. J. COING - BOYAT, G. BASSI, *Compt. Rend.*, 256, 1482, (1963)
72. S.V. BERGER, *Acta Chem. Scand.*, 3, 660, (1949)

73. N. KRISHNAMACHARI, C. CALVO, *Acta Cryst.*, B 28, 2883, (1972)
74. E.F. BERTANT, A. DELAPALME, F. FORRAT, R. PAUTHENET, *J. Phys. Radium*, 23, 477, (1962)
75. H. LYNTON, P.Y. SIEW, *Can. J. Chem.*, 51, 227, (1973)
76. H. BETHE, *Ann. Phys.*, 3, 133 (1929)
77. J.H. VAN VLECK, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford - New York, (1932)
78. C.K. JORGENSEN, *Energy Levels of Complexes and Gaseous Ions*, Copenhagen, 1957.
79. J. CSÁSZÁR, M. BÁN, *Optikai szinkép, ligandumtér elmélet, komplex szerkezet*, Budapest, 1972.
80. A.C. DAVYDOV, *Kvantovaja mehanika*, Moskva, 1973.
81. P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Physik* 12, 513, (1931)
82. P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, 38, 448, 1067, (1948)