

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

I и II КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

I and II CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

БЕОГРАД - BELGRADE
1993.

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

И и II КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

I and II CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

БЕОГРАД - BELGRADE
1993.

Издавач - Publisher

Српско кристалографско друштво
Serbian Crystallographic Society

Председник - President
Бела Рибар - Bela Ribar

Потпредседник - Vice President
Илија Крстановић - Ilija Krstanović

Секретар - Secretary
Љиљана Каравановић - Ljiljana Karanović

Адреса - Address

11000 Београд, Ђушина 7, тел./факс: 635-217
11000 Belgrade, Đušina 7, tel./fax: 635-217

Уредници - Editors

Илија Крстановић - Ilija Krstanović
Богдан Прелесник - Bogdan Prelesnik
Дејан Полети - Dejan Poleti
Љиљана Каравановић - Ljiljana Karanović

Издавање ове публикације омогућено је финансијском помоћу Министарства за науку и технологију Републике Србије.

This publication is financially supported by the Ministry for Science and Technology of Republic Serbia.

Штампа: Завод за графичку технику
Технолошко-металуршког факултета
Београд, Карнегијева бр. 4

ПРЕДГОВОР

Наставак делатности бившег Југословенског центра за кристалографију на територији Републике Србије организован је сада кроз рад Српског кристалографског друштва (СКД).

Оснивачка скупштина Српског кристалографског друштва одржана је 7.маја 1992. г. у Свечаној сали Рударско-геолошког факултета у присуству више од 50 учесника и гостију. У име Организационог одбора скуп је поздравио проф. Илија Крстанић, шеф Катедре за кристалографију Рударско-геолошког факултета. Скуп су поздравили и проф. Мирољуб Марковић, декан Рударско-геолошког факултета као домаћин скупа, академик Момчило М. Ристић у име САНУ и њеног председника академика Душана Капазира, проф. Живорад Чековић у име Српског хемијског друштва и академик Зоран Максимовић у име истраживача у области геолошких наука.

Сви говорници су изразили задовољство због оснивања друштва. Истичући значај кристалографије у фундаменталним и примењеним истраживањима зажелели су успешан рад свим истраживачима који ће деловати у оквиру друштва. Једногласно је прихваћен Статут СКД којим су дефинисани задаци и начин рада друштва.

За председника СКД изабран је академик Бела Рибар (Институт за Физику ПМФ-а, Нови Сад), за подпредседника проф. Илија Крстанић (Рударско-геолошки факултет, Београд), а за секретара др Љиљана Караповић, ван. проф (Рударско-геолошки факултет, Београд). Чланиви председништва су др Богдан Прелесник, научни саветник (Институт за нуклеарне науке, Винча), проф. Слободанка Станковић (Институт за физику ПМФ-а, Нови Сад), проф. Светислав Јанчић (Институт за бакар, Бор) и дипл. инг. Добрива Стојановић (Магнохром, Краљево).

Прва конференција СКД одржана је 30-31. октобра 1992.г. у Београду. Преко 40 учесника одржало је три пленарна предавања и 25 саопштења од којих 7 из области органских структура, 10 из области минералогије, 6 из области синтетичких неорганских јединиња и 2 из области инструменталних метода у кристалографији.

Друга конференција СКД одржана је 24. септембра 1993. г. такође у Београду. Слободанка Станковић, која је учествовала у раду 16. конгреса и генералне скупштине Интернационалне уније за кристалографију у Киши, саопштила је пријатну вест да је наше друштво примљено у Интернационалну унију за кристалографију. Самим тим постало је члан и других организација пријужених овој Унији. На Другој конференцији било је присутио око 40 учесника. Саопштено је 20 реферата од којих 11 из области структура органских јединиња, 5 из области минерала и 4 из области синтетичких неорганских јединиња.

У сагласности са Статутом СКД, Трећа конференција би требало да се одржи 1994.г. у Новом Саду.

Изводи радова Прве и Друге конференције су штампани офсет техником без накладних корекција.

Захваљујемо се Министарству за науку и технологију на финансијској помоћи за штампање ове публикације.

У Београду, октобра 1993.г.

Уредници

PREFACE

The resumption of the activity of the former Yugoslav Center for Crystallography in the Republic of Serbia is organized now by the newly formed Serbian Crystallographic Society.

Serbian Crystallographic Society was founded at the formal Session held on May 7, 1992 at the main auditorium of the Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade. Prof. I.Krstanović head of the Department of Crystallography gave the opening address followed by the speeches of Prof. M.Marković dean of the Faculty of Mining and Geology, of Acad. M.M.Ristić in the behalf of the Serbian Academy of Sciences and its president Acad. Dušan Kanazir, Prof. Ž. Čeković in the behalf of Serbian Chemical Society and by Acad. Z. Maksimović for the Serbian geologists and mineralogists.

All the speakers expressed satisfaction for the formation of Serbian Crystallographic Society emphasizing the importance of crystallography in fundamental and applied research, underlying their belief in future successful work in the field of crystallography to all members of the Society. The Statute defining duties and functions of the Society has been accepted as well.

Executive Committee of the Society has been elected as follows: the President, Acad. Bela Ribar (Institute of Physics, University of Novi Sad), the Vice President, Prof. Ilija Krstanović (Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade), the Secretary, Assoc. Prof. Ljiljana Karanović (Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade), Dr. Bogdan Prelesnik, Scientific adviser (The Institute of Nuclear Sciences Vinča - Belgrade), Prof. Slobodanka Stanković (Institute of Physics, University of Novi Sad), Prof. Svetislav Janjić (Institute of Copper, Bor), Ing. Dobrica Stojanović (Institute "Magnohrom", Kraljevo).

The First Conference of the Society has been held in October 30-31, 1992 in Belgrade. More than 40 members took a part during its session. The three main lectures and 25 reports have been presented, of which 7 belonging to organic structures, 10 about minerals, 6 from the field of inorganic compounds, and 2 dealing with instrumental methods in Crystallography.

The Second Conference has been held in September 24th, 1993 in Belgrade. Prof. S. Stanković, who took a part on XVI Congress and General Assembly of the IUCr held in Beijing (China), informed that Serbian Crystallographic Society has been accepted as the member of IUCr. This was a very pleasant news having in mind that the membership in IUCr means at the same time the membership in the other organizations related to IUCr. During this Conference 20 reports have been presented of which 11 dealing with organic structures, 5 on minerals and 4 on inorganic crystal structures.

According to the Statute of the Society the Third Conference will be held in 1994 at Novi Sad.

The abstracts of the reports of I, as well as of II Conference, are pressed by offset technique as submitted by authors.

We are grateful to the Ministry for Science and Technology of Republic Serbia for the financial support.

Belgrade, October 1993

Editors

САДРЖАЈ

I КОНФЕРЕНЦИЈА	1
ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА	3
САОПШТЕЊА	6
II КОНФЕРЕНЦИЈА	31
САОПШТЕЊА	33
ИНДЕКС АУТОРА	53

CONTENT

I CONFERENCE	1
MAIN LECTURES	3
ORAL PRESENTATIONS	6
II CONFERENCE	31
ORAL PRESENTATIONS	33
AUTHOR INDEX	53

І КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД, 30-31. ОКТОБАР 1992.

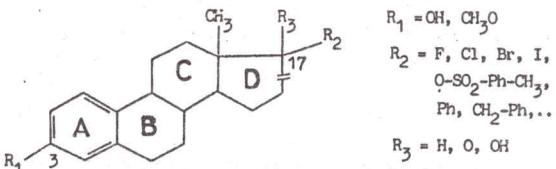
I CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
BELGRADE, 30-31 OCTOBER 1992

PLENARNO PREDAVANJE

UZAJAMNA VEZA IZMEDUJU STRUKTURE I AKTIVNOSTI NEKIH D-SEKO-ESTROGENA
Slobodanka Stanković, Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet,
 Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4.

Estrogenijski receptori su bili od posebnog interesa u poslednjih 15-20 godina. Mnoga ispitivanja su pokazala da brojni proteini imaju selektivni i visoki afinitet za estrogene. Ispitivanja estrogeničkih receptora su bila posebno stimulisana njihovom očiglednom ulogom u karcinogenezi nekoliko vrsta karcera.

Brojni estrogeni imaju steroidnu strukturu. Steroidi su grupa prirodnih nastalih organskih jedinjenja i njihovih sintetičkih derivativa, koji se karakterišu jakom biološkom aktivnošću. Način na koji dati steroid deluje u normalnom, karcinogenom ili karcinostatičkom procesu je bez sumnje funkcija njegove totalne strukture. Najmanje promene u osnovnom steroidnom skeletu potpuno menjaju biološku funkciju steroidea. Najaktivniji prirodno nastali steroidni hormoni sadrže nezasićene veze u svom jezgru, koje stvaraju uslov za konformacionu fleksibilnost.



Svi steroidni estrogeni pripadaju 1,3,5(10)-estratrienima (St.1). Pošto je prsten A fenilni, glavna tačka molekularne fleksibilnosti je prsten B. Konformacija B prstena varira u oblasti koja ide od $7\alpha,8\beta$ -polustoličaste do 8β -sofe. Ako je specifična kompozicija i konformacija A prstena (on mora da bude fenilni) primarni zahtev za vezivanje molekula za estrogeni receptor, oblast D prstena bi mogla da:

- utiče na stabilnost receptora;
- izaziva konformacione promene u receptoru;
- učestvuje u direktnoj interakciji sa hromatinom.

Ovo je bio razlog zašto smo posebnu pažnju poklonili D prstenu uvođeni u ispitivanja i neke D-seko-estrogene sa različitim supstituen-tima u položaju 17 steroidnog molekula.

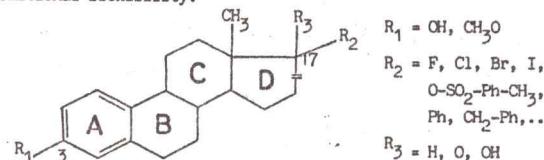
MAIN LECTURE

STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS OF SOME D-SECO-ESTROGENS

Slobodanka Stanković, Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4.

Estrogens receptors have been of considerable interest during the last 15-20 years. Many studies have shown that a number of proteins have selective and high affinity for estrogens. The study of estrogen receptors have been stimulated by their apparent role in the carcinogenesis of several cancers.

Numbers of estrogens have a steroidal structure. Steroids are a group of naturally occurring organic compounds and their synthetic derivatives which are characterized by a strong biological activity. The way in which a given steroid acts in a normal, carcinogenic, or carcinostatic process is unquestionably a function of its total structure. Minor changes in the basic steroid skeleton totally alter biological function. The most active naturally occurring steroid hormones contain unsaturated bonds in their nuclei, which introduces a potential for a conformational flexibility.



All steroidal estrogens belong to the 1,3,5(10)-estratrienes (Fig. 1). Since the A ring is phenyl, the principal point of molecular flexibility is B ring. Conformation of B ring vary over a range extending from a $7\alpha,8\beta$ -half chair to a 8β -sofa. If a specific A ring composition and conformation (it has to be phenyl) are the primary requirement for binding to estrogen receptors, the D ring region would be free to:

- influence the stability of the receptor;
- induce a conformational change in the receptor;
- participate in a direct interaction with chromatin.

This was the reason why we have payed attention to the D ring introducing in examination some D-seco-estrogens with different substituents in 17-position.

PLENARNO PREDAVANJE
KRISTALOGRAFIJA SERPENTINSKIH MINERALA

Ilija Krstanović
Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu

MAIN LECTURE
CRYSTALOGRAPHY OF SERPENTINE MINERALS

Ilija Krstanovic
Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade

IZVOD. Serpentinska grupa minerala je važna grupa minerala koji izgraduju stene. Javljuju se u serpentinskim telima ultramafitskih stena, koje uglavnom sadrže olivin (Mg_2SiO_4) i enstatit ($(Mg,Fe)SiO_3$). Jasno se izdvajaju dva dela u strukturi ovih minerala (idealan sastav je $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$): tetraedarski deo izgraden od heksagonalne tetraedarske mreže i oktaedarski deo sa Mg jonima u koordinaciji 6. Pošto ovde imamo dva položaja koji mogu biti zauzeti od Mg^{2+} i $(OH)^-$ jona dolazi do dve orijentacije osnovnog sloja. Jedna od bitnih karakteristika ovog modela je dimenzionalna nepodudarnost tetraedarskog i oktaedarskog dela strukture, s tim što je prvi za oko 6% manji od drugog. Da bi se ovo neslaganje u strukturi kompenzovalo slojevi se savijaju u cilindričan oblik sa tetraedarskim delom na unutrašnjoj strani. Kod hrizotila su dva sloja sa istom orijentacijom malo pomerena jedan u odnosu na drugi obrazujući monokliničnu celiju sa $\beta = 93.3^\circ$. Ime lizardit označava serpentinski mineral sa jednim osnovnim ili sa više slojeva u elementarnoj celiji. Strukturu antigorita karakteriše osnovni sloj koji menja polaritet; osnovna jedinična celija je monoklinična ($a = 43.4$, $b = 9.2$, $c = 7.3 \text{ \AA}$, $\beta = 91.4^\circ$), ali su zabeležene različite periode talasa duž ose a . Veci broj uzoraka serpentinskih minerala, nazvani klinohrizotili povlenitskog tipa ne uklapaju se jasno u ovu klasifikaciju. Ispitivanja u optičkom i elektronskom mikroskopu pokazala su morfologiju forme latice, a zabeleženo je i prorastanje između povlenitskog i šestoslojnog lizardita. Serpentinski mineral koji ima monokliničnu rešetku klinohrizotila, ali sa ugлом $\beta \approx 97^\circ$, možda predstavlja vezu između cilindričnog klinohrizotila i povlenita ravnih slojeva.

ABSTRACT. The serpentine minerals is an important group of rock-forming minerals. They occur in large serpentinized bodies of ultramafic rocks containing mainly olivin (Mg_2SiO_4) and enstatite ($(Mg,Fe)SiO_3$). Two distinct parts of the structure of serpentine minerals (the ideal composition being $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) are: the tetrahedral part consisting of hexagonal tetrahedral network and the octahedral part with the Mg cations in six-fold coordination. Since there are two sites which can be occupied by Mg^{2+} and $(OH)^-$ ions this results in two orientation of the layers. One of the main feature of this model is the misfit between the tetrahedral and octahedral part of the structure former being about 6% smaller. To relieve this misfit, the layers roll up into cylinders with the tetrahedral part of the inside of the roll. In chrysotile two layers in the same orientation are slightly displaced forming the monoclinic cell with $\beta = 93.3^\circ$. The name lizardite denote a serpentine mineral possessing either single-layer orthohexagonal or a multi-layer cell. The structure of antigorite is characterized by corrugated wave-shaped layers: basic unit cell is monoclinic ($a = 43.4$, $b = 9.2$, $c = 7.3 \text{ \AA}$, $\beta = 91.4^\circ$) but different periodicity along a -axis have been reported. A large number of serpentine specimens, described as Povlen-type clinochrysotile does not fit clearly into this classification. Both optical and electron microscopy show lath like morphology and intimate intergrowths of povlenite and six-layer lizardite has been recorded. Serpentine mineral having monoclinic clinochrysotile cell but with β angle of $\approx 97^\circ$ may represent a connecting link between cylindrical clinochrysotile and flat layer povlenite.

O NOVOM NAČINU PRIPREME PUBLIKACIJA

Agneš Kapor, Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet,
Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

Priprema publikacija za *Acta Crystallographica* je pretrpela značajne izmene s obzirom na činjenicu da ovaj časopis godišnje objavljuje rezultate određivanja više od 1000 novih kristalnih struktura.

Mada se strukturni rezultati i načini prezentovanja znatno razlikuju za različite tipove radova sa kristalnim strukturama, oni svi dele zajedničku potrebu za efikasnim i pouzdanim procedurama za rukovanje sa bitnim kristalografskim podacima.

Na inicijativu Medjunarodne unije za kristalografsku (IUCr), na kongresu u Perthu 1987.g. formirana je radna grupa za kristalografske informacije, koja je u saradnji sa raznim Komisijama dovela do razvoja *Fajla za kristalografske informacije CIF* (Hall, Allen & Brown, 1991), *Acta Cryst.* 47, 655-685).

CIF ne samo da obezbeđuje jednostavan standardni format za arhiviranje i elektronski prenos kristalografskih podataka, već omogućuje da se krene ka direktnom podnošenju mašinski čitljivih rukopisa u *Acta Crystallographica*. Posle publikovanja, ovi fajlovi se mogu direktno saopštiti relevantnim bazama podataka.

Od početka 1992.g. *Acta Crystallographica, Section C*, prelazi na novu proceduru podnošenja i objavljivanja radova sa kristalnim strukturama. Osnovni cilj novih postupaka je da se olakša direktni prenos numeričkih podataka i odgovarajućeg teksta rukopisa iz autorovog računara do programa za slaganje teksta, koji se koristi za pripremu štampanog rada. Međukorak treba da uključi detaljan računski proveru kristalografskih podataka i strukturnih rezultata od strane tehničkog osoblja u Chesteru. Značajna izmena u proceduri podnošenja rada je da svi radovi namenjeni za *Section C*, treba da budu upućeni direktno tehničkom uredniku u Chester, a ne Co-editorima.

U slučaju podnošenja strukturnih radova na papiru, bitni eksperimentalni podaci se sada moraju dati po kodu u jednostavnom obrascu, a rad treba da bude urađen prema novoj postavci koja uklanja razliku između "full articles" i "short-format papers".

ON THE NEW WAY OF PUBLICATION
PREPARATION

Agneš Kapor, Institute of Physics, Faculty of Sciences,
University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

The publication preparation for *Acta Crystallographica* was the subject of major changes due to the fact that this Journal publishes annually the results of the structure determination of more than 1000 new crystal structures.

Although the structural results and modes of presentation differ considerably for various types of crystal structure papers, they all share a common need for the effective and reliable procedures to handle essential crystallographic data. During Perth meeting of the International Union of Crystallography (IUCr) in 1987., a Working Party for Crystallographic Information was established, which in cooperation with different Commissions developed the *Crystallographic Information File CIF* (Hall, Allen & Brown (1991), *Acta Cryst.* 47, 655-685).

The CIF not only provides a simple standard format for archiving and electronic transmission of crystallographic data, but also makes it feasible to move towards the direct submission of machine-readable manuscripts to *Acta Crystallographica*. Following publication, these files may be communicated directly to the relevant databases.

Beginning in early 1992. *Acta Crystallographica, Section C*, will adopt new procedures for submission and publication of crystal structure papers. The fundamental goal of the new treatments is to facilitate the direct transfer of numerical data and the associated manuscript text from author's computer to typesetting programs, that are used to prepare the printed paper. An intermediate step should involve a detailed computerized checking of the crystallographic data and structural results by the technical staff in Chester. Important change in the submission procedure is that all papers intended for *Section C* should be submitted directly to Technical Editor in Chester and not to Co-editors.

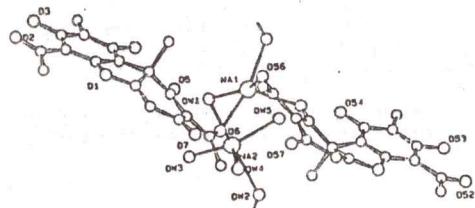
In the case of hard copy submission of structural papers, essential experimental data must now be encoded on a simple form, and the paper should be prepared in the new layout removing the difference between "full articles" and "short-format papers".

KRISTALNA STRUKTURA NATRIJUMOVE SOLI USNINSKE KISELINE + $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$

B.Ribár^a, A.Kapor^a, P.Engel^b, Gy.Argay^c, Z.Djarmati^d, R.M.Jankov^e

^aInstitut za fiziku, PMF, Novi Sad, Jugoslavija, ^bLaboratorija za hemijsku i mineralosku kristalografiju, Bern, Svajcarska, ^cCentralni istraživački institut za hemiju, Budimpešta, Mađarska, ^dVisa tehnicka škola i Institut za tehnologiju "Servo Mihajl", Zrenjanin, Jugoslavija, ^eOdeljenje za biohemiju, PMF, Beograd, Jugoslavija

Usninska kiselina 1,3(2H,9aH)-dibenzo furandione-2,6-diacetyl-7,9-dihidroksi-8,9a-dimetil, je izolovana iz lisaja *Usnea Barbata* superkritičnom CO_2 ekstrakcijom. Usninska kiselina je široke koriscena u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji z bog svoje visoke aktivnosti protiv gram+ stafilokoka i streptokoka, kao "mall antibiotic" prirodnog porekla, najčešće za spoljašnju upotrebu. Zbog svoje slabe rastvorljivosti ona se često koristi u formi svoje soli. Odgovaraajuća natrijumova so sa $\frac{1}{2}$ molekula vode dobijena je u reakciji kiseline sa natrijum karbonatom. ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Na} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) \times 2$, $M_r = 822.68$, trikliničan, $P\bar{1}$, $a=14.179(8)$, $b=7.369(4)$, $c=8.109(6)$ Å, $\alpha=88.47(2)$, $\beta=105.35(2)$, $\gamma=92.27(2)^\circ$ $V=917(2)$ Å³, $Z=1$, $D_x=1.490$ Mg m⁻³, $\lambda=0.7107$ Å. Struktura je rešena direktnom metodom i utvrđena do $R=0.038$ za 3229 observiranih refleksa izmerenih na difraktometru CAD-4. Koordinacioni poliedar oko Na^+ su deformisane kvadratne piramide vezane medusobno sa molekulom vode OW1. Na-O rastojanje varira od 2.218(3) do 2.573(3) Å. Molekuli su vezani medusobno sa zajedničkim kiseonikom iz molekula vode OW2 u neprekidni lanac paralelan b-osi. Lanći su povezani medusobno sa vodoničnim vezama. Konformacija usninske kiseline u kompleksu razlikuje se od rezultata Norrestam, Glehn & Wachtmeister [Acta Chem.Scand. B28, (1974), 1149] za rotaciju acetilne grupe vezane za cikloheksadienonski prsten.

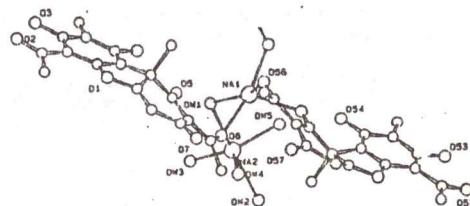


CRYSTAL STRUCTURE OF USNIC ACID SODIUM SALT $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ HYDRATE

B.Ribár^a, A.Kapor^a, P.Engel^b, Gy.Argay^c, Z.Djarmati^d, R.M.Jankov^e

^aInstitute of Physics, Faculty of Sciences, Novi Sad, Yugoslavia
^bLaboratory for Chemical and Mineralogical Crystallography, Bern, Switzerland; ^cCentral Research Institute for Chemistry, Budapest, Hungary; ^dTechnical High School and Institute of Technology "Servo Mihajl", Zrenjanin, Yugoslavia; ^eDepartment of Biochemistry, Faculty of Sciences, Belgrade, Yugoslavia

Usninska kiselina 1,3(2H,9aH)-dibenzo furandione-2,6-diacetyl-7,9-dihidroksi-8,9a-dimetil, je izolovana iz lisaja *Usnea Barbata* by supercritical CO_2 extraction. Usninska kiselina je widely used in the pharmaceutical and cosmetic industry, due to its high activity against the gram+ staphylococci and streptococci, as the "small antibiotic" of natural origin, mostly for the external use. But, due to the poor solubility it is frequently used in the form of its salts. Corresponding sodium salt $\frac{1}{2}$ hydrate was obtained in reaction of the acid with sodium carbonate. ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{Na} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}) \times 2$, $M_r = 822.68$, triclinic, $P\bar{1}$, $a=14.179(8)$, $b=7.369(4)$, $c=8.109(6)$ Å, $\alpha=88.47(2)$, $\beta=105.35(2)$, $\gamma=92.27(2)^\circ$, $V=917(2)$ Å³, $Z=1$, $D_x=1.490$ g cm⁻³, $\lambda=0.7107$ Å. The structure was solved by direct methods and refined to $R=0.038$ for 3229 observed reflections collected on an CAD-4 diffractometer. The coordination polyhedra around Na^+ are distorted square pyramids bound together by common water molecule OW1. Na-O distances vary from 2.218(3) to 2.573(3) Å. The molecules are joined together by common water oxygen OW2 in an infinite chain parallel to the b-axis. The chains are held together by hydrogen bonds. The conformatin of usnins acid in the complex differs from that found by Norrestam, Glehn & Wachtmeister [Acta.Chem.Scand. B28 (1974), 1149] by the amount of rotation of acetyl group bound to cyclohexadienone ring.



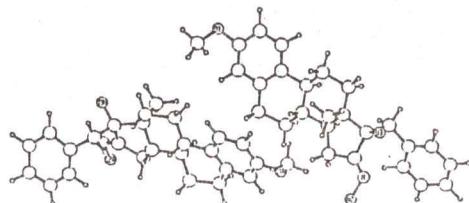
STRUKTURA 3-METOKSI-17 α -BENZIL-17 β -HIDROKSIESTRA-1,3,5(10)-

-TRIENE-16-OKSIMA

D. Lazar^a, S. Stankovic^a, L.J. Medic-Mijačević^b, D. Miljković^b, K. Gašić^b^aInstitut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad^bInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad

3-Metoksi-16-oksimo-17 α -benzil-17 β -hidroksi-estra-1,3,5(10)-trien predstavlja važan intermedijer u sintezi D-seko i D-homo derivata estranske serije sa potencijalnom bioloskom aktivnošću. Dobija se adicijom benzil-litijuma na 17-keto grupu 3-metoksi-16-oksimo-17-keto-estra-1,3,5(10)-triena.

Jedinjenje kristališe u prostornoj grupi P1, $a = 7.345(3)$, $b = 10.532(3)$, $c = 15.129(4)$ Å, $\alpha = 102.00(2)$, $\beta = 100.16(2)$, $\gamma = 80.99(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1118.03 \text{ \AA}^3$, $F(000) = 436$, $\mu = 5.4 \text{ cm}^{-1}$. Parametri elementarne celije su odredjeni na osnovu 25 refleksa izmerenih difraktometrom u ugljovnom intervalu $13.3 < \theta < 28.1^\circ$. Struktura je rešena direktnim metodom i u tačnjena do $R = 0.108$ za 2073 opserviranih refleksa sakupljenih u $\omega\text{-}\theta$ scan modu do 55° . Elementarna celija sadrži dva kristalografski nezavisna i konformaciono razlicita molekula koja povezana vodoničnim vezama obrazuju dimere. Konformacija prstenova oba molekula su uobičajena za ovu vrstu jedinjenja. Jedina konformaciona razlika se javlja u položaju metilnih ugljenika C26 i C26A u odnosu na C2 i C2A, respektivno. Odgovarajući torsioni uglovi iznose -179.63 (antiperiplanar) i -0.99 (synperiplanar).

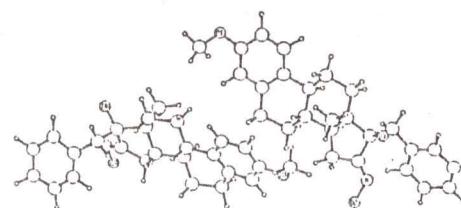
STRUCTURE OF 3-METHOXY-17 α -BENZYL-17 β -HYDROXYESTRA-

-1,3,5(10)-TRIENE-16-OXIM

D. Lazar^a, S. Stankovic^a, L.J. Medic-Mijačević^b, D. Miljković^b, K. Gašić^b^aInstitute of Physics, Faculty of Sciences, Novi Sad, Yugoslavia^bInstitute of Chemistry, Faculty of Sciences, Novi Sad, Yugoslavia

3-Methoxy-16-oximino-17 α -benzyl-17 β -hydroxy-estra-1,3,5(10)-trien is the important intermediary in the synthesis of D-seco and D-homo derivatives of the estran series with the potential biological activity. It is obtained by the addition of benzyl-lithium to 17-keto group of 3-methoxy-16-oximino-17-keto-estra-1,3,5(10)-trien.

The compound crystallizes in P1 with $a = 7.345(3)$, $b = 10.532(3)$, $c = 15.129(4)$ Å, $\alpha = 102.00(2)$, $\beta = 100.16(2)$, $\gamma = 80.99(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1118.03 \text{ \AA}^3$, $F(000) = 436$, $\mu = 5.4 \text{ cm}^{-1}$. Unit-cell parameters were obtained by least-squares refinement from 25 reflections measured on diffractometer in the range $13.3 < \theta < 28.1^\circ$. The structure was solved by direct methods and refined to $R = 0.108$ for 2073 observed reflections collected in the $\omega\text{-}\theta$ scan mode up to 55° . The unit cell contains two crystallographically independent and conformationally distinct molecules which connected by the hydrogen bonds form dimers. The ring conformations of both molecule are usual for this kind of compound and almost identical. Only conformational difference occurs in the position of C26 and C26A methyl carbon relative to C2 and C2A, respectively. Corresponding torsion angles are -179.63 (antiperiplanar) and -0.99° (synperiplanar).



O KONFORMACIONOJ NEUREDENOSTI DERIVATA IZOINDOLA I BENZOFURANA U KRISTALNOM STANJU

Agnes Kapor,^a Geza Stájer^b i Gábor Bernáth^b

^aInstitut za fiziku, Novi Sad, ^bInstitut farmaceutske hemije, Segedin

U toku resavanja kristalne strukture 1-p-tolil-2-hidroksietil-1,2,4,5,6,7-heksahidroizoindol-3-ona (I) i 3-p-tolil-1,3,4,5,6,7-heksahidrobenzo/c/furan-1-ona (II), nakon izotropnog utacnjavanja uočena je pozicionalna neuredenost na periferiji cikloheksenskog prstena. Uvodjenjem četiri moguća položaja atoma C5 i C6 sa okupacionim faktorom 0.5 i izvršenog anizotropnog utacnjavanja, uključujući i zajednički okupacioni faktor, dobijene su konačne vrednosti okupacionog faktora za atome C5(C6): 0.69(1) za I i 0.57(1) za II, i za atome C5'(C6'): 0.31(1) za I i 0.43(1) za II.

Iz vrednosti parametara nabiranja (Cremer & Pople, 1975) za cikloheksenski prsten C [Q=0.485(5) Å, φ=32.5(8)⁰, θ=129.9(6)⁰] i prsten C' [Q=0.48(1) Å, φ=211(2)⁰, θ=49(2)⁰] u Jedinjenju I i za prsten C [Q=0.514(7) Å, φ=328.4(9)⁰, θ=129.58⁰] i za prsten C' [Q=0.489(11) Å, φ=157(2)⁰, θ=49(1)⁰] u Jedinjenju II, može se zaključiti da oni zauzimaju polu-stolicastu konformacionu formu ⁴H₅ i ⁵H₄ (Boeyens, 1978). Postojanje dve konformacione forme govori nam o ravnoteži dva konformerata C i C' u odnosu (69:31) u I i (57:43) u Jedinjenju II u kristalnom stanju. Takva situacija je moguća s obzirom na postojanje više energetski ekvivalentnih konformacija u gasovitom stanju dobijenih na osnovu molekularno mehaničkog utacnjavanja (Allinger, Schäfer, Sliam, Klimowski, van Alsenoy, 1985). Moguće objasnjenje ove situacije je u povećanom termičkom oscilovanju perifernih atoma ispitivanih molekula, što potvrđuje i veoma niska tačka topljenja (110–111°C za I i 79–81°C za II), što s druge strane omogućava pri kristalizaciji pakovanje molekula u razlicitim, energetski ekvivalentnim, konformacionim formama.

ON THE CONFORMATIONAL DISORDER OF THE DERIVATIVES OF ISOINDOLE AND BENZOFURANE IN THE CRYSTALLINE STATE

CO

Agnes Kapor,^a Geza Stájer^b and Gábor Bernáth^b

^aInstitute of Physics, Novi Sad, ^bInstitute of Pharmaceutical Chemistry, Szeged

During the solution of the crystal structure of 1-p-tolyl-2-hydroxyethyl-1,2,4,5,6,7-heksahidroisoindol-3-one (I) and 3-p-tolyl-1,3,4,5,6,7-hexahydrobenzo/c/furan-1-one (II), the positional disorder on the periphery of the cyclohexene ring was noticed after the isotropic refinement. Introduction of four possible positions of C5 and C6 atoms with the occupation factors 0.5, the anisotropic refinement, with common occupation factor included, resulted to the final values for occupation factors for the atoms C5(C6): 0.69(1) for I and 0.57(1) for II and for atoms C5'(C6'): 0.31(1) for I and 0.43(1) for II.

One can conclude from the values of puckering parameters (Cremer & Pople, 1975) for the cyclohexene ring C [Q=0.485(5) Å, φ=32.5(8)⁰, θ=129.9(6)⁰] and the ring C' [Q=0.48(1) Å, φ=211(2)⁰, θ=49(2)⁰] in the compound I and for the ring C [Q=0.514(7) Å, φ=328.4(9)⁰, θ=129.58⁰] and ring C' [Q=0.489(11) Å, φ=157(2)⁰, θ=49(1)⁰] in the compound II, that it adopts a half-chair conformational form ⁴H₅ and ⁵H₄ (Boeyens, 1978). The existence of two conformational forms tells us about the equilibrium of two conformers C and C' in the ratio (69:31) in I and (57:43) in the compound II in the crystalline state. Such a situation is made possible due to the existence of several energetically equivalent conformer in the gas phase, obtained from the molecular mechanical refinement (Allinger, Schäfer, Sliam, Klimowski, van Alsenoy, 1985). Possible explanation of this situation can be given from the increased thermal vibrations of the peripheral atoms of studied molecules which is confirmed by the low melting point (110 – 111°C for I and 79–81°C for II), which allows packing of the molecules in different, energetically equivalent conformational forms during the crystallization process.

Kristalna struktura Srebro(I) amino-(R/S-norvalinato)trinitro
kobaltata(III)

B.Prelesnik,M.Malinar^{*}, Z.Tomić, K.Andelković, i N.Juranić^{*}
Institut za nuklearne nauke Vinča
11001 Beograd, P.O. Box 522, Jugoslavija
^{*} Hemski fakultet, Univerzitet u Beogradu,
11000 Beograd, P.O.Box 550, Jugoslavija

Kompleksi kobalta(III) koji sadrže jednu koordinovanu optički aktivnu aminokiselinu mogu se razmatrati kao model za ispitivanje vicinalnog doprinosa optičkoj aktivnosti.Osnov za postavljanje ovakvog modela predstavljaju raniji radovi na strukturama istog tipa^{2,4}.Takodje je utvrđena korelacija između optičke aktivnosti i konformacije aminokiselinskog helata.

Rastvor kobalt(III) kompleksa koji sadrži S-norvalinato ligand pokazuje pozitivan doprinos cirkularnom dihroizmu.Pokušaji da se dobije monokristal ovog enantiomera nije uspeo pa je odredena kristalna struktura racemata Srebro(I) amino-(R/S-norvalinato)trinitro kobaltata(III).
Kristalografski podaci: Ag⁺[Co(norv)(NO₂)₃NH₃]⁺, M=437,99, romboedarski, prostorna grupa R-3, a=b=c=19.013(2), α=118.67(1)^o, V=2047.5 Å³, Z=6, D_v=2.110 g/cm³, D_w=2.131 g/cm³, μ(MoK_α)=26.77 cm⁻¹, R=0.040 za 1576 neekvivalentnih refleksija sa I>3σ(I).

Elementarna celija je sastavljena od kompleksnih aniona i Ag⁺ katjona, povezanih Kulonovim silama i N-H...O vodoničnim vezama.Helatni prsten ima konformaciju "koverte", a bočni niz se nalazi u pseudosaksijalnom položaju u odnosu na ravan koju definisu atom kobalta i atomi kiseonika i azota iz helatnog prstena, koji su vezani za kobalt.Ova konformacija helatnog prstena je u skladu sa zapaženom optičkom aktivnošću kompleksa u rastvoru.

Literatura

- (1) C.J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Intersc., New York 1971.
- (2) B.Prelesnik, K. Andelković, R. Herak and N. Juranić, J.Serb.Chem.Soc. 55 (12) 717 (1990).
- (3) B.V.Prelesnik, R.Herak, Z.Tomić, K.Andelković, M.J.Malinar and N.Juranić, Polyhedron, Vol.9, 2149 (1990).
- (4) B.Prelesnik,K.Andelković, and N.Juranić, u pripremi.

The crystal structure of silver(I) ammine-(R/S-norvalinato)trinitrocobaltate(III)

B.Prelesnik,M.Malinar^{*}, Z.Tomić, K.Andelković^{*}, and N.Juranić^{*}
Institute of Nuclear Sciences Vinča
11001 Beograd, P.O. Box 522, Yugoslavia

^{*} Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of
Beograd, 11000 Beograd, P.O.Box 550, Yugoslavia

Cobalt(III) complexes containing one chelated optically active aminocarboxylato ligand have been considered as model systems for the investigation of vicinal optical activity in octahedral complexes², and few crystal structures of this type have been reported^{2,4}.The relationship between the observed optical activity of the complex and aminocarboxylato ligand conformation has been established as well.

In the solution, cobalt(III) complex containing S-norvalinato chelated ligand positive contribution to the circular dichroism of the complex has been observed. As all attempts to prepare single crystals of pure enantiomer failed, we undertook S-crystal structure analysis of racemic silver(I) ammine-(R/S-norvalinato)trinitrocobaltate(III).

Crystal data: Ag⁺[Co(norv)(NO₂)₃NH₃]⁺, M=437,99, rombohedral, space group R-3, a=b=c=19.013(2), α=118.67(1)^o, V=2047.5 Å³, Z=6, D_v=2.110 g/cm³, D_w=2.131 g/cm³, μ(MoK_α)=26.77 cm⁻¹, R=0.040 for 1576 unique reflections with I>3σ(I).

The structure is built up from the complex anions and Ag⁺ cations, joined together with Columbic forces and N-H...O hydrogen bonds.The chelate ring is of strained envelope conformation, and the side chain of the norvalinato ligand is found in pseudoaxial position with respect to the plane defined by Co atom and ligator atoms of the ligand, confirming observed optical activity of complex detected in solution.

REFERENCES

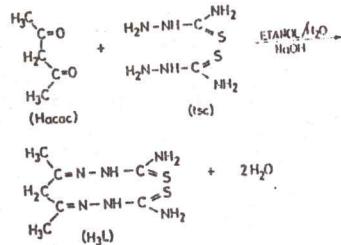
- (1) C.J. Hawkins, *Absolute Configuration of Metal Complexes*, Wiley-Intersc., New York 1971.
- (2) B.Prelesnik, K. Andelković, R. Herak and N. Juranić, J.Serb.Chem.Soc. 55 (12) 717 (1990).
- (3) B.V.Prelesnik, R.Herak, Z.Tomić, K.Andelković, M.J.Malinar and N.Juranić, Polyhedron, Vol.9, 2149 (1990).
- (4) B.Prelesnik,K.Andelković, and N.Juranić, to be published.

Kristalografski podaci kompleksa $Ni(H_2L)NO_3$

S. Rakić, B. Ribár, Institut za fiziku, Novi Sad
 E. Ivegeš, V. Leovac, Institut za hemiju, Novi Sad

Sinteza liganda

Reakcijom toplog etanolno-acetilacetonskog rastvora tiosemikarbazida, i vodenog rastvora NaOH dobijeni su beli pločasti kristali liganda bis(tiosemikarbazona) acetilacetona:



Sinteza kompleksa

Monokristali kompleksa sastava $Ni(H_2L)NO_3$ dobijeni su prekristalizacijom iz toplog etanola, proizvoda nastalog reakcijom toplog etanolnog rastvora liganda i Ni(II)-nitrata.

Odredjeni su sledeći kristalografski parametri:

$M_r = 369.09$	$V = 1660.9(12)\text{\AA}^3$
$a = 26.558(10)\text{\AA}$	$Z = 4$
$b = 8.015(4)\text{\AA}$	CuK_α
$c = 8.352(3)\text{\AA}$	$\lambda = 1.5418\text{\AA}$
$\beta = 110.90^\circ(3)$	
Monoklinski sistem	
Prostorna grupa $P2_1/c$	

KLASTERSKA ANALIZA GEOMETRIJE
METAL- α -AMINOKARBOKSILATO
HELATNIH PRSTENOVA

Maja Ivković i S.R. Niketić

Hemijski fakultet, Prirodno-matematički fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 16, p.f.a. 550, 11001 Beograd

U radu je opisana analiza kristalografskih podataka za proste i supstituisane glicinato helatne prstenove pronađene u banci podataka "The Cambridge Structural Database". Uz ograničenje R-faktora ($R<0.06$) izdvojeno je 936 fragmenata. Statistička analiza dužina veza je pokazala složeniji karakter vezivanja karboksilatnog dela helatnog prstena u odnosu na vezu metal-azot. Sedam torsionalnih uglova su upotrebljeni kao parametri u klasterkoj analizi (1,2,3) u sedmodimenzionalnom prostoru i utvrđeno je da se prstenovi grupišu u četiri oblasti označena sa $g\lambda$, $g\delta$, $f\lambda$ i $f\delta$ ("gauche" - iskrivljeni i "flat" - pljosnati) (4,5). Centroidi tih klastera su konformacije sa minimumom energije na Born-Oppenhajmerovoj potencijalnoj površini (3,4). Nadjeno je da je konformacija određena mogućnošću datog fragmента da ostvari delokalizaciju π -elektrona preko karboksilato dela i jona metala (6,7). Delokalizacija se ostvaruje kada u kompleksu nema drugih π -donora i prsten zauzima ravnu f -konformaciju u kojoj je karboksilatni deo planarniji. Kada postoje drugi π -donori, značajan je njihov položaj u odnosu na karboksilatni kiseonik i orijentacija π -donorskih orbitala. Paralelna p -orbitala u *trans* položaju izaziva okretanje p -orbitalne kiseonika ligatora, koja se postavlja tako da se što više preklapa sa nezauzetim d -orbitalama centralnog metalnog jona, pa se prsten izvija u g -konformaciju. Orijentacija p -orbitale dakle određuje konformaciju celog prstena.

1. Auf der Heyde, T.P.E. *J.Chem.Educ.* 67 (1990) 461.
2. Auf der Heyde, T.P.E.; Bürgi, H.B. *Inorg.Chem.* 28 (1989) 3960.
3. Bürgi, H.B. *Inorg.Chem.* 12 (1973) 2321.
4. Pavelčík, F. *J.Coord.Chem.* 13 (1984) 299.
5. Pavěšík, F.; Luptáková, E. *Collect.Czech.Chem.Commun.* 55 (1990) 1427.
6. Juranić, N.; Niketić, S.R.; Andjelković, K.; Juranić, I. *J.Mol.Struct.* 271 (1992) 209.
7. Lee, B. *Inorg.Chem.* 11 (1972) 1072.

THE CLUSTER ANALYSIS OF THE GEOMETRY
OF METAL- α -AMINOCARBOXYLATO
CHELATE RINGS

Maja Ivković and S.R. Niketić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade,
P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade.

The crystallographic data for the simple and substituted glycinato metal chelate rings obtained from the Cambridge Structural Database were studied. Limiting the value of R-factor ($R<0.06$) 936 fragments were extracted. Statistical analysis of the bond lengths showed more complicated character of bonding of the carboxylato part of chelate rings compared to the metal-nitrogen bonding. Seven torsional angles were used as parameters for the cluster analysis (1,2,3) in seven-dimensional data space. It was found that the rings were grouping in four clouds marked as $g\lambda$, $g\delta$, $f\lambda$ and $f\delta$ (g = gauche or twisted, and f = flat or less twisted) (4,5). The centroids of those clusters represent the minimum energy conformations on the Born-Oppenheimer potential surface (3,4). It was discovered that the ring conformation is determined by the possibility of a given fragment to delocalize π -electrons over carboxylato part of the ring including the metal ion (6,7). Delocalization is favoured if there are no other π -donors present in the complex, whereupon the ring takes a flatter (f) conformation with more planar carboxylato moiety. However, if there are other π -donors, their position with respect to the carboxylato oxygen becomes a major ring conformation determining factor. Particularly important is the orientation of π -donor orbitals. The parallel p -orbital in a *trans* position causes a twisting of the ligator oxygen p -orbital, which becomes oriented so to increase its overlap with an unoccupied d -orbital of the central metal ion, and the ring adopts a more twisted (g) conformation. Therefore, the mutual orientations of the p -orbitals on different oxygen ligators determine the conformations of the respective chelate rings.

1. Auf der Heyde, T.P.E. *J.Chem.Educ.* 67 (1990) 461.
2. Auf der Heyde, T.P.E.; Bürgi, H.B. *Inorg.Chem.* 28 (1989) 3960.
3. Bürgi, H.B. *Inorg.Chem.* 12 (1973) 2321.
4. Pavelčík, F. *J.Coord.Chem.* 13 (1984) 299.
5. Pavěšík, F.; Luptáková, E. *Collect.Czech.Chem.Commun.* 55 (1990) 1427.
6. Juranić, N.; Niketić, S.R.; Andjelković, K.; Juranić, I. *J.Mol.Struct.* 271 (1992) 209.
7. Lee, B. *Inorg.Chem.* 11 (1972) 1072.

FAKTORSKA ANALIZA GEOMETRIJE
METAL- α -AMINOKARBOKSILATO
HELATNIH PRSTENOVА

Maja Ivković i S.R. Niketić

Hemski fakultet, Prirodno-matematički fakultet,
Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 16, p.fak 550, 11001 Beograd

Uradjena je faktorska analiza (1,2) kristalografskih podataka za sve helatne α -aminokarboksilato prstene pronadjene u banci podataka "The Cambridge Structural Database" metodom analize principalnih komponenti iz korelacione matrice. Kao parametri su uzeti torsioni uglovi (3) i nadjenje je da postoje dva faktora. Prvi faktor određuje osnovna faktora koja opisuju konformaciju prstena. Prvi faktor određuje apsolutnu konformaciju λ ili δ i može se nazvati faktorom Pitzerovog napona, a drugi faktor se odnosi na planarnost karboksilato dela prstena i može se nazvati faktorom delokalizacije. Povezivanje ovih rezultata sa rezultatima klasterске analize dovodi do zaključka da drugi faktor određuje konformaciju g ili f ("gauche" - iskrivljeni i "flat" - pljosnati). Anizotropnost veze između metalia i karboksilatnog kiseonika (4) izaziva značajna odstupanja torsionog ugla oko veze O-C, a to znači usmerenosti p -orbitale, pre svega u zavisnosti od ligandnog okruženja, a zatim i od karaktera centralnog jona metala i od kristalnog okruženja.

1. Auf der Heyde, T.P.E. *J.Chem.Educ.* 67 (1990) 461.
2. Auf der Heyde, T.P.E.; Bürgi, H.B. *Inorg.Chem.* 28 (1989) 3960.
3. Niketić, S.R.; Rasmussen, K. *Acta.Chem.Scand.* A32 (1978) 391 i A35 (1981) 213.
4. Zarić, S. *Analiza ligandnog polja kompleksa prelaznih metala prvog niza* Hemski fakultet PMF, Beograd, 1990.

THE FACTOR ANALYSIS OF THE GEOMETRY
OF METAL- α -AMINOCARBOXYLATO
CHELATE RINGS

Maja Ivković and S.R. Niketić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade,
P.O. Box 550, YU-11001 Belgrade

The factor analysis (1,2) for crystallographic data of all α -aminocarboxylato metal chelate rings (with $R < 0.06$) extracted from the Cambridge Structural Database was done as the principal component analysis of the correlation matrix. The parameters used were torsional angles (3). Two significant factors were found to describe the conformations of the rings. The first factor determines the absolute conformation λ or δ and can be called the factor of Pitzer strain. The second factor relates to the planarity of the carboxylato part of the ring and can be referred to as the factor of delocalization. Comparing these results with those of the cluster analysis (preceding paper) has led us to the conclusion that the second factor describes the conformation g or f ("gauche" or "flat"). Anisotropy of the bond between metal and carboxylato oxygen (4) produces significant variation of the torsional angle around the O-C bond, suggesting that there are considerable differences in p -orbital orientation among the chelate rings. This orientation is primarily determined by the ligand environment, and also by the nature of the central metal ion and by the crystal environment.

1. Auf der Heyde, T.P.E. *J.Chem.Educ.* 67 (1990) 461.
2. Auf der Heyde, T.P.E.; Bürgi, H.B. *Inorg.Chem.* 28 (1989) 3960.
3. Niketić, S.R.; Rasmussen, K. *Acta.Chem.Scand.* A32 (1978) 391 i A35 (1981) 213.
4. Zarić, S. *Analiza ligandnog polja kompleksa prelaznih metala prvog niza* Hemski fakultet PMF, Beograd, 1990.

А. Дангић¹
С. Ђурић¹
Д. Прелевић¹
С. Ракић²

- ¹ - Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7,
11000 Београд, Југославија
² - РИК "Силекс" Кратово, Македонија

CRYSTALLOGRAPHIC-GEOCHEMICAL STUDY OF STRUVITE FROM
CRNI VRH NEAR KRATOVO, MACEDONIA

A. Dangić¹
S. Djurić¹
D. Prelević¹
S. Rakić²

- ¹ - Faculty of Mining and Geology, University
of Belgrade, Djušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia
² - RIK "Silex", Kratovo, Macedonia

КРИСТАЛОГРАФСКО-ГЕОХЕМИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ СТРУВИТА СА
ЦРНОГ ВРХА КОД КРАТОВА У МАКЕДОНИЈИ

У пећинском материјалу на откопу силексита (секундарног кварцита) на планини Црни Врх код Кратова у Македонији нађени су 1980. г. кристали које су Мудринић и Ракић (1987-88) на основу прелиминарних хемијских и минералошких проучавања одредили као струвит, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, што је био први и једини налаз овог минерала у Југославији. У овом раду се приказују резултати минералошких, оптичких, рефлекских, хемијских и геохемијских испитивања, а разматра се и генеза струвита. Пљосни оних кристала су одређене на основу мерења оптичким једнокружним гoniometrom. На кристалима су јасно развијене пласни брахицинакоиде, брахиоломе, базе и макроломе. Кристали су величине од 2 до 30 mm са бројним тамним инклузијама, ромбични су, хемиморфног облика са угловима лиедрима $\psi = \psi_1 = 58,20 \pm 0,02^\circ$ и $\nu = \nu_1 = 132,4 \pm 0,1^\circ$. Форме, развијене на кристалу приказане су на слици. Параметри јединичне ћелије израчунати су методом најмањих квадрата на основу 49 индексованих рефлексија са дијаграма праха и износе: $a_0 = 6,950(1)$; $b_0 = 6,135(1)$ и $c_0 = 11,202(2)$ Å, а $V_0 = 477,6(2)$ Å³. Материјал од кога су изграђене инклузије је аморфан, Сл. 1. органског састава. У структуру струвита улази известна количина Ca и нешто Fe, Mn и V замењујући Mg. Sr, Ba, Zn, Cr, Ti и Cu су везани за органске инклузије. Добијени подаци су у сагласности са подацима за овај минерал који помиње литература.

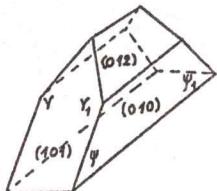


Fig. 1.

Crystals occurring in cave material discovered 1980 in a silexite (secondary quartzite) pit at the Crni Vrh Mountain near Kratovo, Macedonia, were determined based on a preliminary mineralogical and chemical investigation by Mudrinic and Rakić (1987-88) as Struvite, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$; this was first and only finding of struvite in Yugoslavia. The present paper reports results on mineralogical, optical, XRD, chemical and geochemical investigation as well as some genetic considerations of struvite from Crni Vrh Mt. Struvite occurs in euhedral orthorhombic hemimorphic crystals 2 to 30 mm in size, grey-brownish, with numerous of dark inclusions. The crystal habit and faces are determined by reflection goniometer. The crystals are composed by brachypinacoid, brachydome, basal pinacoid and macrodome, with angles

$\psi = \psi_1 = 58,20 \pm 0,02^\circ$ and $\nu = \nu_1 = 132,4 \pm 0,1^\circ$. The habit of struvite is shown in figure above.

The unit cell parameters calculated by least-squares method refinement of powder diffraction data, based on 49 indexed reflections are:

$$a_0 = 6,950(1); b_0 = 6,135(1) \text{ and } c_0 = 11,202(2) \text{ Å and} \\ V_0 = 477,6(2) \text{ Å}^3.$$

The inclusions are composed by noncrystalline (amorphous) organic material. Some Ca, Fe, Mn, and V substitute Mg in structure, and Sr, Ba, Zn, Cr, Ti and Cu are in organic inclusions. Data obtained for the studied struvite are in agreement with literature data for this mineral.

KOBALTIN, $(Co_{1.00}Ni_{0.18}Fe_{0.06})(As_{1.16}S)$ IZ PETKOVIĆA
(ORAHOVACKI MASIV)

Krstić, S., Obradović Lj., Karanović, Lj.

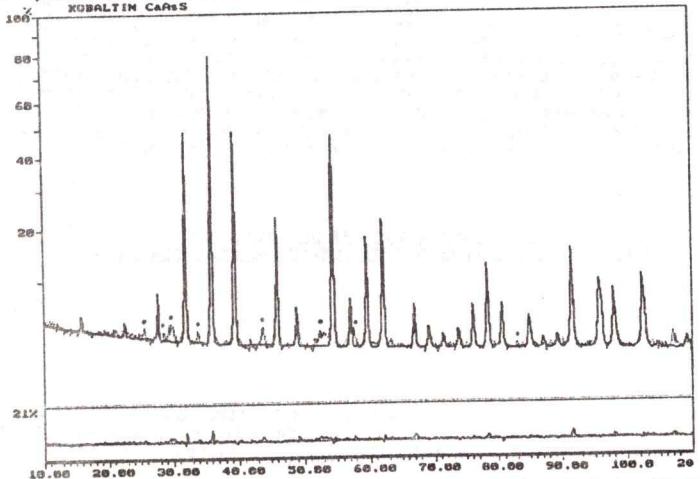
Rudarsko-geološki fakultet, 11000 Beograd, Dušina 7, Jugoslavija

Mineral kobaltin je sulfoarsenid kobaleta, $CoAsS$. U ispitivanom uzorku je deo kobaleta zamenjen niklom, što ukazuje na činjenicu da se radi o čvrstom rastvoru kobaltitnog gersdorfit. Takođe je utvrđeno da je malo deo Co zamenjen sa Fe. Na osnovu hemijske analize izračunata je formula $(Co_{1.00}Ni_{0.18}Fe_{0.06})(As_{1.16}S)$ ispitivanog kobaltina.

Ispitivani kobaltin ima uređenu strukturu i kristalise rombično (pseudotesarino), prostorna grupa $Pca2_1$. Za razliku od neuredene strukture kobaltitina (piritska struktura, prostorna grupa $Pa3$), na difraktogramima ovih uzoraka prisutne su 010 i 110 refleksije. U uređenoj strukturi Co je u oktaedarskoj koordinaciji, okružen sa tri atoma As i tri atoma S. Arsen i sumpor su u tetraedarskoj koordinaciji, prvi okružen sa tri Co i jednim S, a drugi sa tri Co i jednim As.

Za rešavanje strukture kobaltitina iz podataka praha Rietveldovom metodom koristi se program WYRIET pisan za IBM-AT kompatibilne personalne računare. Kristalografski podaci su u Tabelli 1.

KOBALTIN $CaAsS$



Slika 1. Izmereni (tacke), izračunati (puna linija) podaci i njihova razlika (donja kriva). Posebno su označeni pikovi pirhotina.

COBALTITE, $(Co_{1.00}Ni_{0.18}Fe_{0.06})(As_{1.16}S)$ FROM PETKOVIĆ
(ORAHOVAC MASSIVE)

Krstić, S., Obradović Lj., Karanović, Lj.

Faculty of Mining and Geology, 11000 Belgrade, Dušina 7, Yugoslavia

The mineral cobaltite is a sulfoarsenide of cobalt, $CoAsS$, in which, the presence of Ni indicate that specimens are a cobaltite-gersdorffite solid solution. Calculation of the stoichiometry from electron microprobe analyses results in the formula $(Co_{1.00}Ni_{0.18}Fe_{0.06})(As_{1.16}S)$. The cobaltite specimen also shows a minor substitution of Co by Fe.

Cobaltite has a pyrite-derivative structure with orthorhombic (pseudocubic) symmetry, space group $Pca2_1$, and an ordered distribution of As and S atoms. The presence of 010 and 110 reflections, which are forbidden in space group $Pa3$ (disordered structure), are used to differentiate between $Pca2_1$ and $Pa3$. A Co atom in this ordered form of structure is coordinated by three As and three S atoms in an octahedral arrangement. An As atom is coordinated by three Co and one S atom and similarly a S atom is coordinated by three Co atoms and one As atom in a distorted tetrahedral arrangement.

The structure of cobaltite has been refined using program WYRIET for Rietveld analysis on an IBM-AT compatible PC. X-ray powder diffraction data and the crystal data are in Table 1.

Table 1. Crystallographic data for cobaltite, $(Co_{1.00}Ni_{0.18}Fe_{0.06})(As_{1.16}S)$

Diffractometer	PW1710
X-ray tube	Cu LFF 40kV 30mA
Wavelength (\AA)	1.5405, 1.5443
Profile range ($^{\circ}2\theta$)	10-110
Step width ($^{\circ}2\theta$)	0.025
Step time (s)	5
Peak range (number of FWHM)	4.0
Number of observations	3999
Space group	$Pca2_1$
$a (\text{\AA}), b (\text{\AA}), c (\text{\AA})$	5.5989(9), 5.5982(8), 5.5933(7)
$V (\text{\AA}^3)$	175.31(4), 4
Z	155.3
M_r	5.885
$D_x (\text{g/cm}^3)$	950
$\mu (\text{cm}^{-1})$	284
$F(000)$	13.69
$R_{\text{exp}} (=100 \cdot [(\text{N}-\text{P})/\sum w_{\text{lo}}^2]^{1/2})$	12.66
$R_p (=100 \cdot \sum I_{\text{lo}} - I_{\text{cl}} / \sum I_{\text{lo}})$	16.59
$R_{\text{wp}} (=100 \cdot [\sum w_{\text{lo}} (I_{\text{lo}} - I_{\text{cl}})^2 / \sum w_{\text{lo}}^2]^{1/2})$	8.57
$R_B (=100 \cdot \sum F_{\text{o}} - F_{\text{c}} / \sum F_{\text{o}})$	7.93
$R_F (=100 \cdot \sum F_{\text{o}} - F_{\text{c}} / \sum F_{\text{o}})$	

Mineraloško proučavanje pektolita iz područja
Višegrads (Bosna)

Redukić, G.[✉], Redeković, A.[✉] i Djordjević, D.[✉]
Rudarsko-geološki fakultet, Djušina 7, Beograd
Geoinstitut u Sarajevu, Ustanička 3, Iličić

Proučavani pektolit (preliminarno ispit. Djordjević, 1978), pojavljuje se, kao hidrotermalni žični mineral, u metadijskem stensu Banjskog Potoka kod Višegrada.

U ovom radu prikazani su rezultati proučavanja pektolita pomoću sledećih metoda: mikroskopskih ispitivanja i optičkih merenja, rendgenske difrakcije, hemijske analize, diferencijalno-termičke analize i infracrvene spektroskopije.

Indeksi prelaska pektolita, mereni na rotacionom stočiću "Supper" sa imersijsom čelijom i Ne-svetlosnim izvorom ($\lambda=589\text{ nm}$), iznose: $\alpha=1.595$, $\beta=1.605$ i $\delta=1.634$ (± 0.0005). Uzgoj optičkih osa $2V_x=57^\circ$, $r>v$. Kristalo-hemijska formula je izračunata na bazi $18(\text{OH})$, dobijena u obliku odnosa $(\text{Ca}_{5.66}\text{Mg}_{1.13}\text{Mn}_{.002})_{3.80}(\text{Na}_{1.72}\text{K}_{.04})_{1.76}/\text{Si}_{5.65}\text{Al}_{.30}\text{Fe}_{.05}^{3+}/\text{O}_{10.05}/(\text{OH})_{2.93}$.

Rendgenska ispitivanja izvršena su na prahu pektolita, s iz dobijenih rezultata, metodom najmanjih kvadrata izračunate su dimenzije elementarne čelije: $a=7.989(3)\text{\AA}$, $b=7.029(2)\text{\AA}$, $c=7.023(2)\text{\AA}$, $\alpha=90.12(4)^\circ$, $\beta=95.32(2)^\circ$, $\gamma=102.65(3)^\circ$, $V=382.9(3)\text{\AA}^3$, i S.G.=Pl.

Infracrveni spekter ispitivanog pektolita pokazuje absorpcije na: 416, 450, 485, 532, 540, 670, 695, 925, 1012, 1060, 1395, 1400, 1440 cm^{-1} .

Djordjević, D. (1978) Retki žični minerali-pektoliti i grossulari iz ofiolitske zone Bosne (Rare Vein Minerals:Pectolite and Grossular from Ophiolite zone of Bosnia). Zbornik radova IX Kongr. geol. Jug., Sarajevo, 398-404.

THE MINERALOGICAL STUDY OF PECTOLITE FROM
VIŠEGRAD AREA, BOSNIA

G. Redukić, A. Redeković
Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, Belgrade
and D. Djordjević
Geoinstitute of Sarajevo, Ustanička 3, Iličić

The studied pectolite (preliminary examination. Djordjević, 1978) occurs, as a hydrothermal vein mineral, in metadiabase rock of Banjski Potok at Višegrad.

This paper summarizes results of the pectolite study by the following methods: microscopy and optical measurements, X-ray powder diffraction, chemical analysis, differential-thermal analysis, and infrared spectroscopy.

Indices of pectolite refraction, measured at the Supper spindle stage with immersion cell and Ne-light source ($\lambda=589\text{ nm}$), are: $\alpha=1.595$, $\beta=1.605$, and $\delta=1.634$ (± 0.0005). The optic axial angle $2V_x=57^\circ$, $r>v$. The crystallochemical formula is based on $18(\text{OH})$, obtained as a ratio $(\text{Ca}_{5.66}\text{Mg}_{1.13}\text{Mn}_{.002})_{3.80}(\text{Na}_{1.72}\text{K}_{.04})_{1.76}/\text{Si}_{5.65}\text{Al}_{.30}\text{Fe}_{.05}^{3+}/\text{O}_{10.05}/(\text{OH})_{2.93}$. X-ray examination was made of pectolite powder, and the results were used, by the least square method, to calculate dimensions of the elementary cell: $a=7.989(3)\text{\AA}$, $b=7.029(2)\text{\AA}$, $c=7.023(2)\text{\AA}$, $\alpha=90.12(4)^\circ$, $\beta=95.32(2)^\circ$, $\gamma=102.65(3)^\circ$, $V=382.9(3)\text{\AA}^3$, and S.G.=Pl. Infrared spectra of the examined pectolite showed absorption bands at: 416, 450, 485, 532, 540, 670, 695, 925, 1012, 1060, 1395, and 1440 cm^{-1} .

Djordjević, D. (1978) Retki žični minerali-pektoliti i grossulari iz ofiolitske zone Bosne (Rare Vein Minerals:Pectolite and Grossular from Ophiolite zone of Bosnia). Zbornik radova IX Kongr. geol. Jug., Sarajevo, 398-404.

KRISTALOGRAFSKA ISPITIVANJA PUMPELITA (BOSNA)

G. Radukic i S. Djuric
Rudarsko-geoloski fakultet, Djušina 7, Beograd

U radu su predstavljeni rezultati kristalografskog ispitivanja minerala pumpelita iz metadijabaznih stena predela Devetine, u području ophiolitskog kompleksa Banjaluke. Prisustvo pumpelita u ovom području determinisali su Djordjević i Stojanović (1974), a detaljna mineraloska ispitivanja izvršili su Radukic i dr. (1990). Kristaloheminski sastav ispitivanog pumpelita prema nomenklaturi Passagli-a i Gotardi-a (1973) odgovara tipu pumpelita(Mg). Za određivanje monoklinične jedinilice celije metodom najmanjih kvadrata korisan je difraktogram praha koga su dali Radukic i dr. (1990) iz koga je izdvojeno 26 refleksija. One su indeksovane na osnovu podataka iz literature i date na tabell:

Tabela

	1	2	3	4
a_0 (Å)	8.839(6)	8.81	8.812(4)	8.83(.01)
b_0 (Å)	5.921(2)	5.94	5.895(2)	5.90(.02)
c_0 (Å)	19.17(3)	19.14	19.116(11)	19.17(.02)
β (°)	97.39(3)	97.6	97.41(7)	97.12(8)
V_0 (Å ³)	995(2)	993	984.8	921.9

1 - Ovaj rad 2 - Combs (1953) 3 - Yoshiasa i Matsumoto (1985) 4 - Galli i Alberti (1968)

Infracrvenom spektroskopijom dobijena je kriva na kojoj pumpelit pokazuje apsorpcije u oblasti izmedju 900 cm⁻¹ i 400 cm⁻¹, gde se zapazaju četiri apsorpcije: na 495, 540, 606 i 868 cm⁻¹.

Literatura:

- Combs, D. S. (1953), Miner. Mag. 30, 113-135
 Djordjević, D. i Stojanović, D. (1974), Gl. Prir. Muz.
 29, Beograd
 Galli, E. and Alberti, A. (1969), Acta Cryst. B25, 2276-
 2281
 Radukic, G., Djordjević, D. i Stojanović, D. (1990), XII
 Kongres geologa Jugoslavije, Ohrid, knj. II, 146-
 157, Ohrid
 Passaglia, E. and Gottardi, G. (1973) Canad. Mineral., 12,
 219-223
 Yoshiasa, A. and Matsumoto, T. (1985), Am. Miner. 70,
 1011-1019

CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATIONS OF PUMPELLITE

G. Radukic and S. Djuric
Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade,
Djušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

96

In this paper results of the crystallographic investigations of the mineral pumpellyite from metadiabase rocks near Devetina in ophiolitic zone, area Banjaluka are presented. The occurrence of pumpellyite in this area was found Djordjević and Stojanović (1974), but the mineralogical investigation was done by Radukic et al (1990). Crystallochemical composition of investigated mineral according to the nomenclature of Passaglia and Gotardi (1973) corresponds to the pumpellyite(Mg) type. For the monoclinic unit cell determination by the least square method, 26 reflections we used obtained by x-ray powder diffraction by Radukic et al (1990). All reflections are indexed and the unit cell parameters are given in the table

Table:

	1	2	3	4
a_0 (Å)	8.839(6)	8.81	8.812(4)	8.83(.01)
b_0 (Å)	5.921(2)	5.94	5.812(4)	5.90(.01)
c_0 (Å)	19.17(3)	19.14	19.116(11)	19.17(.02)
β (°)	97.39(2)	97.6	97.41(7)	97.12(8)
V_0 (Å ³)	995(2)	993	984.8	921.9

1-This paper, 2-Combs(1953), 3-Yoshiasa and Matsumoto(1985)
 4-Galli and Alberti(1968)

IR spectroscopy pumpellyite shows the absorptions bands in the region between 900 cm⁻¹ and 400 cm⁻¹: at 495, 540, 606 and 868 cm⁻¹.

References:

- Combs, D. S. (1953), Min. Mag. 30, 113-135
 Djordjević, D. and Stojanović, D. (1974), Gl. Prir. Muz.
 29, Belgrade
 Galli, E. and Alberti, A. (1969), Ac Cryst. B25, 2276-2281
 Radukic, G., Djordjević, D. and Stojanović, D. (1990), XII
 Kongres geol Jug., Ohrid, II, 146-157, Ohrid
 Passaglia, E. and Gotardi, G. (1973) Canad. Miner., 12,
 219-223
 Yoshiasa, A. and Matsumoto, T. (1985), Am. Miner. 70,
 1011-1019

SRBBIJANIT - NOVI KALCIJUM BORAT HIDROKSID, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$

D. Stojanović
Institut za vatrostalne materijale
"Magnohrom", 36000 Kraljevo

IZVOD

Novi kalcijum borat hidroksid, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ ili $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6$ je naden u tercijarnom basenu Baljevca na Ibru, 60 km južno od Kraljeva (Srbija), prilikom istražnih radova Ibarskih rudnika iz Baljevca i Geozavoda iz Beograda (bušotina 10, dubina 203 m).

XRD i druga ispitivanja su pokazala njegovu specifičnost, da predstavlja posebnu mineralnu vrstu.

Kristali su prozračni, staklaste sjajnosti, bezbojni ili sa nijansom belim ili zelenkastim bojama, gustine 2.55, tvrdine 5.

Srbijanit upotpunjuje kolemanitsku seriju:

	mol	mas %		
	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$	CaO	B_2O_3	H_2O
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{10}$	2 : 3 : 5	27.28	50.81
Srbijanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6$	2 : 3 : 3	29.90	55.69
Fabijanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	2 : 3 : 1	33.08	61.61
			5.31	

Spektrohemidska analiza: Sr > 1000, Al 780, Mg 450, Ba 110, Cu 55, Cr 7 ppm (Lj. Ranković).

Pokazuje cepljivost u tri pravca. Indeksi prelamanja svetlosti za monohromatsku Na-svetlost (G. Radukić):

$$n_\alpha = 1.578, \quad n_\beta = 1.604, \quad n_\gamma = 1.621; \text{ dvoosan, negativan.}$$

DTA-kriva: Jak endoteram na 475°C predstavlja odilaženje celokupne vode, (dehidroksilacija) i razaranje kristalne rešetke ("metasrbijanit"), jak egzoteram na 750°C označava prekristalizaciju u mešavini anhidrida: $\text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{CaB}_4\text{O}_7$, dok endoefekat na 970°C označava prelazak u likvid.

TG-kriva prati endoteram na 475°C označavajući gubitak mase od 14.80%.

	d R	I	d R	I	
Najjače linije na rendgenskom prah-difraktogramu:	4.29	100	1	2.69	39
	3.39	80	2	2.60	42
	3.18	44		2.06	31
	3.12	56	3	1.92	38
	2.92	38		1.85	41

SRBIANITE - NEW CALCIUM BORATE HYDROXIDE, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$

D. Stojanović
Refractories Institute
MAGNOHROM, 36000 Kraljevo

ABSTRACT

New calcium borate hydroxide, $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3$ or $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6$ has been found in tertiary basin of Baljevac on Ibar, 60 kilometers south of Kraljevo town (Serbia), during research activities of Ibarski Rudnici Co. from Baljevac and Geozavod from Belgrade (hole 10, depth 203 m).

XRD and other investigations have shown its peculiarity and that it represents separate mineral species. The crystals are transparent, luster vitreous, colorless. D = 2.55; H = 5.

Srbijanite rounds up colemanite series:

	mol	mas %		
	$\text{CaO}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$	CaO	B_2O_3	H_2O
Colemanite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_6(\text{OH})_{10}$	2 : 3 : 5	27.28	50.81
Srbijanite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6$	2 : 3 : 3	29.90	55.69
Fabijanite	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	2 : 3 : 1	33.08	61.61
			5.31	

Spectrochemical analyses: Sr > 1000, Al 780, Mg 450, Ba 110, Cu 55, Fe 45, Cr 7 ppm (Lj. Ranković).

Shows cleavage in three directions. Refractive indices for monochromate Na-light (G. Radukić):

$$n_\alpha = 1.578, \quad n_\beta = 1.604, \quad n_\gamma = 1.621; \text{ biaxial, negative.}$$

DTA curve: Strong endotherm on 475°C represents elimination of total water (dehydroxylation) and destruction of lattice ("metasrbijanite"), strong exotherm on 750°C means precrystallization into a mixture of anhydrides: $\text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{CaB}_4\text{O}_7$, while endo-effect on 970°C shows transition into liquidus.

TG curve follows endotherm on 475°C , showing mass loss of 14.80%.

Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern:

d R	I	d R	I	
4.29	100	1	2.69	39
3.39	80	2	2.60	42
3.18	44		2.06	31
3.12	56	3	1.92	38
2.92	38		1.85	41

РЕНГЕНСКО-ДИФРАКЦИОНА ИСПИТИВАЊА ТИРКИЗА
ИЗ ИСТОЧНЕ СРБИЈЕ

С. Јањић¹ и С. Ђурић²

¹ - Институт за бакар, Бор, АВНОЈ-а 35, 19210 Бор
² - Рударско-геолошки факултет, Ђушина 7, 11000 Београд

Извод: Повезе тиркиза откријене су у лежишту бакра "Цементација 2" код Бора. Тиркиз се овде јавља у облику нагомитија или хилина у стеначима андезита, а нађен је и у бушотинама на око 60 м. дубине. Из ренгенског дифрактограма праха тиркиза издајени су 29 рефлексија и са свима, методом најмањих квадрата израчунали смо триклиничну јединичну ћелију:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7.459(4); b_0 = 9.940(9); c_0 = 7.687(5) \text{ \AA} \\ \alpha &= 111.01(4)^{\circ}; \beta = 115.75(4)^{\circ}; \gamma = 69.95(5)^{\circ}; \\ V_0 &= 462.9(8) \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Табела:

#	I	h	k	l	d _o (\AA)	d _e (\AA)	Δd(\AA)
1	12	0	0	1	6.692	6.699	-0.007
2	56	0	-1	1	6.172	6.165	0.007
3	25	0	1	4	4.797	4.813	-0.016
4	24	0	2	0	4.475	4.480	-0.005
5	100	1	1	1	3.679	3.666	0.013
6	56	-2	-2	1	3.427	3.435	-0.008
7	8	2	0	0	3.263	3.264	-0.001
8	10	0	-2	-2	3.085	3.083	0.002
9	6	1	2	1	2.981	2.987	-0.006
10	100	-1	1	2	2.906	2.908	-0.002
11	10	2	1	1	2.558	2.560	-0.002
12	15	2	3	0	2.525	2.523	0.002
13	32	1	1	2	2.458	2.458	0.000
14	10	-3	-2	1	2.424	2.426	-0.002
15	10	-1	2	2	2.352	2.353	-0.001
16	10	0	0	3	2.238	2.233	0.005
17	10	-3	0	2	2.212	2.209	0.003
18	40	0	-4	2	2.129	2.127	0.002
19	20	2	0	2	2.013	2.014	0.001
20	10	-2	3	0	1.981	1.981	0.000
21	15	-2	-5	1	1.917	1.917	0.000
22	15	-1	2	3	1.846	1.847	-0.001
23	25	-1	-3	4	1.815	1.817	-0.002
24	8	-3	-3	4	1.784	1.783	0.001
25	16	2	-3	2	1.673	1.674	-0.001
26	11	1	5	1	1.635	1.634	0.001
27	1	0	-5	3	1.611	1.611	0.000
28	10	0	-6	1	1.543	1.543	0.000
29	10	0	-2	5	1.383	1.383	0.000

THE INVESTIGATION OF TIRQUOISE FROM EASTERN SERBIA
BY X-RAY DIFFRACTION

S. Janjić¹ and S. Djurić²

¹ - Cooper Institute at Bor, AVNOJ-a 35, 19210 Bor

² - Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade

Abstract: Tirquoise was discovered in copper deposit "Cementacija 2" near Bor, accumulated or incrusting in andesite rocks in the depth of about 60 m. The investigation of turquoise was performed by x-ray diffraction. The triclinic unit cell parameters were calculated from 29 reflections of x-ray powder data. This constants are:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7.459(4); b_0 = 9.940(9); c_0 = 7.687(5) \text{ \AA} \\ \alpha &= 111.01(4)^{\circ}; \beta = 115.75(4)^{\circ}; \gamma = 69.95(5)^{\circ}; \\ V_0 &= 462.9(8) \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Table:

#	I	h	k	l	d _o (\AA)	d _e (\AA)	Δd(\AA)
1	12	0	0	1	6.692	6.699	-0.007
2	56	0	-1	1	6.172	6.165	0.007
3	25	0	1	4	4.797	4.813	-0.016
4	24	0	2	0	4.475	4.480	-0.005
5	100	1	1	1	3.679	3.666	0.013
6	56	-2	-2	1	3.427	3.435	-0.008
7	8	2	0	0	3.263	3.264	-0.001
8	10	0	-2	-2	3.085	3.083	0.002
9	6	1	2	1	2.981	2.987	-0.006
10	100	-1	1	2	2.906	2.908	-0.002
11	10	2	1	1	2.558	2.560	-0.002
12	15	2	3	0	2.525	2.523	0.002
13	32	1	1	2	2.458	2.458	0.000
14	10	-3	-2	1	2.424	2.426	-0.002
15	10	-1	2	2	2.352	2.353	-0.001
16	10	0	0	3	2.238	2.233	0.005
17	10	-3	0	2	2.212	2.209	0.003
18	40	0	-4	2	2.129	2.127	0.002
19	20	2	0	2	2.013	2.014	0.001
20	10	-2	3	0	1.981	1.981	0.000
21	15	-2	-5	1	1.917	1.917	0.000
22	15	-1	2	3	1.846	1.847	-0.001
23	25	-1	-3	4	1.815	1.817	-0.002
24	8	-3	-3	4	1.784	1.783	0.001
25	16	2	-3	2	1.673	1.674	-0.001
26	11	1	5	1	1.635	1.634	0.001
27	1	0	-5	3	1.611	1.611	0.000
28	10	0	-6	1	1.543	1.543	0.000
29	10	0	-2	5	1.383	1.383	0.000

HIJEROVSKIT IZ Pb-Zn LEŽIŠTA RUDNIK NA PLANINI RUDNIK

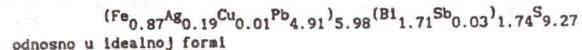
R.Dimitrijević¹, S.Radosavljević² i Lj.Cvetković¹

¹Rudarsko-Geološki fakultet, Dušina 7, 11000 Beograd

²ITNMS, Franše D'Eperaea 86, 11001 Beograd, Jugoslavija

Polimetalično Pb-Zn ležište Rudnik na istoimenoj planini je najznačajnije u Šumadijskom metalogenetskom rejonu¹. U ovom ležištu prisutne su vrlo kompleksne mineralne parageneze sa pojmom sulfosoli^{2,3}. Prilikom ispitivanja uzoraka iz rudnog tela "3", uočena je neidentifikovana sulfoso visokog sjaja koja se javlja u asocijaciji sa Galenitom, Sfaleritom, Halkopiritom, Piritom, Pirotinom, Arsenopiritom i samorodnim Bi. Pojavljuje se u vidu izloženih površina do 1 cm² koje se nalaze u meduprostorima starijih sulfida Fe. Pomenuta sulfoso se javlja u izduženim, prizmatičnim kristalima, koji obrazuju snopčaste agregate. Po obodu zrna ove sulfosoli, redovno se javljaju izdvajanje samorodnog Bi, različitih veličina. Po sjaju je bliska Galenitu a u vazduhu pokazuje vrlo slabu birefleksiju od bele do bledo sive boje. Anizotropije je intenzivna bez bojenih efekata. Količina odbijene svetlosti je mjerena u vazduhu na mikroskopu (VIKERS, M-74) uz upotrebu interferpcionog filtera (SHOTT, 200 mm) i SiC standarda (LEITZ, No.514). Rezultati merenja prikazani su na priloženoj slici, a odgovaraju Hijerovskitu^{4,5}.

Preliminarna i nepotpuna hemijska ispitivanja ove sulfosoli ukazuju da se radi o Pb-Bi članu sa približnim odnosom Pb/Bi=2.8 i malim sadržajem Fe i Ag. Preliminarna strukturalna formula bi bila:

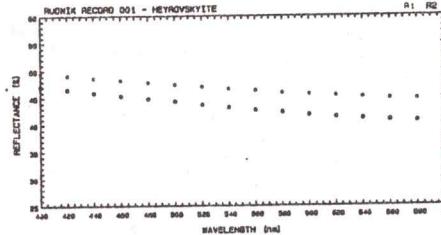


sto odgovara strukturalnoj formuli Hijerovskita i Asamalmita⁴ ($\text{Pb}_5\text{Bi}_2\text{S}_9$).

Rendgenska difrakcionala ispitivanja (PHILIPS, PW-1710) učinjena su na maloj količini monomineralnog praha pomenute sulfosoli koja je pažljivo izdvojena pod binokularnom lupom. Difraktogram praha pokazuje

glavne karakteristike Pb-Bi sulfosoli iz strukturne grupe Lilljanita, ali pažljivo upoređivanje sa izračunatim difraktogramima, ukazuje na sličnost sa Hijerovskitom^{5,6}. Pokušaj indiciranja pomoći programa LSUCRIPC na rombičnu elementarnu celiju Hijerovskita je bio negativan, jer je veći broj izmerenih refleksija na malim uglovima 2θ bio izbačen prilikom utačnjavanja. Shodno tome, testirali smo izmerene vrednosti pomoći programa TREOR i VISER u višim simetrijama, što takođe nije dalo zadovoljavajuće rezultate. Međutim, testiranje u monokliničnoj simetriji dalo je izbor celije sa sledećim vrednostima: $a_0 = 14.279(12)$ Å, $b_0 = 31.243(061)$ Å, $c_0 = 4.2882(3)$ Å, $\beta_0 = 100.65(2)^{(o)}$, $V_0 = 1880(5)$ Å³, sa mogućnošću indiciranja svih merenih Bragg-ovih maksimuma.

Na bazi izloženih rezultata smatramo da je ispitivana sulfoso neki od varijeteta Hijerovskita što će definitivno potvrditi dalja ispitivanja.



LITERATURA:

1. S.Janković, N.Jb.Min.Abh., 94,506 (1960)
2. S.Rakic, N.Jb.Miner.Abh., 94,584 (1960)
3. S.Rakic, Vesnik,Geol. zavoda,knj.XVI, 243 (1958), Beograd
4. T.N.Cvileva i dr., Spravočnik, "NEDRA", Moskva, 1988.
5. J.Klominsky et all., Mineral Deposita, 6,133 (1971)
6. L.Chang, D.Wu and C.Knowles, Economic Geology, 83, 405 (1988)

HEYROVSKYITE FROM THE Pb-Zn ORE DEPOSIT RUDNIK, Mt.RUDNIK

R.Dimitrijević¹, S.Radosavljević² and Lj.Cvetković¹

¹Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, 11000 Beograd

²ITNMS, Franše D'Eperaea 86, 11000 Beograd

Chemical, optical and X-ray investigations confirmed the first occurrence of sulphosalt mineral from the Heyrovskyite group in Serbia.

МИНЕРАЛОШКЕ И КРИСТАЛОГРАФСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЕПИДОТА И СКАПОЛИТА ИЗ ЛОКАЛНОСТИ МЕКА ПРЕСЕДЛА НА КОПАОНИКУ

П. И. Танчић¹ и Р. Ж. Димитријевић²

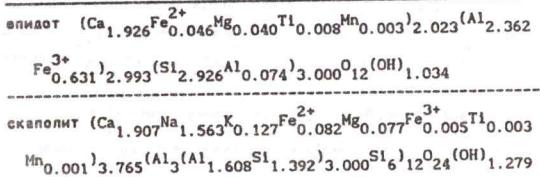
¹Геодинститут Равнињска 12, 11000 Београд, Југославија

²Рударско-Геолошки факултет, Ђушиница 7, 11000 Београд, Југославија

Контактно-метаморфне стена и појава на подручју Србије¹ су бројне. Детаљнија минералошко-крсталографска испитивања појединачних минерала из ових налазишта су ретка. Ова констатација важи и за бројне контактно-метаморфне појаве на Коловарнику², а међу њима и локалитет Мека Преседла³ који се налази на централном делу источног обода Коповничког гранодiorитског плутона. Интензивне промене настала у додиру плутонија и крачачких стена углавном су отворене и доступне у могуће се пратити по правцу NE-SW око 200м, при чему се запажа зоналност⁴. Од контактних силикатних констатованы су скаполит, гранат, диопсид, тремолит, воластонит, епидот, аксинит⁴ и други минерали. Нашу пажњу привукли су скаполит и епидот које смо прикупили у гранатитској⁴ зони, а у циљу што боле карактеризације. Оба минерала представљају изоморфне низове са различитим односом појединачних компоненти које одређују њихов састав. Поменути однос одражава се на раздјелтим хемијских, оптичких, ИЦ и ренгенских испитивања који су међусобно корелативни. Објављена су каснији хемијске испитивања, затим истраживања у инфра-црвеном делу спектра (PERKIN-ELMER, модел 983) као и ренгенска испитивања праха (РИТГРС РУ-1710).

Разлутати изврчунатих структурних формула из хемијских анализа приказани су у табели број 1., а у табели број 2. дато су димензије једниничних ћелија испитиваних минерала. У табели број 3. приказани су процентуални садржини ферн компоненте епидота и мејонитске компоненте скаполита, одређени различитим методама. На основу изложеных резултата испитивани контекти-тамарорфи силикати могу се прецизније одредити као епидот и мизозит (скаполит).

Табела 1. Израчунате структурне формуле



Табела 2. Димензије јединичних ћелија

минерал	a_0°	b_0°	c_0°	β_0°	$V_0 \text{ (A}^3\text{)}$
апидот	8.934(2)	5.6278(5)	10.158(3)	115.437(9)	459.1(2)
скаполит	12.096(2)	12.096(2)	7.5807(7)	/	1109.2(3)

Табела 3. Резултати упоредних испитивања

	метода	х. ан.	ИЦ сп.	5,6	Rö ан.	7,8	ср. вр.
минерал							
% фери-к. у эпидоту		21.1		22.9		22.6	22.2
% Ме-к. у скаполиту		55.1		55.2		55.3	55.2

ЛИТЕРАТУРА

- Група аутора, Геологија Србије, Метаморфизам, Рударско-Геолошки факултет, Београд, 1977.
 - С. Урошевић, Глас Српске Краљевске Академије LXXV, Београд, 1908.
 - М. Радукић, Металични минерали и руде контектно-метаморфног ореола калапоничког гранитонда. Докторска дисертација, Београд, 1965.
 - В. Књажевић-Ђорђевић и П. Ђорђевић, Источни контектни појас Калапоника. Петрохемијска студија контектно метаморфних стена између Дубока и Вучака, I део, Београд, 1973.
 - J. Wehrenberg, Am. Min., 56, 1639, (1971).
 - K. Langer & M. Raith, Am. Min., 59, 1249, (1974).
 - G. Myer, Am. J. Science, 263, 78, (1965).
 - B. Burley, E. Freeman & D. Shaw, Can. Min., 6, 670, (1961).

MINERALOGICAL AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF EPIDOTE AND SCAPOLITE FROM MEKA PRESEDLA, MT. KOPAONIK

B. I. Tandjic¹ & B. Z. Dimitrijevic²

¹Geoinstitute, Beoviska 12, 11000 Belgrade, Yugoslavia

²Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, 11000 Belgrade

Epidote and Scapolite minerals from temperature metamorphosed rocks at Meka Presedja locality, Mt. Kopaonik were investigated by chemical, infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction methods. Mutually corelated results of these investigations were compared and percent of Feri component for Epidote (22.2%) and Melonite component for Scapolite (55.2%) were determined.

SERPENTINSKI MINERAL IZ OKOLINE KAČANIKA (SRBIJA)

Mihovil Logar

Rudarsko-Geološki fakultet, Beograd

Ranka Milinković

Univerzitetska laboratorijska za elektronsku mikroskopiju, Beograd

Predrag Jovanidić

Vojno-tehnički institut, Zarkovo

Serpentinski mineral iz okoline Kačanika (Srbija) spada u vrstu koja, do sada, nije nadena na teritoriji Jugoslavije. Na rendgenskom difraktogramu praha, uočljiv je vedi broj slabih refleksija, koje ukazuju na višeslojnu strukturu.

Monoklinična simetrija koja sledi iz bregovih uglova 201 refleksija, onemogućava svrstavanje ove strukture kako među cilindrične (Wicks & Whittaker, 1975) tako i Belijeve (Bailey, 1988) politipove ravnih slojeva. Dimenzije elementarne celije izračunate na bazi strukture $2M_{cl}$ su: $a_0=5.320(2)$, $b_0=9.217(2)$, $c_0=14.639(4)$, $\beta=93.379(7)$ i $V=716.5(3) \text{ \AA}^3$.

Ekstra-refleksije nadene na prvoj slojnoj liniji oscilacione rendgenske fotografije, daju osnova zaključku da mineral spada u grupu poligonalnih serpentina.

Morfološki nalazi primenom transmisionog (TEM) i skanirajućeg (SEM) elektronskog mikroskopa, potvrđuju da je reč o ljušpastim kristalima koji izgraduju cevaste aggregate izrazito helikoidne grade.

SERPENTINE MINERAL FROM KAČANIK (SERBIA, YUGOSLAVIA)

Mihovil Logar

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

Ranka Milinković

Univerzitetska laboratorijska za elektronsku mikroskopiju, Beograd

Predrag Jovanidić

VTI, Zarkovo

The serpentine mineral from Kačanik (Serbia) is of the kind that is not found until now on the territory of Yugoslavia. X-ray powder diffraction pattern show an extensive number of weak reflections, indicated a multi-layer structure. Monoclinic symmetry, derived from the Brag's angles of 201 reflections, make this structure neither compatible with cylindrical (Wicks & Whittaker, 1975) nor flat - layer (Bailey, 1988) polytypes. The unit-cell dimensions, based on $2M_{cl}$ structure are: $a_0=5.320(2)$, $b_0=9.217(2)$, $c_0=14.639(4)$, $\beta=93.379(7)$ and $V=716.5(3) \text{ \AA}^3$.

By using X-ray oscillation photograph method, extra-reflections on the first layer-lines was found, suggested the polygonal structure.

SEM and TEM investigation confirmed the opinion mentioned above. Observed flake - like crystals, build tubular aggregates with conspicuously helical shape.

STRUCTURA PIROHLORE FAZE NASTALE U SISTEMU
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2 \cdot 0.15\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.5\text{NiO}$

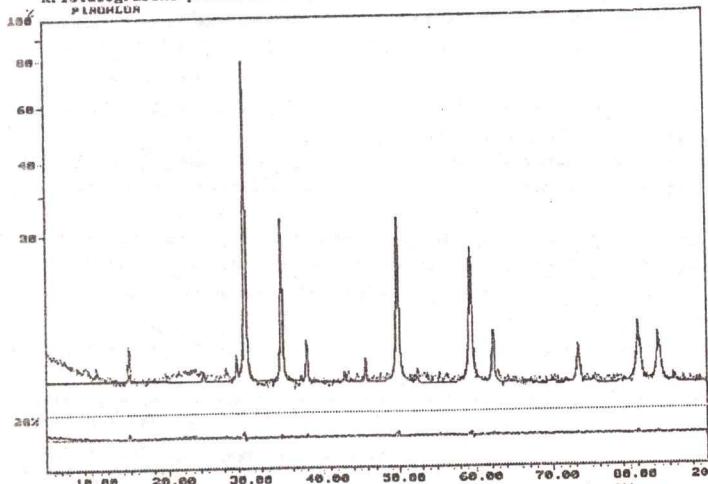
D. Poleti^{*} and L.J. Karanović^{**}

^{*}Katedra za opštu i neorgansku hemiju, Tehnološko-metalurški fakultet,
 P.O. Box 494, 11001 Beograd, Jugoslavija

^{**}Katedra za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Dušina 7,
 11000 Beograd, Jugoslavija

Pirohlorna faza u sistemu $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2 \cdot 0.15\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.5\text{NiO}$ dobijena je na temperaturi 950°C . Ako se prepostavi da sastav pirohlorne faze odgovara sastavu početne mešavine (t.j. da nije bilo isparavanja, da nije ostalo neizreagovanog i neiskristalisanog materijala), i uzmu u obzir moguće redoks reakcije, veličina jonskih radijusa i težnja prisutnih iona da zauzmu oktaedarski položaj, najverovatnija formula sintetizovane pirohlorne faze je: $\langle \text{Bi}^{III}_{1.14} \text{Co}^{II}_{0.26} \text{Mn}^{II}_{0.29} \rangle [\text{Sb}^{V}_{1.14} \text{Cr}^{III}_{0.57} \text{Ni}^{II}_{0.29}]_{6}^{10} \text{O}'_{0.25}$, gde $\langle \rangle$ označava položaj u centru deformisane kocke (koordinacioni broj 8), a $[]$ označava oktaedarski položaj.

Za rešavanje strukture pirohloru Ritveldovom metodom koristen je program DBWS-9006PC pisani za IBM-AT kompatibilne personalne računare. Kristalografski podaci su u Tabeli 1.



Slika 1. Izmereni (tačke), izračunati (puna linija) podaci i njihova razlika (donja kriva).

STRUCTURE OF A PYROCHLOR PHASE FORMED IN THE
 SYSTEM $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2 \cdot 0.15\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.5\text{NiO}$

D. Poleti^{*} and L.J. Karanović^{**}

^{*}Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, P.O. Box 494, 11001 Belgrade, Yugoslavia

^{**}Crystallographic Laboratory, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Džusina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

In the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{MnO}_2 \cdot 0.15\text{Co}_3\text{O}_4 \cdot 0.5\text{NiO}$ a pure pyrochlore phase (Py) with $a=10.339(5)$ Å was formed at 950°C .

Assuming that the composition of Py phase corresponds to the composition of initial mixture (i.e., if there is no loss of material by volatilization, no unreacted material and no material remaining amorphous) and taking into account possible redox processes, ionic radii and octahedral site preferences of present ions, the most probable formula for Py phase can be written as: $\langle \text{Bi}^{III}_{1.14} \text{Co}^{II}_{0.26} \text{Mn}^{II}_{0.29} \rangle \cdot [\text{Sb}^{V}_{1.14} \text{Cr}^{III}_{0.57} \text{Ni}^{II}_{0.29}]_{6}^{10} \text{O}'_{0.25}$.

$\cdot [\text{Sb}^{V}_{1.14} \text{Cr}^{III}_{0.57} \text{Ni}^{II}_{0.29}]_{6}^{10} \text{O}'_{0.25}$, where $\langle \rangle$ denotes distorted cubic sites (coordination number 8) and $[]$ denotes octahedral sites.

The structure of Py has been refined using program DBWS-9006PC for Rietveld analysis on an IBM-AT compatible PC. Preliminary x-ray powder diffraction data and the crystal data are in Table 1.

Table 1. Crystallographic data for pyrochlore,
 $\langle \text{Bi}^{III}_{1.14} \text{Co}^{II}_{0.26} \text{Mn}^{II}_{0.29} \rangle \cdot [\text{Sb}^{V}_{1.14} \text{Cr}^{III}_{0.57} \text{Ni}^{II}_{0.29}]_{6}^{10} \text{O}'_{0.25}$

Diffractionometer	PW1710
X-ray tube	Cu LFF 40kV 30mA
Wavelength (Å)	1.5405, 1.5443
Profile range ($^{o}2\theta$)	4-90
Step width ($^{o}2\theta$)	0.02
Step time (s)	0.5
Peak range (number of FWHM)	12.0
Number of observations	4300
Space group	Fd3m
a (Å)	10.339(5)
V (Å 3), Z	1105.2(8), 8
M_r	554.82
D_x (g/cm 3)	6.668
μ (cm $^{-1}$)	1367
F(000)	1910
R_{exp} (=100 · [(N-P)/ $\sum w_{1lo}^2$] $^{1/2}$)	24.19
R_p (=100 · $\sum I_{1lo} - I_{1c} / \sum I_{1c} $)	21.48
R_{wp} (=100 · [$\sum w_{1lo} (y_{1lo} - y_{1c})^2 / \sum w_{1lo} y_{1lo}^2$] $^{1/2}$)	30.59
R_B (=100 · $\sum I_{1o} - I_{1c} / \sum I_{1c} $)	5.62
R_F (=100 · $\sum F_{1o} - F_{1c} / \sum F_{1o}$)	7.03

РАСПОДЕЛА ЈОНА РЕТКИХ ЗЕМАЛА У ПОЛУМАГНЕТИЧНИМ
ПОПУПРОВОДНИЦИМА $\text{R}_{x} \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ ТИПА $\text{C}-\text{M}_2\text{O}_3$

М. Митрић, Б. Антић, В. Кусигерски, В. Спасојевић, С. Зец*,
Д. Родић и М. Л. Напијало

Институт Винча, Лабораторија за физику чврстог стакла, п.п.
522, 11001 Београд, Југославија, Лабораторија за материјале
Физички факултет, Београд

У нешавним сесквиоксидима $\text{R}_{x} \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ типа $\text{C}-\text{M}_2\text{O}_3$, просторна
група Ia3, октаедарски координисани катјони заузимају 24d и
8b позиције. Структура је изграђена од два слоја: у једном
се налазе октаедри око 24d и 8b места, а у другом искључиво
октаедри око 24d места. Заједничке и најкраће O-O везе
припадају суседним октаедрима 24d-8b, односно 24d-24d. Gd³⁺
јон за $x \leq 0.41$ попушта искључиво 24d место, док за $x > 0.41$
преферентно попушта 24d место. Dy³⁺ јон је, за $x > 0.20$,
случајно распоређен и у 24d и у 8b положају. Закључује се да
расподела катјона зависи од разлике јонских радијуса ретке
земле и итријума, па у $\text{Ho}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ треба очекивати случајну, а
у $\text{Nd}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$, $\text{Sm}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$, $\text{Eu}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ и $\text{Lu}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$, преферентну
расподелу јона ретке земле. У $\text{Gd}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ паранагнетна
температура θ је линеарна функција концентрације за $x \leq 0.41$,
а до остваривања од линеарности долази на виши
концентрацијама. На налини концентрацијама θ зависи искључиво
од 24d-24d суперизменске интеракције, а због нелинеарног
попуштања кристалографских места и појаве додатне
суперизменске интеракције 24d-8b долази до нелинеарности
 $\theta(x)$ за $x > 0.41$. Мерења магнетне сусцептивности $\text{Gd}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$
 $x=0.02, 0.06, 0.10$, оногутила су додатни увији у расподелу
катјона у 24d положајима. Извешерана сусцептивност упоређена
је са вредностима израчунатим помоћу модела изолованих
клastera. У моделу су поред случајне предпостављене још и
геометријска и модификована расподела магнетних јона. Коли
геометријске расподеле експериментално одређена
концентрација синглета узета је за параметар вероватноће. У
модификованој расподели концентрације клastera се третирају
као фитијујући параметри. Случајна расподела не показује
задовољавајуће слагање са експерименталним резултатима,
изузев за најнижу концентрацију $x=0.02$. Слагање са
експериментом боље је за геометријску, а још боље за
модификовану расподелу. На тај начин је добијено да је
концентрација синглета ника, а концентрација дублета и
триплета виша од вредности коју даје случајна расподела.
Закључује се да долази до клasterизације магнетних јона у
24d месту.

THE DISTRIBUTION OF THE RARE EARTH IONS IN THE SEMIMAGNETIC
SEMICONDUTORS $\text{Re}_{x} \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ OF THE $\text{C}-\text{M}_2\text{O}_3$ TYPE

M.Mitrić, B.Antić, V.Kusigerski, V.Spasojević, S.Zec*,
D.Rodić i M.L.Napijalo

Institut Vinca, Laboratory of Solid State Physics, P.O.
522, 11001 Beograd, Yugoslavia, Laboratory of Materials
Science, Physics faculty, Beograd

In the mixed sesquioxides $\text{Re}_{x} \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$, type $\text{C}-\text{M}_2\text{O}_3$, space
group Ia3, the octahedrally coordinated cations occupy 24d
and 8b positions. The structure is built of two layers: the
first consisting of octahedra around 24d and 8b positions
and the second one consisting exclusively of octahedra
around 24d position. The common and the shortest bonds O-O
belong to the neighbouring octahedra 24d-24d and 24d-8b. The
Gd³⁺ ion for $x \leq 0.41$ fills exclusively and for $x > 0.41$
preferentially 24d position. The Dy³⁺ ion, for $x > 0.20$, is
randomly distributed in 24d and 8b positions. It was
concluded that cation distribution depends on the difference
of ionic radii between rare earth and yttrium. Hence, the
random distribution of rare earth ion in $\text{Ho}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ and
preferential site distribution in $\text{Nd}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$, $\text{Sm}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$,
 $\text{Eu}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ and $\text{Lu}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ can be expected. The paramagnetic
temperature θ in $\text{Gd}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ depends linearly on concentration
for $x \leq 0.41$, the deviation from the linearity is pronounced
at higher concentrations. At low concentrations $\theta(x)$ depends
exclusively on 24d-24d superexchange interaction. The
nonlinear filling of Wyckoff's positions and the appearance
of the additional superexchange interaction 24d-8b causes
nonlinearity of the $\theta(x)$ for $x > 0.41$. The magnetic
susceptibility measurements of $\text{Gd}_x \text{Y}_{z-x} \text{O}_3$ $x=0.02, 0.06, 0.10$,
allows further insight in the cationic 24d-site
distribution. The experimental susceptibility has been
compared with the calculated values obtained by the isolated
cluster model. The model calculation was carried out
assuming random, geometric and modified distributions of the
magnetic cations. The experimentally determined
concentration of the single ions was taken as the
probability parameter in the geometric distribution. In the
modified distribution probabilities of the clusters'
formations were taken as the fitting parameters. If the
random distribution is assumed a satisfactory agreement with
the experimental data was obtained only for the lowest
concentration $x=0.02$. The geometric distribution gives
better agreement with the experiment and further improvement
was achieved by the use of the modified distribution. As a
result, a decrease of the singles and an increase of pairs
and triples formations in the comparison with the random
distribution was obtained. In conclusion, the clusterization
of the magnetic ions in 24d position was found.

IZRACUNAVANJE FAZNOG DIJAGRAMA VOSOKO-TEMPERATURSKOG
SUPERPROVODNOG MATERIJALA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\Delta c}$ METODOM VARIJACIJE
KLASTERA

Vladimir M. Matic

Institut za nuklearne nauke "Vinca", Laboratorija za
Teorijsku Fiziku, P.O.Box, 522, 11001 Beograd, Srbija,
Jugoslavia

Kriticna temperatura superprovodnog prelaza, T_c , visoko-temperaturskog superprovodnika $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\Delta c}$ ne zavisi samo od kolicine kiseonika vec i od rasporeda kiseonikovih atoma u bazalnim ravnim elementarnim celijama. Proces uredjivanja kiseonikovih atoma u bazalnim ravnim je opisan pomocu dvodimenzionalnog Izingovog modela sa jednom interakcijom izmedju prvih suseda i dve interakcije izmedju drugih suseda (ASYNNNI model). Ravnotezno stanje sistema, za fikano μ (heminski potencijal) i T (apsolutna temperatura) je recunato pomocu modifikovanog modela klasternih polja koji predstavlja varijantu metoda varijacije klastera. Utvrđeno je postojanje tri strukturne faze u faznom dijagramu: Tetragonalna - u kojoj su sve rasporezive kiseonice pozicije jednako naseljene kiseonikovim atomima, i dve vrste ortorombičnih faza (OI i OII) koje su karakterisane veoma dugackim $\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ lancima, na niskim temperaturama. OII struktura je stabilna za $c=0.25$, OI struktura je stabilna za $c=0.50$ dok tetragonalna faza dominira na visokim temperaturama. Mi smo izracunali prosecan broj kiseonikovih atoma u $\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ lancima kao funkciju koncentracije kiseonika c , na raznim konstantnim temperaturama, i pokazali smo da duzine lanaca teze beskonacnosti kada $T \rightarrow 0$. Na osnovu ovog rezultata moze se zaključiti da platoi na 58K i 90K, faznog dijagrama mogu zavisnosti kriticne temperature T_c od koncentracije c , mogu biti dovedeni u vezu sa dvema ortorombičnim fazama, OII i OI , respektivno.

CALCULATION OF THE PHASE DIAGRAM OF THE HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING MATERIAL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\Delta c}$ BY USE OF THE CLUSTER VARIATION METHOD

Vladimir M. Matic

Institute for Nuclear Sciences "Vinca", Laboratory for Theoretical Physics, P.O.Box 522, 11001 Belgrade, Serbia, Yugoslavia

The superconducting transition temperature T_c of the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\Delta c}$ depends not only on the oxygen content c but also on the arrangement of oxygen atoms in the basal planes of the elementary cell. The oxygen ordering in the basal planes is described in terms of the two dimensional Ising model with the nearest neighbor and two types of next nearest neighbor interactions (the ASYNNNI model). The equilibrium state of the system, for fixed μ (chemical potential) and T (absolute temperature) is calculated by means of the Modified Cluster Field Model being a variant of the Cluster Variation Method. It is found that three structural phases appears in the phase diagram: Tetragonal - in which all oxygen sites in the basal plane are equally populated with oxygen atoms and two types of orthorombic phases (OI and OII) which are characterized by very long $\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ chains at low temperatures. The OII structure is stable for $c=0.25$, the OI structure is stable for $c=0.50$ while the Tetragonal phase is dominant at high temperatures. We calculated the average number of oxygen atoms in $\text{O}(1)-\text{Cu}(1)-\text{O}(1)$ chains as a function of oxygen content c at different constant temperatures and we have shown that the chain lengths tend to infinity as $T \rightarrow 0$. From the form of the phase diagram it follows that 58K and 90K plateaus of T_c versus c dependence can be relied to two orthorombic phases, namely OII and OI .

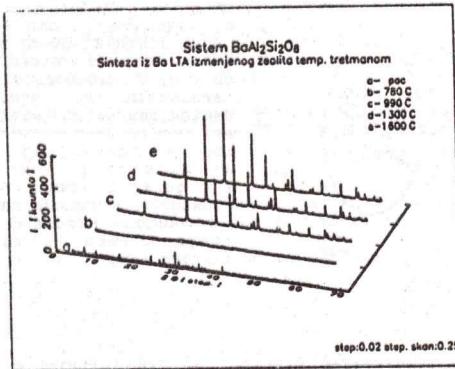
SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ DIFILLOALUMOSILKATA

¹A.Kremenović, ¹R.Dimitrijević i ²V.Dondur

¹Rudarsko-Geološki fakultet, Dušina 7, 11000 Beograd

²Fakultet za Fizičku-Hemiju, Univerzitet u Beogradu p.p.137, 11001 Beograd

Publikovani rezultati¹⁻⁴ o faznim transformacijama zeolita na temperaturama iznad 700°C promovisali su ovu grupu neorganskih jedinjenja u perspektivne prekursore za sintezu novih alumosilikatnih materijala. U toj nameri izvršeno je ispitivanje M-LTA (M = Ca, Sr, Ba) zeolita⁵ u temperaturnom intervalu 700 - 1600°C. Kod svih tri ispitivana prekursora utvrđena je nanostrukturisana faza između 700-900°C. U daljem toku kalcinacije na 1000°C, polazni prekursori rekristalisu u strukturnu grupu difilalojumosilikata⁶ sastava $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. U ovom radu ispitivana je $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ faza sintetizovana na 990°C, a stabilnost je proveravana do 1600°C (vidi sliku).



Zbog heksagonalne simetrije⁷ kao i polimorfizma sa celzijanom⁸ u $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ sistemu, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ se još naziva heksacelzijan a prirodni analog je mineral kumarit. Dimenzijske jedinične delije faze sintetizovane

na 990°C, ih su sledede: $a_0 = 5.2999(4)\text{\AA}$, $c_0 = 15.5843(5)\text{\AA}$, $V_0 = 379.16 \text{\AA}^3$. Kristalna struktura rešavana je iz podataka dobijenih difrakcijom Röntgena na prahu (PHILIPS PW-1710) metodom Rietveld-a. Za ulazne podatke koristili smo publikovane rezultate⁹. Dobijeni faktori slaganja i finalna Rietveld-ova slika potvrđili su geometrijsku ispravnost publikovane strukture⁷. Međutim, izračunata tetraedarska rastojanja i uglovi nisu u skladu sa poznatim. Shodno Loewenstein-ovom pravilu prema kome Si i Al kationi pri odnosu 1:1 moraju u strukturi biti uređeni, započeli smo rad u prostornoj grupi koja to omogućava.

REFERENCE:

- 1.V.Dondur i R.Dimitrijević, J.Solid State Chem.,63,46 (1986)
- 2.R.Dimitrijević,V.Dondur i N.Petranović J.Sol.State Chem.,95,335 (1991)
- 3.P.Norby,Zeolites,10,193 (1990)
- 4.J.M.Newman,J.Phys.Chem.,92,445 (1988)
- 5.A.Kremenović,Diplomski rad (1992),Rud.-Geo. fakultet, Beograd
- 6.Fridrich Liebny,"Structural Chemistry of Silicates" (1988), Berlin
- 7.Y.Takéyachi i dr.,Mineral J.(Sapporo),2,311-332 (1958)
- 8.H.Lin i W.Foster,The Amer.Min.,53,134-144 (1968)
- 9.Y.Takéyachi i G.Donnay,Acta Cryst.,12,465 (1959)

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ DIPHYLLOALUMOSILICATE

A.Kremenović¹, R.Dimitrijević¹ and V.Dondur²

¹Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, 11000 Beograd

²Faculty of Physical-Chemistry, P.O. Box 137, 11000 Beograd

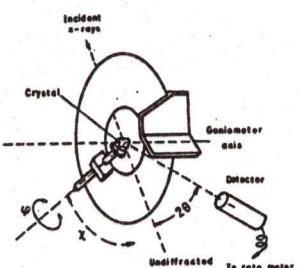
Recently published articles¹⁻⁴ promoted zeolites as a perspective precursors for a synthesis of new aluminosilicates. In this paper the high temperature⁵ transition of M-LTA (M = Ca, Sr, Ba) zeolites were investigated. After calcination at 1000°C all three species proceeded in $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ diphyllalojumosilikata⁶ structure type. The crystal structure of hexagonal $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phase (also called hexacelsian) were investigated by the Rietveld method. Structure determination of framework ordered T catiions of $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phase, according to Loewenstein rule, is in progress.

АДАПТЕР ЗА ОРИЈЕНТАЦИЈУ МОНОКРИСТАЛА
ДИФРАКТОМЕТРОМ ЗА ПРАХ

С. Ђурић¹⁾
П. М. Николић²⁾
Ђ. Шарац³⁾

¹⁾ Рударско-геолошки факултет, 11000 Београд, Ђушине 7
²⁾ Здруженја лабораторија за савремене материјале САНУ

Приликом одређивања електричних, оптичких и других особина код кристалинских ингота, с обзиром на анизотропију, нужно је познавати оријентацију кристала. Оријентисају се врши рендгенским гониометром за монокристале, са којима већина лабораторија не располаже. Најчешћи рендгенски уређај по лабораторијама је гониометар за прах и то вертикалног типа. Због тога смо се одлучили да конструишумо адаптер на коме би смо могли да оријентишемо мање комаде кристала, довољно велике за оптичка и електрична испитивања, а који би по потреби могао да стане у простор предвиђен за препарат праха у вертикалном гониометру типа Norelco - Philips. Ипак, с обзиром на захтев да се бар један круг (φ) покреће електричним путем, овај простор је мора да буде повећан. Повећање простора није било проблем, а свело се на прављење новог хименог штитника зрачења и прстена на који се овај намиче, па је пречник отвора коначно износин 70 мм. У овакав отвор смо сместили читав адаптер заједно са електромотором за покретање круга φ преко два нормална зупчаника и једног пужастог преноса. На слици је приказана скција адаптера. Покретање мотора постиже се импулсним из посебног генератора, чији поларитет и размак могу да се мењају, а тиме и смер и брзина обртања. Овај генератор импулса смо такође направили. Приликом тражења одредјене равни бројач се поставља на одговарајући угло 2θ , круг \times ручно, а φ окреће импулсним до избијања на рејтметру.



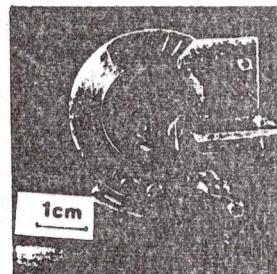
Слика 1.

ADAPTOR FOR SINGLE CRYSTAL ORIENTATION USING A POWDER DIFFRACTOMETER

S. Djurić, P. M. Nikolić and Dj. Šarac

Joint Laboratory for advanced Materials of SASA
(Serbian Academy of Sciences and Arts)

A knowledge of single crystal orientation is necessary when electrical, optical and the other properties of single crystal ingots are measured. This orientation can be determined with a single crystal x-ray goniometer, texture goniometer, or Eulerian cradles manufactured commercially. The problem is that there are few laboratories which have these rather expensive instruments. The most common x-ray system in laboratories is the vertical type of powder goniometer. So, it was decided to design and make an adaptor (schematic shown in fig. 1.) which could be used for the orientation of a single crystal large enough for electrical and optical measurements but which could still be put in the small space available for powder samples in a goniometer of the Norelco - Philips type. The principle of finding a desired plane was based on the natural face, or cleavage plane, although this is not always necessary. When one wants to find a specific plane, the detector of the diffractometer should be set to the corresponding angle 2θ for that plane, then part of the adaptor should be set manually to the calculated angle χ . The circle φ was moved using a d.c. electrical motor, that is supplied by a pulse generator, fast or slowly in both directions, until the necessary response of the ratemeter is obtained. The accuracy of this orientation is satisfactory for optical, electrical and magnetic examinations of a single crystal with known Miller indices. For this purposes, this adapter can substitute for an expensive single crystal goniometer, which has a much better accuracy. However, this is usually not required, for measurements of the physical properties of single crystals. The view of designed adaptor is shown in fig. 2. Moreover, this adapter can be used in almost all research laboratories which have an X-ray powder diffractometer. One deficiency of the adapter is that it is not possible to read the angle φ . Nevertheless, that angle can be obtained approximately by timing. If the window at the shield is made of lead glass of the rotation of the angle φ may be observed.



Слика 2. Fig. 2.

TERMIČKA KONCENTRACIJA DTA POMAŽE KRISTALOHEMIJI

PROCEDURE OF THERMAL CONCENTRATION DTA HELPS CRYSTALLOCHEMISTRY

D. Stojanović

Institut za vatrostalne materijale
"Magnohrom", 36000 Kraljevo

IZVOD

Prvo, postupak predviđa normalno snimanje u aparatu za DTA, a zatim delimično žaren mineral, obično iznad nekog termičkog efekta (200, 300 ili 500°C). Ovim se postiže pojačavanje termičkih efekata u području viših temperatura, otkrivanje novih ili "skrivenih" termičkih efekata, razdvajanje endo-egzo efekata. Takođe se podstiču nove prestatve o kristalo-hemiji minerala i širi delatnost strukturne analize.

U pogledu sadržaja vode minerali se uglavnom svrstavaju:

I - kristalohidrati	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- gips,
II - hidroksidi-hidrati	$\text{CaB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- goverit,
III - hidroksidi	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$	- haulit, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - kaolinit.

Kod prve grupe mogu se zagrevanjem pratiti novi, niži kristalohidrati. Od hidroksidi-hidrata mogu se dehidratacijom dobiti hidroksidi, kao:

Noblejitet $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je predefinisan u $\text{CaB}_6\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i dehidratacijom preko 300°C nastaje $\text{CaB}_6\text{O}_6(\text{OH})_4$. Dalje se ponaša kao minerali treće grupe.

Hidroksidi su najinteresantniji. Posle dehidrosilacije nastaje meta-faza (rendgenski amorfno stanje), a preko jakog egzoterma prekristalizacija u nove minerale (od kaolinita - mulit, od serpentina - enstatit i forsterit).

Postupkom termičke koncentracije kod treće grupe otkriva se i postojanje obično jakog endoterna ispred samog egzoterma:

- kod kaolinita endoterm na 960°C, ispred egzoterma na 980°C,
- kod nekih serpentinskih minerala pojavljuju se endotermi-dubleti (slično pojavi dubleta kod brindleyita, - Z. Maksimović, Am. Min., 63, 484-489, 1978).

Saznanja postignuta korišćenjem ovakvog postupka u DTA metodi mogu pomoći pri ispitivanju prirodno promjenjenih materijala pod uticajem kontaktnog metamorfizma i pri ispitivanju industrijskih polupečenih proizvoda.

D. Stojanović

Refractories Institute
MAGNOHROM, 36000 Kraljevo

ABSTRACT

First, the procedure foresees normal examination of mineral in DTA apparatus, and then examination of partly ignited mineral, usually above some thermal effect (200, 300 or 500°C). Thus increasement of thermal is achieved in the range of higher temperatures, discovery of new or "hidden" thermal effects, separation endo-egzo effects. New features of crystallochemistry of minerals are also suggested and activity of structural analysis sperad over.

Concerning water content, minerals are mainly grouped into:

I - Crystallohydrates	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- gypsum,
II - Hydroxide-hydrates	$\text{CaB}_6\text{O}_7(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- gowerite,
III - Hydroxides	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$	- howlite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - kaolinite.

In the first group, new, lower crystallohydrates can be followed by heating. From hydroxide-hydrates, hydroxides can be obtained be dehydrating, e.g.:

Nobleite $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is predefined into $\text{CaB}_6\text{O}_6(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and by dehydration over 300°C $\text{CaB}_6\text{O}_6(\text{OH})_4$ is created. Furher behaviour is as with third group.

Hydroxides are the most interesting. After dehydroxilation meta-phase is formed (amorphous by X-ray), and over strong exotherm - precrystallization into new minerals (mulite from kaolinite, enstatite and forsterite from serpentine).

By thermal concentration in third group existence of usually strong endotherm in front of strong exotherm itself is reveiled:

- with kaolinite endotherm on 960°C in front of exotherm on 980°C,
- with some serpentine minerals, endotherms-dublets (similar to occurence of doublets in brindleyite, -Z. Maksimović, Am. Min., 63, 484-489, 1978).

Knowledge obtained by using this procedure in DTA method can be useful in investigating naturally changed minerals by influence of contact metamorphism and in investigating industrial half-fired products.

CINKENIT IZ POLIMETALIČNOG LEŽIŠTA RUJEVAC - ZAPADNA SRBIJA

P.Zarić¹, S.Radosavljević², Lj.Cvetković¹ i R.Dimitrijević¹

¹Rudarsko-Geološki fakultet, Dušina 7, 11000 Beograd

²ITNMS, Franše D'Epere 86, 11001 Beograd, Jugoslavija

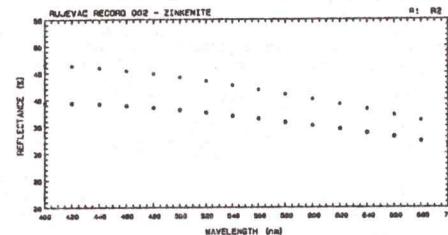
U Srbiji je poznato nekoliko većih kompleksnih hidrotermalnih Sb-Pb/Zn-As rudnih ležišta¹. Među njima po pojavljivanju minerala iz strukturne grupe sulfosoli najinteresantnije je Pb-Zn-Sb-As ležiste Rujevac u blizini Zajače u Zapadnoj Srbiji, koje je deo Podrinjskog metalogenetskog rejonata. U samom ležisu prisutna je veoma kompleksna mineralna parageniza sa glavnom karakteristikom pojavljivanja Pb-Sb(As) sulfosoli^{2,3} a utvrđen je i samorodni⁴ As.

Nedavno prilikom makroskopskog pregledanja uzorka iz rudnog tela III rudnika Rujevac, zapazili smo monomineralne mase površine do 1 cm² neidentifikovane sulfosoli za koju smo naknadno rendgenskom analizom utvrdili da predstavlja Cinkenit. Uvidom u literaturu^{2,3} saznali smo da je pomenuti mineral u Rujevcu već identifikovan ali da kompletne merenja na jednom istom uzorku izostaju. Ti razlozi podstakli su nas da Cinkenit ispitamo raspoloživim mineralosko-kristalografskim metodama što je značajno sa aspekta regionalnog rasprostranjenja a istovremeno je i doprinos poznavanju minerala Srbije.

U mikroskopskim preparatima Cinkenit iz Rujevca pokazuje slabu birefleksiju od sivo-bele do sivo-zelene boje i jasnu anizotropiju bez bojenih efekata. Merenje tvrdine Cinkenita mikroindentacijom korišćenjem opterećenja od 50 gr/mm² dalo je vrednosti VHN od 182-213 (6 merenja) što odgovara literaturno poznatim vrednostima⁵. Količina odbijene svetlosti u vazduhu merena je na mikroskopu (VICKERS, M-74) uz upotrebu interferpcionog filtra (SCHOTT, 200 mm) i SiC standarda (LEITZ, No.514). Dobijena refleksiona kriva Cinkenita iz Rujevca prikazana je na slici.

Rendgenska difrakcionala merenja Cinkenita (PHILIPS, PW-1710) obavljena su na prahu pri čemu je izmereno 50 refleksija iz kojih je

metodom najmanjih kvadrata pomoću programa LSUCRIPC u prostornoj grupi P₆₃ izračunata elementarna celija: $a_0=21.997(17)$ Å, $c_0=4.3051(2)$ Å, $V_0=1804(1)$ Å³. Poredjenjem dobijenih podataka sa literaturnim^{6,7} može se zapaziti smanjenje dimenzija celije Cinkenita iz Rujevca. Razlog tome je sadržaj As u strukturi Cinkenita iz Rujevca koji izaziva smanjenje⁸.



LITERATURA:

1. S.Janković, N.Jb.Min.Abh., 94,506 (1960)
2. S.Janković, N.Mozgova and Y.Borodaev, Min.Deposita, 12,381 (1977)
3. Y.Moelo, Y.Borodaev et N.Mozgova, Bull.Mineral., 106,505 (1983)
4. S.Radosavljević, P.Zarić, Lj.Cvetković i R.Dimitrijević, JAM, Referat na IV konferenciji, Perudac, 1988.
5. T.N.Cvileva i dr., Spravočnik, "NEDRA", Moskva, 1988.
6. JCPDS card No. 39-399.
7. J.Porthelaine and W.Nowacki, Z.f.Kristall., 141, 79 (1975)
8. Y.Takeuchi and R.Sadanaga, Z.f.Kristall., 130, 346 (1969)

ZINKENITE FROM POLIMETALLIC DEPOSIT RUJEVAC-WESTERN SERBIA

P.Zarić¹, S.Radosavljević², Lj.Cvetković¹ i R.Dimitrijević¹

¹Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, 11000 Beograd

²ITNMS, Franše D'Epere 86, 11000 Beograd

Zinkenite from the Pb-Zn-Sb-As polimetalllic hydrothermal deposit was investigated by optical, chemical and X-ray powder diffraction methods. As a result of isomorphous replacement of As for Sb atoms in the structure, Zinkenite from Rujevac mine has smaller unit cell dimensions.

Верица Пејовић , дипл. инг.
"ИРИТЕЛ"-БЕОГРАД
Батајнички пут 23
11080 Београд

Морфолошки изглед праха Ag добијеног хемијском редукцијом

За израду добrog електропроводног материјала у облику суспензије - ПАСТЕ , где је проводник компонентаг Ag прах , пресудава је морфолошки изглед употребљеног праха .

За добијање Ag праха користили смо три врсте полазних јединица Ag за хемијску редукцију Ag јона .

У ранијим нашим радовима испитивали смо утицај полазних процесних параметара и додатка на морфолошка изглед честице добијених прахова .

Циљ овога рада је био да се прати морфологија добијене честице праха , ако се редукција Ag врши из различитих полазних јединица . Контролу добијених прахова вршили смо применом метода за карактеризацију материјала у облику праха (BET-sp [m^2/g] FISHER [μm] SEM , пасивна тежина [g/cm^3] апсорбиција уља ($ml/100 g$) .

На основу добијених резултата могу се пројектовати жељене особине праха за конкретну примесу израде материјала .

Verica Pejović
IRITEL
Batajnički put 23
YU - 11080 Beograd

MORPHOLOGICAL FORM OF AG POWDER OBTAINED BY CHEMICAL REDUCTION

Morphological form of the used powder is determining for creation of proper conductive material in a suspension form - PASTE - with Ag powder as a conductive component.

To obtain the Ag powder we used three initial varieties of Ag compound for chemical reduction of Ag ions. In the previous papers we have been testing the influence of the starting process parameters and additives on the morphological form of the particle of the obtained powders. The aim of this paper is to observe the morphology of the obtained powder particle on the condition that Ag reduction is carried out of various initial compounds.

Control of the obtained powders was executed by application of the method for material characterization as a powder (BET - sp [m^2/g] FISHER [μm] SEM, tap density [g/cm^3] oil absorption [$ml/100g$]). Based on the obtained results, desired attributes of the powder can be designed for the actual application of material production.

DOBIVANJE INTERMETALNIH JEDINJENJA Al-Mo MEHANIČKIM LEGIRANJEM I
NAKNADNIM TERMIČKIM TRETMANOM

M. Zdujić, Lj. Karanović

Institut tehničkih nauka SANU, Beograd.

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

Intermetalna jedinjenja Al-Mo su dobijena mehaničkim legiranjem elementarnih prahova aluminijsuma i molibdена i naknadnim termičkim tretmanom. Mehaničko legiranje smeša polaznog sastava Al-x at.% Mo ($x=3, 10, 17, 20, 27, 50, 75$) je radjeno u konvencionalnom kugličnom mlinu u trajanju 1000 h. Formiranje intermetalnih jedinjenja je praćeno diferencijalnom skanirajućom kalorimetrijom i diferencijalnom termijskom analizu. Identifikacija dobijenih faza je radjena difrakcijom x-zraka. U zavisnosti od nominalnog sastava smeša reakcijama u čvrstom stanju dobijena su intermetalna jedinjenja Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_4Mo , Al_8Mo_3 , AlMo_3 .

Al-Mo INTERMETALLIC COMPOUNDS PREPARED BY MECHANICAL ALLOYING AND SUBSEQUENT HEAT TREATMENT

M. Zdujić, Lj. Karanović

Belgrade.

Institute of technical sciences of SASA,
Faculty of mining and geology, Belgrade.

Al-Mo intermetallic compounds were prepared by mechanical alloying of elemental aluminum and molybdenum powders and subsequent heat treatment. Mechanical alloying of starting composition $\text{Al}-x\text{at.\%Mo}$ ($x=3, 10, 17, 20, 27, 50, 75$) was performed in a conventional ball mill up to 1000 h of milling time. Intermetallic compounds formation was followed by differential scanning calorimetry and differential thermal analysis. Intermetallic phases obtained were identified by x-ray diffraction. Depending of nominal composition of a starting mixture, intermetallic compounds Al_{12}Mo , Al_5Mo , Al_4Mo , Al_8Mo_3 , AlMo_3 were obtained. Formation of intermetallic compounds occurred by solid-state reactions.

II КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
БЕОГРАД, 24. СЕПТЕМБАР 1993.

II CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
BELGRADE, 24 SEPTEMBER 1993

MOLEKULARNO MEHANIČKA (MMX) I KONFORMACIONA ANALIZA
STRUKTURE Phthalide Isoquinoline Alkaloida
SA BIOLOŠKOM AKTIVNOŠĆU

A.Kapor, B.Ribár i S.Rakić

Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu,
Trg Dositeja Obradovića 4, 21 000 Novi Sad, Jugoslavija

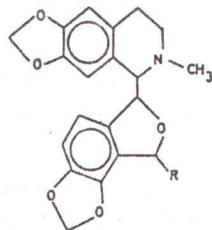
Predmet naših istraživanja su bila tri sroдna jedinjenja:

I *Bicuculline* $C_{20}H_{17}NO_5$ - phthalide isoquinoline alkaloid čija je kristalna struktura rešena 1973 godine [1], a značajan je kao selektivni antagonist γ -aminobutyric acida (GABA) na različitim mestima nervnog sistema.

II *Capnoidine* $C_{20}H_{17}NO_6$ koji je epimer bicucullina. Izolovan je iz biljke *Corydalis cava* sakupljene u Vojvodini u okolini reke Dunava [2] i

III *Egenine* $C_{20}H_{19}NO_6$ kao jednog od predstavnika phthalide isoquinoline hemiacetata izolovan iz biljke *Fumaria vaillantii* čija je kristalna struktura rešena 1993 godine [3].

Radi boljeg razumevanja biološke aktivnosti ispitivanih jedinjenja bitno je poznавања konformacije molekula u kristalu i slobodnog molekula. Molekularno-mehaničkim proračunom (MMX) izvršena je minimizacija energije slobodnog molekula pri promeni torzionog ugla N-C-C-O (sl.1) u intervalu od 0° do 360° za po 5° . Energijski najpovoljniji torzioni ugao φ_{min} za *Bicuculline* je 170° , za *Capnoidine* 55° , a za *Egenine* 185° (za molekul A i B). Odgovarajuće vrednosti ovih torzionih uglova u kristalnom stanju su I (164.1°), II ($64.5(4)^\circ$), III ($296.5(4)^\circ$ A i $297.1(4)^\circ$ B). Jedino u slučaju *Egenine* imamo molekul koji u kristalu zauzima energijski nepovoljniju konformaciju (torzioni ugao odgovara lokalnom minimum MMX energije) što se može objasniti prisustvom kratke intramolekularne vodonikane veze O-H...N ($2.841(4)$ Å(A) i $2.799(4)$ Å(B)).



I R = O BICUCULLINE

II R = O CAPNOIDINE

III R — OH (\pm) EGENINE

MOLECULAR MECHANICAL (MMX) AND CONFORMATIONAL ANALYSIS OF
THE STRUCTURE OF Phthalide Isoquinoline Alkaloids WITH BIOLOGICAL
ACTIVITY

A.Kapor, B.Ribár and S.Rakić

Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 4, 21 000 Novi Sad, Yugoslavia

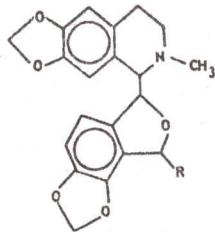
The basis of present research is previously solved crystal and molecular structure of three compounds:

I *Bicuculline* $C_{20}H_{17}NO_5$ (phthalide isoquinoline alkaloid, selective GABA antagonist),

II *Capnoidine* $C_{20}H_{17}NO_6$ (isolated from *Corydalis cava* collected at Danube banks in Vojvodina) and

III *Egenine* $C_{20}H_{19}NO_6$ (isolated from *Fumaria vallantii*) [1,2,3].

In order to achieve better understanding of the biological activity, it is essentially to know the conformation of the free molecule and molecule in the crystal. Molecular-mechanical calculations (MMX) lead to the minimization of the energy of the free molecule during the change of the torsion angle N-C-C-O (Fig.1) in the range from 0° to 360° in steps of 5° . Energetically most favourable torsion angle φ_{min} for *Bicuculline* is 170° , for *Capnoidine* 55° and for *Egenine* 185° (molecule A and molecule B). Corresponding values of these torsion angles in the crystalline state are I (164.1°), II ($64.5(4)^\circ$), III ($296.5(4)^\circ$ A i $297.1(4)^\circ$ B). It is only in the case of *Egenine* that we encounter the molecule which in the crystal accepts energy unfavourable conformation (torsion angle corresponds to the local minimum of MMX energy) which can be explained by the occurrence of the short intramolecular hydrogen bond O-H...N (($2.841(4)$ Å(A) i $2.799(4)$ Å(B))).



I R = O BICUCULLINE

II R = O CAPNOIDINE

III R — OH (\pm) EGENINE

[1] Gorynsky C.,Moss D.S., *J.Cryst.Mol.Struct.* (1973) 3,299-307.

[2] Ribár B.,Mészáros Cs.,Gašić O.,Kanyó I.,Engel P., *Acta Cryst.* (1991),C47,2191-2193.

[3] Dokurno P.,Gdaniec M.,Kosturkiewicz Z.,Matecka D.,Rozwadowska M.D., *Acta Cryst.*(1993),C49,517-519.

[1] Gorynsky C.,Moss D.S., *J.Cryst.Mol.Struct.* (1973) 3,299-307.

[2] Ribár B.,Mészáros Cs.,Gašić O.,Kanyó I.,Engel P., *Acta Cryst.* (1991),C47,2191-2193.

[3] Dokurno P.,Gdaniec M.,Kosturkiewicz Z.,Matecka D.,Rozwadowska M.D., *Acta Cryst.*(1993),C49,517-519.

STRUKTURNA I ENERGIJSKA ISTRAZIVANJA D-SEKO ESTROGENA:
MEĐUZAVISNOST STRUKTURE I AKTIVNOSTI

D. Lazar[#], S. Stankovic[#], B. Ribár[#], L.J. Medic-Mijatovic^{\$}, K. Gašić^{\$},
D. Miljkovic^{\$} i R. Kovacevic^{\$}

[#]Institut za fiziku, ^{\$}Institut za hemiju i ^{\$}Institut za biologiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovica 4, 21000 Novi Sad

Strukture dva potencijalna antiestrogena 17-keto- i 17S-hidroksi-3-metoksi-17-benzil-16,17-sekoestra-1,3,5(10)-trien-18-nitrila odredjene su difrakcijom X-zraka i minimizirana molekularnom mehanikom /1/.

17-keto-jedinjenje, $C_{28}H_{28}NO_2$, ortorombični sistem, PG P2₁2₁2₁, $a = 25.779(4)$, $b = 12.022(2)$, $c = 6.771(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $M_r = 387.52$, $D_x = 1.277 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu[\text{CuK}_\alpha] = 5.64 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.048$ za 1767 refleksija sa $I > 3 \sigma(I)$.

17-hidroksi-jedinjenje, $C_{28}H_{31}NO_2$, ortorombični sistem, PG P2₁2₁2₁, $a = 10.647(4)$, $b = 11.081(5)$, $c = 18.431(7) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $M_r = 389.54$, $D_x = 1.192 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu[\text{MoK}_\alpha] = 0.69 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.069$ za 1489 refleksija sa $I > 3 \sigma(I)$.

Globalna konformacija molekula ovih jedinjenja ostaje nepromenjena posle energijske minimizacije. Međutim, analiza 17-benzila u aproksimaciji krugog rotatora (rotacija oko C17-C20 veze) pokazuje da orijentacija ove grupe u 17-keto Jedinjenju odgovara lokalnom, a ne globalnom minimumu. Posle reorientacije (rotacija za $\approx 70^\circ$) i ponovnog minimiziranja energije, voluminozni 17β -benzil zauzima gotovo okomiti položaj u odnosu na skelet steroida, čime se može objasniti u svetu teorije Duaxa i saradnika antiestrogeno dejstvo ovog Jedinjenja. S druge strane, ispruzeni oblik molekula 17-OH Jedinjenja predstavlja konformaciju globalnog energijskog minimuma, na osnovu čega je pretpostavljeno da ovo Jedinjenje ne bi trebalo da ispolji antiestrogenu aktivnost. Kasnije uradjeni bioloski test je potvrdio ovu pretpostavku.

/1/ Program PCMODEL 4.0, Serena Software, Inc., Bloomington

/2/ Duax W.L., Griffin, J.F. and Ebright R: *Molecular Basis of Cancer*, Part B (1985), 263-273.

/3/ Duax W.L. and Griffin J.F.: *Advances in Drug Research* (1989), Vol 18, 116-138.

STRUCTURE AND ENERGY INVESTIGATION OF D-SECO ESTROGENS:
STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIP

D. Lazar[#], S. Stankovic[#], B. Ribár[#], L.J. Medic-Mijatovic^{\$}, K. Gašić^{\$},
D. Miljkovic^{\$} and R. Kovacevic^{\$}

[#]Institute of Physics, ^{\$}Institute of Chemistry and ^{\$}Institute of Biology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 4, 21000 Novi Sad

The structure of two potential antiestrogens 17-keto- and 17-hydroxy-3-methoxy-17-benzyl-16,17-secoestra-1,3,5(10)-trien-18-nitrile was determined by the X-ray diffraction and energetically minimized by the molecular mechanics /1/.

17-keto-compound, $C_{28}H_{28}NO_2$, orthorombic system, SG P2₁2₁2₁, $a = 25.779(4)$, $b = 12.022(2)$, $c = 6.771(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $M_r = 387.52$, $D_x = 1.277 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu[\text{CuK}_\alpha] = 5.64 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.048$ for 1767 reflections with $I > 3 \sigma(I)$.

17-hydroxy-compound, $C_{28}H_{31}NO_2$, orthorombic system, SG P2₁2₁2₁, $a = 10.647(4)$, $b = 11.081(5)$, $c = 18.431(7) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $M_r = 389.54$, $D_x = 1.192 \text{ Mgm}^{-3}$, $\mu[\text{MoK}_\alpha] = 0.69 \text{ cm}^{-1}$, $R = 0.069$ for 1489 reflections with $I > 3 \sigma(I)$.

The global molecular conformations remained unchanged after energy minimization. However, the analysis of 17-benzyl moiety in the approximation of rigid rotor (rotation about C17-C20 bond) showed that the orientation of this group in the 17-keto compound corresponds to the local but not global minimum. After reorientation (rotation for $\approx 70^\circ$) and energy minimization, the bulky 17β -benzyl moiety extended nearly perpendicular to the steroid skeleton, which explains the antiestrogenic behaviour of this compound in the light of theory of Duax et al. /2,3/. On the other hand, extended form of the molecule of the 17S-hydroxy compound corresponds to the conformation with the global minimum, so this compound should not exhibit the antiestrogenic effect. This supposition was confirmed lately by the biological test on the antiestrogenic behaviour.

/1/ Program PCMODEL 4.0, Serena Software, Inc., Bloomington.

/2/ Duax W.L., Griffin, J.F. and Ebright R: *Molecular Basis of Cancer*, Part B (1985), 263-273.

/3/ Duax W.L. and Griffin J.F.: *Advances in Drug Research* (1989), Vol 18, 116-138.

Kristalna i molekulska struktura perhidro-1,3-benzoksazina [2,3-a] isoindolona

A.Kapor^a, S.Rakić^a, G.Stájer^b, G.Bernáth^b, I.Simonov^c

^{a)}Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 4, Jugoslavija

^{b)}Institute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Györgyi
Medical University, Szeged, POB 121, Hungary

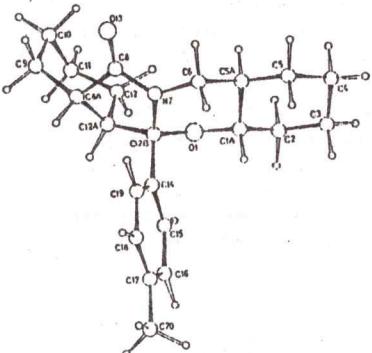
^{c)}Institute of Applied Physics, Moldova Academy of Sciences,
Kishinev, Moldavia

Metodom rendgenske difrakcije rešena je kristalna i molekulska struktura novosintetizovanog organskog jedinjenja $C_{22}H_{29}NO_2$ sa potencijalnim anoreksičnim dejstvom. Providni, bezbojni monokristali pripadaju monokliniskom sistemu sa parametrima elementarne celije: $a = 9.053(3)\text{\AA}$, $b = 12.818(9)\text{\AA}$, $c = 16.447(7)\text{\AA}$, $\gamma = 77.67(7)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1864.3\text{\AA}^3$, $D_w = 1.21\text{Mgm}^{-3}$ i prostornoj grupi $P2_1/b$.

Korišćenjem CuK_α zračenja sakupljeno je 1700 refleksa. Struktura je rešena direktnom metodom korišćenjem programa SHELLXS86 a utačnjena sa SHELLX76. Nevodonični atomi su utačnjeni anizotropno a vodonici su generisani i utačnjeni im je zajednički izotropni temperaturski faktor ($U_1 = 0.0648(62)\text{\AA}^2$; $U_2 = 0.135(34)\text{\AA}^2$ za metilne vodonike) do konačnog R-faktora 0.0918 za N=1402 refleksa i 228 parametara. ($R_w = 0.0918$; $w = 1$; $s = 2.30$).

Cikloheksanski i isoindolonski kondenzovani prsten imaju vodonike u anelacionim tačkama u *cis* položaju (N8A-C8A-C12A-H12A = $33.1(15)^\circ$), dok se kod 1,3 benzoxazinskog i cikloheksanskog prstena javljaju u *trans* položaju (H1A-C1A-C5A-H5A = $177.4(13)^\circ$). p-tolilna grupa zaklapa ugao od $143.3(8)^\circ$ sa benzoxazinskim prstenom.

Konformaciona analiza heteroprstena pokazala je da benzoxazinski prsten ima parametre nabiranja prstena: $Q = 0.519(12)\text{\AA}$, $\theta = 14.9(4)^\circ$, $\varphi = 68(5)^\circ$, što ukazuje na konformaciju *chair* (1C_4), dok isoindolski petočlani prsten ima parametre $Q = 0.328(11)\text{\AA}$, $\varphi = 94(2)^\circ$ i minimalni parametar asimetrije $\Delta C_2 = 3.3(4)^\circ$ [N7], što definiše konformacionu formu *half-chair* (3H_4). Kondenzovani cikloheksanski prstenovi A i B imaju skoro idealne *chair* konformacije.



Crystal and Molecular Structure of a perhydro-1,3-benzoxazine [2,3-a] isoindolone

A.Kapor^a, S.Rakić^a, G.Stájer^b, G.Bernáth^b, I.Simonov^c

^{a)}Institute of Physics, Faculty of Sciences, Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 4, Yugoslavia

^{b)}Institute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Györgyi
Medical University, Szeged, POB 121, Hungary

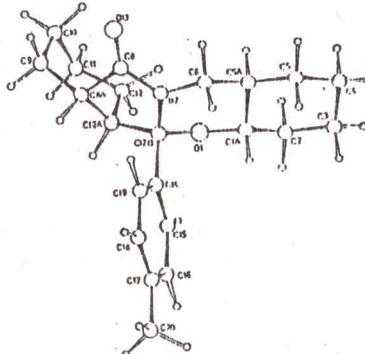
^{c)}Institute of Applied Physics, Moldova Academy of Sciences,
Kishinev, Moldavia

Crystal and molecular structure of new synthesized organic compound $C_{22}H_{29}NO_2$ with potential anorexic activity was solved by the X-ray diffraction method. Transparent colourless monocrystals belong to monoclinic system with unit cell parameters: $a = 9.053(3)\text{\AA}$, $b = 12.818(9)\text{\AA}$, $c = 16.447(7)\text{\AA}$, $\gamma = 77.67(7)^\circ$, $Z = 4$, $V = 1864.3\text{\AA}^3$, $D_w = 1.21\text{Mgm}^{-3}$ and space group $P2_1/b$.

Using CuK_α radiation, we have collected 1700 reflexes and the structure was solved by direct method using program SHELLXS86 and refined with SHELLX76. Non-hydrogen atoms were refined anisotropically and hydrogens were generated and refined with common isotropic temperature factor ($U_1 = 0.0648(62)\text{\AA}^2$; $U_2 = 0.135(34)\text{\AA}^2$ for methyl hydrogens) up to final R-factor 0.0918 for N = 1402 reflections and 228 parameters ($R_w = 0.0918$; $w = 1$; $s = 2.30$).

Cyclohexane and isoindolone condensed rings have hydrogens in annelation points in *cis* positions (N3A-C8A-C12A-H12A = $33.1(15)^\circ$), while for 1,3 benzoxazine and cyclohexane ring they appear in *trans* positions (H1A-C1A-C5A-H5A = $177.4(13)^\circ$). p-tolyl group makes an angle of $143.3(8)^\circ$ with benzoxazine ring.

Conformational analysis of the heteroring has shown that benzoxazine ring has ring puckering parameters: $Q = 0.519(12)\text{\AA}$, $\theta = 14.9(4)^\circ$, $\varphi = 68(5)^\circ$, indicating to *chair* conformation (1C_4), while isoindole five-membered ring has parameters $Q = 0.328(11)\text{\AA}$, $\varphi = 94(2)^\circ$ and minimal assymetry parameter $\Delta C_2 = 3.3(4)^\circ$ defining the conformational form *half-chair* (3H_4). Condensed cyclohexane rings A i B have nearly ideal *chair* conformations.



ZAVISNOST STRUKTURE I AKTIVNOSTI NEKIH ANDROSTANSKIH DERIVATA

S. Stanković^a, D. Lazar^a, D. Miljković^b, K. Gasić^b, L.J. Medic-Miljačević^b i
R. Kovačević^c

^aInstitut za fiziku, ^bInstitut za hemiju i ^cInstitut za biologiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

Medju novosintetizovanim klasama jedinjenja estrana i androstana, koji su testirani na hormonalnu i/ili antihormonalnu aktivnost, izvestan broj Jedinjenja je podvrgnut rendgenskoj strukturalnoj analizi, omogućavajući pre-liminarno utvrđivanje zavisnosti između strukture i bioloske aktivnosti.

Strukture četiri androstanska Jedinjenja, koja poseduju različite 16- i 17-supstituente, bice prezentirane u ovom radu. Sve četiri su sintetizovane polazeci od dihidroepiandrosten-acetata. Steroidni skelet molekula pokazuje uobičajene konformacione karakteristike. Neочекivano premeštanje 17-hidroksilne i benzilne grupe primeteno je u jednoj slučaju.

Pakovanje molekula u kristalu sadrži brojne O...O, O...N i N...N vodonikne veze.

U cilju testiranja mogućih androgenih i/ili antiandrogenih osobina izvršen je "in vitro" eksperiment na nekoliko grupa kastriranih i nekastriranih pacova. Jedinjenja ne pokazuju androgene karakteristike, ali "in vitro" testiranje ukazuje da sva Jedinjenja deluju na ciljeve ćelije, inhibirajući izvesne enzime u biosintezi testosterona.

STRUCTURE-ACTIVITY RELATIONSHIPS OF SOME NOVEL ANDROSTANE DERIVATIVES

S. Stanković^a, D. Lazar^a, D. Miljković^b, K. Gasić^b, L.J. Medic-Miljačević^b, R. Kovačević^c

^aInstitute of Physics, ^bInstitute of Chemistry and ^cInstitute of Biology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4

Among the newly synthesized classes of estrane and androstane derivatives, which were tested for their hormonal and/or antihormonal activity, several estrane and androstane compounds were submitted to an X-ray structural analysis, enabling a preliminary of structure-activity relationship.

The structure of four androstane derivatives - possessing different 16- and 17-substituents - will be presented. All of them were synthesized starting from dihydroepiandrosterone-acetate. The steroid skeleton of the molecules shows an usual conformational properties, but an unexpected rearrangement of 17-hydroxyl- and benzyl-moiety was noticed in one case.

Packing arrangements involve a number of O...O, O...N and N...N hydrogen bonds.

In order to test their possible androgen and/or antiandrogen properties, "in vivo" experiments were performed on groups of castrated and non-castrated rats. The compounds do not exhibit androgen characteristics, but "in vitro" testing shows that all of them act on target cells inhibiting certain enzymes in biosynthesis of testosterone.

**Geometrija metal- α -aminokarboksilato
helatnih prstenova u kristalnim strukturama**

D. Popović, Snežana Zarić i S.R. Niketić

Hemijiski fakultet, Univerzitet u Beogradu,
Studentski trg 16, POB 550, YU-11001 Beograd

Ranije je uradjena klasterska i faktorska analiza kristalografskih podataka za glicinato i supstituisane glicinato helatne prstenove.^a Tom prilikom su uočene pravilnosti u konformaciji ovih prstenova. Pored toga primećeno je da konformacija zavisi od ligatora u *trans*-položaju u odnosu na koordinovani karboksilni kiseonik.

U cilju daljeg istraživanja ovih odnosa u kristalnim strukturama, uradjena je analiza ligandnog polja za različite geometrijske izomere N_nO_{6-n} ($n=2,3,4,5$) hromofora. Kao rezultat ovih proračuna dobijene su energije *d*-orbitala u zavisnosti od konformacije helatnog prstena. Ovi rezultati pokazuju da se može očekivati zavisnost konformacije prstena od atoma u *trans*-položaju, ali i od atoma u *cis*-položaju u odnosu na koordinovani karboksilni kiseonik glicinato helatnog prstena.

^aIvković, M.; Niketić, S.R. Saopštenja na Prvoj konferenciji Srpskog kristalografskog društva, Beograd 1992.

**The geometry of metal- α -aminocarboxylato
chelate rings in crystal structures**

D. Popović, Snežana Zarić and S.R. Niketić

Department of Chemistry, University of Belgrade,
Studentski trg 16, POB 550, YU-11001 Belgrade

The cluster and factor analysis of x-ray structural data for the glicinato and substituted glicinato metal chelate rings had been recently performed.^a Then regularity in conformation of these rings had been noted. In addition, it had been noticed that the conformation depends on the ligand in a *trans*-position to the coordinated carboxyl oxygen.

To investigate further these relationships, ligand field analysis for the different geometries of N_nO_{6-n} ($n=2,3,4,5$) chromophore has been performed. As the result of these calculation, the influence of conformation of the chelate rings on the energies of *d*-orbitals was estimated. The results indicate that the influence on the ring conformation may be expected not only from the atom in *trans*-position, but also from the atom in *cis*-position with respect to the coordinated carboxyl oxygen in glicinato metal chelate ring.

^aIvković, M.; Niketić, S.R. First Conference of the Serbian Crystallographic Society, Belgrade, 1992.

Molekulsко modeliranje hiralnih interakcija
izmedju površine kristala
 $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{S-Arg})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
i tris(acetylacetonato) kompleksa prelaznih metala[†]

I. Hodžić, Maja Ivković i S.R. Niketić

Hemski fakultet, Univerzitet u Beogradu
Studentski trg 16, POB 550, YU-11001 Beograd

Iz podataka ranije objavljene^a rendgenske strukturne analize $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{S-Arg})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, rekonstruisani su geometrijski modeli kristalnih pljosni $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, i $(2\ 2\ 0)$ na atomskom nivou.

Na osnovu analize intermolekulskih (sternih i elektronskih) interakcija izmedju ovih pljosni i Λ -odnosno Δ - $[\text{M}(\text{acac})_3]$ (gde je $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ ili Co^{3+} , a acac = 2,4-pentandione) predložen je verovatan mehanizam hiralne diskriminacije na kojem se zasniva razlaganje $[\text{M}(\text{acac})_3]$ na enantiomere hromatografijom na koloni od mikro-kristalnog $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{S-Arg})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^aW.H.Watson, D.R.Johnson, M.B.Čelap and B.A.Kamberi, *Inorg. Chim. Acta* 6: 591-597 (1972).

† Deo rezultata prikazanih u ovom saopštenju, kao i veći broj razlaganja različitih $[\text{M}(\text{acac})_3]$ kompleksa na enantiomere, uradili su apsolventi hemije Dušica Bogdanov, Dragana Bogičević, Ljiljana Čučković, Andreja Mladenović i Milan Radjenović u okviru svojih diplomskih radova.

Molecular modelling of chiral interactions
between crystal surface of
 $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{S-Arg})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
and tris(acetylacetonato) complexes of transition metals[†]

I. Hodžić, Maja Ivković and S.R. Niketić

Chemistry Department, University of Belgrade
Studentski trg 16, POB 550, YU-11001 Belgrade

From the results of the previously published^a crystal and molecular structure of $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{S-Arg})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the geometrical models of the $(1\ 0\ 0)$, $(0\ 1\ 0)$, and $(2\ 2\ 0)$ planes were established.

The analysis of intermolecular (steric and electronic) interactions between the planes and Λ - or Δ - $[\text{M}(\text{acac})_3]$ (with $\text{M} = \text{Cr}^{3+}$ or Co^{3+} ; acac = 2,4-pentandione) was used to define possible mechanisms of chiral discrimination responsible for the optical resolution of $[\text{M}(\text{acac})_3]$ by chiral chromatography on the column of micro-crystalline $(+)_589\text{-}[\text{Co}(\text{S-Arg})_2(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

^aW.H.Watson, D.R.Johnson, M.B.Čelap and B.A.Kamberi, *Inorg. Chim. Acta* 6: 591-597 (1972).

† The contribution of senior undergraduate students Dušica Bogdanov, Dragana Bogičević, Ljiljana Čučković, Andreja Mladenović and Milan Radjenović, who performed numerous chromatography experiments and built up a 3D model of the Arginine complex, is gratefully acknowledged.

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA

cis(NO₂), *trans*(NH₃)-BIS(S-ARGININ)-DINITRO-KOBALT(III),
cis(NO₂), *trans*(NH₃)-DIGLICINATO-DINITRO-KOBALTAT(III)-DIHIDRATA,
[Co(arg)₂(NO₂)₂][Co(gly)₂(NO₂)₂].2H₂O.

B. Prelesnik¹, Z. Tomić¹, P. Radivojša², N. Juranić², P. Vasić³

¹Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd, P.fah 522

²Hemski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 11000 Beograd, P.fah 550

³Fizički fakultet, Univerzitet u Prištini, 38000 Priština

U okviru proučavanja veze između geometrije kompleksnih jedinjenja kobalta(III) sa aminokiselinama i njihove optičke aktivnosti, istraživanja je kristalna struktura [Co(arg)₂(NO₂)₂][Co(gly)₂(NO₂)₂].2H₂O u cilju uspostavljenja korelacije između konformacija bočnog niza argininskog kompleksa i optičke aktivnosti ovog kompleksa u čvrstom stanju.

Kristalni podaci: [Co(C₆O₄N₄H₁₄)₂(NO₂)₂][Co(C₂O₂NH₄)₂(NO₂)₂].2H₂O, kristalni sistem tetragonalni, a=b=1.1843(2), c=4.7648(3) nm, prostorna grupa P4₂2₁ ili P4₂2₂, M_r=798.15, V=6.6829 nm³, Z=8, D_e=1.599 g·cm⁻³, λ(MoK_α)=0.071073 nm; u ovom trenutku R faktor iznosi 0.112 za individualne izotropne temperaturne faktore nevodoničnih atoma.

Kristalna struktura rešena je metodom teškog atoma i utačnjena tehnikom najmanjih kvadrata sa punom matricom. Struktura se sastoji od kompleksnih [Co(gly)₂(NO₂)₂] anjona i [Co(arg)₂(NO₂)₂] katjona i molekula vode povezanih međusobno Kulonovim silama i vodoničnim vezama.

U ovom stadijumu struktурне analize jasno se uočava statistička raspodela jednog od argininskih bočnih nizova u odgovarajućim kompleksu u dve preferentne orijentacije.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF

cis(NO₂), *trans*(NH₃)-BIS(S-ARGININ)DINITROCOBALT(III),
cis(NO₂), *trans*(NH₃)-DIGLYCINATODINITRO-COBALTATE(III)-DIHYDRATE,
[Co(arg)₂(NO₂)₂][Co(gly)₂(NO₂)₂].2H₂O.

B. Prelesnik¹, Z. Tomić¹, P. Radivojša², N. Juranić², P. Vasić³

¹Institute of nuclear sciences "Vinča", 11001 Belgrade, P.O.Box 522

²Faculty of Chemistry, University of Belgrade, 11000 Belgrade, P.O.Box 550

³Faculty of Physics, University of Priština, 38000 Priština

As a part of our study of relationship between crystal structure geometry and optical activity of cobalt(III) complexes with amino acids the crystal structure of [Co(arg)₂(NO₂)₂][Co(gly)₂(NO₂)₂].2H₂O was investigated in order to correlate the conformation of side chain group of atoms of arginine ligand with optical activity of the complex in solid state.

Crystal data: [Co(C₆O₄N₄H₁₄)₂(NO₂)₂][Co(C₂O₂NH₄)₂(NO₂)₂].2H₂O, tetragonal, a=b=1.1843(2), c=4.7648(3) nm, space group P4₂2₁ or P4₂2₂, M_r=798.15, V=6.6829 nm³, Z=8, D_e=1.599 g·cm⁻³, λ(MoK_α)=0.071073 nm, R=0.112 (at this moment) for individual isotropic temperature factors for non-hydrogen atoms.

The crystal structure was solved by heavy atom methods and refined by full-matrix least square technics. The structure consists of [Co(gly)₂(NO₂)₂] anions and [Co(arg)₂(NO₂)₂] cations and molecules of water, held together by Coulomb forces and hydrogen bonds. At this stadium of crystal structure analysis it is evident that one of the side chains belonging to the cation is statistical distributed over two different orientations.

STRUKTURA DI-[TRIS(2,2'-BIPYRIDIN)NIKAL(II)]-TRINITRATA-
-HIDROGENFTALATA-TETRAHIDRATA

Z. Tomic ¹, B. Prelesnik ¹, L.J. Karanovic ² i D. Poleti ³

¹ Institut za nuklearne nauke, p.fah 522, 11001 Beograd, Jugoslavija

² Rudarsko-geoški fakultet, Dušina 7, 11000 Beograd, Jugoslavija

³ Tehnološko-metalurški fakultet, p.fah 494, 11001 Beograd, Jugoslavija

IZVOD. Rešavanje kristalne strukture ovog koordinacionog jedinjenja predstavlja nastavak naših istraživanja na sintezi i karakterizaciji jedinjenja prelaznih elemenata koja sadrže anjone aromatičnih polikarboksilnih kiselina.

Monokristali tamnocrvene boje su dobijeni sporim uparavanjem vodenog rastvora koji je sadržao ekvimolarne količine bakar(II)-sulfata, 2,2'-bipyridina i natrijum-ftalata. Dodatkom nekoliko kaplj koncentrovane azotne kiseline vrednost pH rastvora je podešena na oko 2,5.

Podaci o jedinjenju: $C_{68}H_{60}N_{12}O_7Ni_2$, $M_r=738,35$, monoklinični sistem, prostorna grupa Cc , $a=13,635(4)\text{ \AA}$, $b=23,680(8)\text{ \AA}$, $c=22,797(7)\text{ \AA}$, $\beta=102,34(2)^\circ$, $V=7190(4)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,364\text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha)=0,71069\text{ \AA}$, $\mu=5,99\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=3060$. Intenziteti su prikupljeni na automatskom diffraktometru za monokristal, tip Nonius-Enraf CAD4 na sobnoj temperaturi. Izvršena je korekcija podataka za Lorenc-polarizacioni faktor i za absorpciju. Struktura je rešena metodom teškog atoma. Posle utačnjavanja koordinata i anizotropnih temperaturnih parametara svih nevodonočnih atoma dobijena je vrednost $R = 8,92\%$ za 5528 nezavisnih refleksija sa $I > 2\sigma(I)$ i 919 parametara.

U asimetričnoj jedinici se nalaze dva kristalografski nezavisna tris(2,2'-bipyridin)nikal(II) katjona. Naelektrisanje je uravnoteženo putem jednog hidrogenftalat- i tri nitrat-jona. Pored navedenih jona u strukturi postoje i četiri molekula kristalizacione vode koji su vezani vodoničnim vezama za hidrogenftalat- i nitrat-jone. Uglovi i veze su uobičajeni za ovu vrstu jedinjenja.

Katjoni, odnosno anjoni zajedno sa molekulima vode formiraju naizmenično rasporedene slojeve koji su paralelni sa xy-ravni. Ovakvo ponašanje je karakteristično za jedinjenja koja sadrže hidrogenftalat-jon.

Pod sličnim uslovima kristalizacije bakar(II)-jon gradi polimerni kompleks.

STRUCTURE OF DI-[TRIS(2,2'-BIPYRIDINE)NICKEL(II)]
HYDROGEN PHTHALATE TRINITRATE TETRAHYDRATE

Z. Tomic ¹, B. Prelesnik ¹, L.J. Karanovic ² and D. Poleti ³

¹ Institute of Nuclear Sciences, PO Box 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia

² Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

³ Faculty of Technology and Metallurgy, PO Box 494, 11001 Belgrade, Yugoslavia

ABSTRACT. This work is a continuation of our studies on the synthesis and characterization of coordination compounds containing transition elements and anions of aromatic polycarboxylic acids.

The dark red monocrystals were obtained by slow evaporation of an aqueous solution containing equimolar amounts of copper(II) sulfate, 2,2'-bipyridine and sodium phthalate. By adding few drops of concentrated nitric acid the pH value of solution was adjusted at approximately 2.5.

Crystal data: $C_{68}H_{60}N_{12}O_7Ni_2$, $M_r=738,35$, monoclinic, space group Cc , $a=13,635(4)\text{ \AA}$, $b=23,680(8)\text{ \AA}$, $c=22,797(7)\text{ \AA}$, $\beta=102,34(2)^\circ$, $V=7190(4)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1,364\text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo K}\alpha)=0,71069\text{ \AA}$, $\mu=5,99\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=3060$. Intensities were collected on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer at room temperature. The data are corrected for Lp and for absorption. The Ni atoms are located by the Patterson method. Anisotropic refinement of all non-hydrogen atoms converged to $R = 8,92\%$ for 5528 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$ and 919 parameters.

In the asymmetric unit there are two crystallographically independent tris(2,2'-bipyridine)nickel(II) cations. The charge balance is achieved by the one hydrogen phthalate and three nitrate ions. Besides these ions in the structure exist four molecules of water of crystallization that are hydrogen bonded to the hydrogen phthalate and nitrate ions. Bond distances and angles are as expected for this type of compound.

Cation as well as anions together with water molecules are arranged in layers parallel to xy plane. Such layers are typical for compounds containing hydrogen phthalate ions.

Under similar experimental conditions copper(II) ion forms a polymeric complex.

KRISTALNA STRUKTURA DINITRATO-BIS(ACETON 1-NAFTOILHIDRAZON)
BAKAR(II) KOMPLEKSA

R. Herak¹, B. Prelesnik¹, V. Leovac²

¹Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd, P.fah 522,

²Institut za hemiju, Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad

Istraživanja hidrazona i njihovih metalnih kompleksa značajna su kako sa teorijskog, tako i sa praktičnih aspekata, pošto je veliki broj ovih jedinjenja našao široku primenu u medicini, tehnologiji, analitičkoj hemiji itd.

U nastavku našeg rada na kompleksima metala koji sadrže hidrazone, sintetizovan je kompleks Cu(II) sa 1-naftoilhidrazonom acetona (HL), sastava Cu(HL)₂(NO₃)₂. Jedinjenje je dobijeno reakcijom topnih alkoholno-acetonskih rastvora stehiometrijskih količina bakar(II)-nitrata i liganda.

Kristalni podaci: [Cu(C₁₄H₁₄N₂O)(NO₃)₂], trikliničan, prostorna grupa P $\bar{1}$, boja kristala: jasno zelena, $a=0.8011(1)$, $b=0.9174(1)$, $c=1.0566(1)$ nm; $\alpha=91.91(4)$, $\beta=110.95(3)$, $\gamma=94.21(4)$, $V=721.7(8)\cdot10^{-3}$ nm³, $Z=1$, $F(000)=640.11$, $\lambda=(\text{MoK}_\alpha)=0.071073$ nm, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=1.471$ cm⁻¹, $R=0.034$, $R_w=0.036$ za 2437 nezavisnih refleksija sa $I \geq 3\sigma(I)$.

Kristalna struktura rešena je metodom teškog atoma i utačnjena metodom najmanjih kvadrata sa anizotropnim temperaturnim faktorima za nevodonične atome. Položaj atoma vodonika izračunati su pomoću kristalohemijskih kriterijuma.

Struktura se sastoji iz kompleksnih molekula vezanih medusobno vodoničnim vezama i van der Waalsovim silama. Atom bakra koordiniran je sa parom atoma kiseonika i parom atoma azota iz hidrazona gradići helatne prstenove koji se nalaze u ekvatorijalnom položaju i dva atoma kiseonika iz dveju nitratnih grupa koji zauzimaju aksijalne položaje i koji su znatno udaljeniji od metala u poređenju sa četiri ostala ligatora.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF DINITRATO-BIS(ACETONE
1-NAPHTHOYLHYDRAZONE)COPPER(II)

R. Herak¹, B. Prelesnik¹, V. Leovac²

¹Institute of nuclear sciences "Vinča", 11001 Belgrade, P.O.Box 522

²Institute of Chemistry, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad

Recent studies of hydrazones and their metal complexes are important from theoretical point of view, as well as from the practical aspects, since great number of these complexes have found wide applications in medicine, technology, analytical chemistry etc.

As a continuation of our studies of complexes containing, hydrazone we synthesized Cu(II) complex with 1-naphthylhydrazone-acetone (H + L) having formula Cu(HL)₂(NO₃)₂. The compound has been obtained by reaction of hot acetone-alcoholic solutions of stoichiometric quantities of copper(II)-nitrate and the ligand.

Crystal data: [Cu(C₁₄H₁₄N₂O)(NO₃)₂], colour: light green, triclinic, P $\bar{1}$, $a=0.8011(1)$, $b=0.9174(1)$, $c=1.0566(1)$ nm; $\alpha=91.91(4)$, $\beta=110.95(3)$, $\gamma=94.21(4)$, $V=721.7(8)\cdot10^{-3}$ nm³, $Z=1$, $F(000)=640.11$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)=0.071073$ nm, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=1.471$ cm⁻¹, $R=0.034$, $R_w=0.036$ for 2437 independent reflections with $I \geq 3\sigma(I)$.

The crystal structure has been solved by heavy atom methods and refined by full-matrix least squares. All nonhydrogen atoms were refined anisotropically, the contribution of hydrogen atoms has been included.

The structure consist of complex molecules held together by hydrogen bonds and van der Waals forces. The metal atom is bidentately coordinated by pairs of oxygen and nitrogen atoms belonging to two symmetrically related hydrazones and by two more distant oxygen atoms from two nitrate groups, taking the positions of axial orientation.

KRISTALNA STRUKTURA LIZARDITA, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

J.Krstanović i L.J.Karanović

Katedra za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Dušina 7,
11000 Beograd, Jugoslavija

Kristalna struktura jednoslojnog lizardita, (prostorna grupa Cm , $a = 5,306(5)$, $b = 9,186(8)$, $c = 7,289(7) \text{ \AA}$, $Z=2$) i lizardita, (prostorna grupa $P31m$, $a = 5,301(5)$, $c = 7,281(7) \text{ \AA}$, $Z=1$) sa slojevima u dve različite orientacije (μ i γ) je odredena metodama rendgenske difrakcije sa monokristala.

Zbog neslaganja u dimenzijama oktaedarskog i tetraedarskog sloja kod jednoslojnog lizardita iz Raduša prisutan je maksimum kompresije u oktaedarskom sloju (debljina oktaedarskog sloja je $2,19 \text{ \AA}$, a to je i najveća vrednost nadena kod triktaedarskih (1:1) silikata). Ova kompresija lomi ravan u kojoj leže joni magnezijuma, tako da su oni razdvojeni duž z-ose za $0,59 \text{ \AA}$ [$z = 0,458(3)$ za $Mg(1)$ i $z = 0,376(4)$ za $Mg(2)$]. Posledica je znatno skraćenje rastojanja $Mg(2)-Si$ koje iznosi $2,86(3) \text{ \AA}$ u odnosu na rastojanje $Mg(1)-Si$ od $3,32(3) \text{ \AA}$. Nizi položaj $Mg(2)$ jona u oktaedarskom sloju prouzrokuje približavanje OH-grupe tako da se formira kratka veza $Mg(2)-O(4) = 1,77(7) \text{ \AA}$. Istovremeno ovo dovodi do izduženja druge dve veze $Mg(1)-OH$, čija je dužina $Mg(1)-O(4) = 2,28(9) \text{ \AA}$. Ovakav raspored onemogućava postojanje trigonalne simetrije na obe trigonalne ose geometrijski idealnog sloja.

Lizardit sa istim brojem slojeva u μ i γ orientaciji je trigonalan sa Mg^{2+} jonima koji leže u istoj ravni. Postoje dva različita kontakta između baze tetraedarskog sloja i μ - odnosno γ -slojeva. Rastojanje između OH-grupe u μ -sloju i $O(1)$ u bazi tetraedarskog sloja je $2,68(8) \text{ \AA}$, a odgovarajuće rastojanje između OH-grupe u γ -sloju i $O(1)$ je $3,52(9) \text{ \AA}$.

CRYSTAL STRUCTURE OF LIZARDITE, $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

J.Krstanović and L.J.Karanović

Crystallographic Laboratory, Faculty of Mining and Geology,
University of Belgrade, Džušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia.

The crystal structure of a single-layer lizardite, (space group Cm , $Z=2$, $a = 5,306(5)$, $b = 9,186(8)$, $c = 7,289(7) \text{ \AA}$) and lizardite, (space group $P31m$, $Z=1$, $a = 5,301(5)$, $c = 7,281(7) \text{ \AA}$) with equal number of basic serpentine layers in alternate orientation (μ and γ) has been determined by X-ray analysis.

The single-layer lizardite from Raduša represent the extreme case of $b_{\text{oct}} > b_{\text{tet}}$, i.e. the case of maximum compression of the octahedral sheet due to the misfit of two structurally distinct unit, octahedral and tetrahedral layers. The thickness of the octahedral sheet is 2.19 \AA , the highest value among the trioctahedral 1:1 silicates. This compression buckles the plane of Mg^{2+} ions which occupy two distinct positions having z coordinates differing by 0.59 \AA ($z = 0,458(3)$ for $Mg(1)$ and $z = 0,376(4)$ for $Mg(2)$). As a result, there is considerable shortening of the $Mg(2)-Si$ distance, which is $2.86(3) \text{ \AA}$ compared with $Mg(1)-Si$ distance of $3.32(3) \text{ \AA}$. The $Mg(2)$ is depressed in high and is attracting OH-group forming short bond $Mg(2)-O(4) = 1.77(7) \text{ \AA}$ and at the same time inducing the elongation of two $Mg(1)-O(4)$ bonds which are $2.28(9) \text{ \AA}$. This arrangement is destroying the possible trigonal symmetry on both sets of trigonal axes in geometrically ideal arrangement.

The lizardite with equal number of μ and γ layers is trigonal with no buckling of Mg atomic planes. Two different contacts are formed between the layers, the distance between OH-group in μ -layer and $O(1)$ in basic tetrahedral layer is $2.68(8) \text{ \AA}$, the corresponding distance between OH-group in γ -layer and $O(1)$ is $3.52(9) \text{ \AA}$.

KRISTALNA STRUKTURA TRIKLINIČNE $PW_{8/26}$ BRONZE

R.Z.Dimitrijević¹, P.I.Tančić², U.B.Mioč³ i Z.P.Nedić³

¹Rudarsko-geološki fakultet, Institut za MKPG, Dušina 7, 11000 Beograd
²Geoinstitut, Rovinjska 12, 11000 Beograd
³Fakultet za fiziku hemije, Studentski Trg 16, 11000 Beograd

Monofosfatne volframove bronce (MPTB) čine veliku strukturnu grupu oksida čiju osnovu izgradju debli slojevi WO_6 oktaedara koje povezuju tetraedarski PO_4 monoslojevi. Ove bronce mogu se dalje podeliti u dve grupe: bronce sa heksagonalnim strukturalnim kanalima MPTB_h opštne formule $A_x(PO_4)_4(WO_3)_{2m}$ i bronce sa pentagonalnim kanalima MPTB_p^{4,5} opštne formule $(PO_4)_4(WO_3)_{2m}$. Ove dve grupe bronzi međusobno se razlikuju u relativnoj orijentaciji oktaedarskih lanaca u suksesivnim WO_3 oktaedarskim slojevima. Obe grupe jedinjenja intenzivno se ispitivaju poslednjih godina zbog neobičnih magnetskih i električnih svojstava.

MPTB bronza sastava $PW_{8/26}$ ispitivana u ovom radu dobijena je u procesu termalno indukovanih faznih transformacija⁷ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ kiseline na $600^\circ C$. U temperaturnom intervalu od $600-1150^\circ C$ MPTB bronza sa porastom temperature pokazuje polimorfne transformacije, Slika 1. Triklinična faza ($a_0=7.310(1)\text{\AA}$, $b_0=7.524(1)\text{\AA}$, $c_0=7.686(1)\text{\AA}$, $\alpha_0=88.90(1)^\circ$, $\beta_0=90.98(1)^\circ$, $\gamma_0=90.94(1)^\circ$), formirana je na $1150^\circ C$ posle 0.5h odgrevanja. Hemijska analiza faza na $600^\circ C$ i $1150^\circ C$ dala je sastav $PW_{8/26}$, a saglasno opštoj formuli za MPTB bronze sva četiri polimorfa imaju koeficijent u opštoj formuli, $m=16$.

Kristalna struktura triklinične faze određena je Rietveld-ovom analizom u prostornoj grupi PI (No. 2). Za prve cikluse rafiniranja korisćeni su atomski parametri WO_3 faze s obzirom na sličnost rendgenskih difraktograma praha. Polozaj P u centru simetrije određen je iz Fourier-ovih mapa diferentne sinteze. Finalna Rietveld-ova slika $PW_{8/26}$ MPTB bronza dobijena na bazi izračunatih atomskih i profilnih parametara, kao i vrednosti faktora slaganja ukazuju na njenu bazičnu izostrukturnost sa WO_3 fazom.

LITERATURA

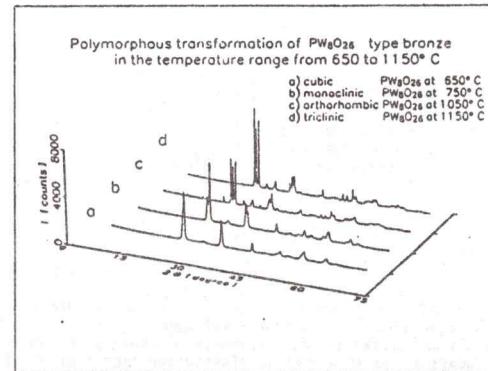
- J.Giroult et all., J. Solid State Chem., 44, 407, (1982).
- B.Domenges, M.Coreaud, P.Labbe and B.Raveau, Ibid 50, 173, (1983).
- A.Benmoussa et all., Acta Cryst., C40, 573, (1984).
- J.Giroult et all., Acta Cryst., B37, 2139, (1981).
- A.Benmoussa et all., J. Solid State Chem., 44, 318, (1982).
- Z.Tewelde medhin et all., J. Solid State Chem., 95, 21, (1991).
- U.Mioč et all., J. Mater. Sci., submitted, (1993).
- R.Diehl, G.Brandt and E.Salje, Acta Cryst., B34, 1105, (1978).

CRYSTAL STRUCTURE OF TRICLINIC $PW_{8/26}$ BRONZE

R.Z.Dimitrijević¹, P.I.Tančić², U.B.Mioč³ and Z.P.Nedić³

¹Faculty of Mining and Geology, Dept.of Cryst.,Dušina 7,11000 Belgrade
²Geoinstitute, Rovinjska 12,11000 Belgrade
³Faculty of Physical Chemistry, P.O.Box 137, 11000 Belgrade

The monophosphate tungsten bronzes (MPTB) form a large family whose framework is built up from WO_3 -type slabs interconnected through slices of PO_4 tetrahedra. These bronzes can be divided into two series, the monophosphates bronzes with hexagonal tunnels, $A_x(PO_4)_4(WO_3)_{2m}$, called MPTB_h¹⁻³ and the monophosphates bronzes with pentagonal tunnels $(PO_4)_4(WO_3)_{2m}$, called MPTB_p^{4,5}. These two series differ mainly one from the other by the relative orientation of the octahedral chains in the successive WO_3 -type slabs. According to their unusual magnetic and electronic⁶ transport properties the MPTB bronzes have been the subject of intense investigation in recent years. $PW_{8/26}$ bronze compound investigated in this paper was synthesized in the course of thermally induced phase transformation of $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$ acid at $600^\circ C$. In the temperature range from $600-1150^\circ C$, MPTB bronze $PW_{8/26}$ shows polymorphous transitions, Fig.1. The crystal structure of triclinic $PW_{8/26}$ phase was investigated by the Rietveld method in the centrosymmetric space group.



S1.1. Redgenski difraktogrami $PW_{8/26}$ bronzi.

MINERALOŠKE I KRISTALOGRAFSKE KARAKTERISTIKE BURNONITA
IZ Pb-Zn RUDNIKA VELIKI MAJDA

S.RADOSAVLJEVIĆ¹ R.DIMITRIJEVIĆ² L.J.CVETKOVIC² I V.ŠTRUMBERGER³

¹Institut ITNMS, ²Rudarsko Geološki fakultet, ³Geoinstitut, Džusina 7, 11000 Beograd, Jugoslavija.

Ležiste i rudnik Pb-Zn, Veliki Majdan nalazi se na južnim padinama Boranjskog granodioritskog masiva na par kilometara od kontaktno oreole a udaljeno je oko 25 km jugoistočno od Zvornika. Petrološki prikaz granodioritskog masiva kao i brojnih pojava kontaktno-metamorfih promena na ekolnim sedimentima i skrilljima da je S.Karamata¹. Boranjsko rudno polje obuhvata više lokaliteta, medju njima i rudnik Veliki Majdan koji predstavlja sistem stubastih, redje zidnih rudnih tela, deponovanih uglavnom na kontaktu trijaskih krečnjaka i kvarclitita sa plutonom. Stvaranje minerala u ležistu vršilo se u više sucesivnih faza koje odgovaraju jedinstvenom ciklusu mineralizacije³⁻⁶, sa različitim paragenezama od postmagmatskih do hidrotermalnih³⁻⁶. Minerali iz grupe sulfosoli u ovom ležistu mogu se podeliti u nekoliko grupa a neki od njih detaljno su ispitani⁶.

Prilikom ispitivanja mineralnih asociacija iz rudnog tela "58" rudnika Veliki Majdan zapazili smo burnonit sa koji prilažećemo preliminarno podatke. Ova sulfosna je javlja zajedno sa Ag-galenitom, sfaleritom, plitron i drugim mineralima a karakteristika je razlicit sadržaj As. Hemiske analize uradjene su na mikrosondi (Cambridge-Microscan M9) i date su u Tab.1, i na osnovu njih može se govoriti o prisustvu burnonita i nekim članova izomorfnog serije burnonit-seligmanit u ležistu. Količina odbijene svetlosti merena je u vazduhu na mikroskopu (Vikers, M-74) uz upotrebu interferencionalog filtra (Shott, 200mm) i SIC standarda (Leitz, No.514). Rezultati merenja prikazani su na Sl.1, i korelativni su sa literaturnim podacima¹. Rendgenska difrakciona ispitivanja (Phillips, PW-1710) izvršena su na cistom prahu burnonita (analiza *) a dimenzije jedinicne celije ($a_0=8.158(1)$ Å, $b_0=8.705(1)$ Å, $c_0=7.8118(6)$ Å i $V_0=554.8(2)$ Å³) izračunate su iz 66 refleksija pomoću programa Lscricpc u prostornoj grupi $Pn\bar{2}m$ (31). Podudaranje izračunatih dimenzija celije sa literaturnim podacima potvrđuje valjanost naših ispitivanja a ona čine doprinos poznavanju minerala iz grupe sulfo soli na tlu Republike Srbije.

LITERATURA

1. S.Karamata, Glasnik Prirod.Muzeja, Ser.A, 6/1, (1955)
2. S.Janković, RUDNA LEŽISTA SRBIJE, Beograd, 1990.
3. S.Rakić, Vesnik, knj.XVI, 55, (1958)
4. D.Radušinović, Radovi Geolnstituta, 14, (1963)
5. M.Radušić, Geol.Anali Balk.Poluotvara, knj.XXVII, 417(1960)
6. R.Dimitrijević i S.Rakić, Zapisnici SGD, 41, (1977)
7. S.Rakić, S.Radosavljević i R.Dimitrijević, JAM, 45 (1983)
8. S.Radosavljević i dr., XI Kong.Geologa Jugoslavije, kn.4,77(1988)

9. S.Radosavljević, R.Dimitrijević i S.Rakić, JAM, 169 (1985)

10. T.N.Cvileva i dr., Spravočnik, "NEDRA", Moskva, 1988.

MINERALOGICAL AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF BOURNONITE FROM Pb-Zn, MINE VELIKI MAJDA

S.RADOSAVLJEVIĆ¹ R.DIMITRIJEVIĆ² L.J.CVETKOVIC² I V.ŠTRUMBERGER³

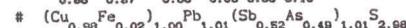
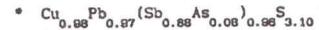
¹Institute ITNMS, Franse d'Epere 86, 11000 Belgrade,

²Faculty of Mining and Geology, Institute MKPG, Džusina 7, Belgrade,
³Geoinstitute, Rovinjska 12, 11000 Belgrade, Jugoslavija.

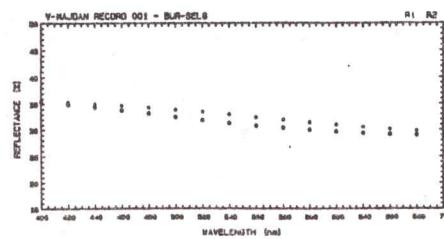
Bournonite from the Pb-Zn mine Veliki Majdan near Zvornik was investigated by optical (Fig.1), chemical (Tab.1) and X-ray powder diffraction method (unit cell in the text). The occurrence of bournonite in the hydrothermal paragenesis with Ag-galena⁶, pyrite, sphalerite, jamesonite⁶, boulangerite⁶, Ag-tetrahedrite⁶ and other minerals represent a new contribution to knowledge of sulphosalts minerals from Serbia.

Tabela 1. Hemiske analize burnonita iz rudnika Veliki Majdan.

mineral	S	Fe	Cu	Sb	As	Pb	Σ
burnonit *	21.20	0.05	13.02	22.84	1.28	42.92	101.31
As-burnonit #	20.24	0.23	13.13	13.44	7.72	44.45	99.21



Slika 1. Refleksiona kriva burnonita (*) iz Velikog Majdana



KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA SRBIJANIT, NOVI BORNI MINERAL
IZ IBARSKE DOLINE

Stevan Djurić*, Pavle Tančić*, Dobrica Stojanović**,
Branislav Potkonjak* i Gordana Radukić***

* Geoinstitut, Rovinjska 12, 11000 Beograd
** Magnohrom-Institut, P. fah 17, 36001 Kraljevo
*** Rudarsko-geološki fakultet, Djušina 7, 11000 Beograd

Za kalcijum borat heksahidrat, srbijanit, koga je prvi put pomenuo D. Stojanović 1992. na 1. konferenciji Srpskog kristalografskog društva, odredjene su kristalografske konstante.

Stojanović je tada dao podatke za izmerenu gustinu ($D_m = 2,55$), trvdinu ($H = 5$) i na osnovu optičkih merenja pretpostavlja da je ovaj mineral monokliničan.

Rendgenska ispitivanja smo obavili na fragmentu monokristala dimenzija 0,22 \times 0,34 \times 0,5 mm³ na rendgenskom goniometru za oscilacije i Vajsenbergovom goniometru. Snimljena su tri oscilaciona dijagrama i određeni parametri a, b i c. Kristal je zatim orijentisan oko b ose, pa je kristal prebačen na vajsenbergov goniometar, gde je izmeren i ugao β iz dijagrama [h0l]. Dijagram praha, koji je takođe snimljen, indeksovan je koristeći kao polazni podatak za utvrđivanje, vrednosti dobijene sa oscilacionim i vajsenbergovim dijagramima. U prvi mah ovo je bilo neizvodljivo. Ustanovili smo, snimajući nov vajsenbergov dijagram [h3l] dvostruku razliku u parametru c. Do ove razlike je došlo usled sistematskih gašenja za prostorne grupe P2/c i Pc, kod kojih se refleksije [h0l] tipa pojavljuju samo kao parne ([h0l]: 1 = 2 n). Da bi smo napravili razliku između pomenutih prostornih grupa, uradili smo odgovarajući test. Dileme pri indeksovanju dijagrama praha smo rešili koristeći se indeksovanjem vajsenbergovim dijagramima. Indeksovanje je 69 refleksija na dijagramu praha i metodom najmanjih kvadrata iz svih ovih refleksija izračunata je jedinična celija.

ICP analizom je utvrđeno da mineral sadrži: CaO 30,28%; B₂O₃ 54,97%; CO₂ (gasnom volumetrijom) 0,36% i H₂O (iz razlike) 14,25%; Σ = 99,86%. Ostatak do 100% se sastoji od oksida Mg, Sr, Na, K, Fe, Mn, Cr, Ba, Cu, Zn, P, Ti i Al. Idealna formula je Ca₂B₆O₈(OH)₆.

Optička merenja, vršena u monohromatskoj Na svetlosti dala su sledeće rezultate: Dvoosan, negativan; $\alpha = 1,580(2)$; $\beta = 1,605(2)$ i $\gamma = 1,623(1)$. $2V \approx 62^\circ$; $r > v$ srednja, $y = b$.

Mineral kristališe monoklinično i ima sledeće parametre rešetke: $a_0 = 7,238(1)\text{\AA}$; $b_0 = 8,136(2)\text{\AA}$; $c_0 = 8,385(2)\text{\AA}$; $\beta = 98,29(2)^\circ$; $V_0 = 488,6(2)\text{\AA}^3$. Prostorna grupa je P_c (br. 7). Gustina $D_m = 2,55$ i $D_e = 2,55$ takođe; $Z = 2$.

Mineral sa ovim osobinama nismo našli u literaturi, pa možemo da potvrdimo da se radi o novom mineralu.

CRYSTALLOGRAPHIC DATA FOR SRBIJANITE, NEW BORON MINERAL
FROM IBAR VALLEY, SERBIA, YUGOSLAVIA

STEVEN DJURIĆ*, PAVLE TANČIĆ*, DOBRICA STOJANOVIĆ**, BRANISLAV POTKONJAK* AND
GORDANA RADUKIĆ***

* Geoinstitut, Rovinjska 12, 11000 Belgrade, Yugoslavia
** Magnohrom-Institut, P.O. Box 17, 36001 Kraljevo, Yugoslavia
*** Rudarsko-geološki fakultet, Djušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

The first report about determination of Srbianite, calcium borate hexahydrate, come from D. Stojanović (1992) without crystallographic data except non indexed X-ray powder pattern. This mineral was described as the white and colorless crystals up to 40 mm large, found in the borehole approx. 60 km south from Kraljevo, Serbia, Yugoslavia. Associated minerals are minerals colemanite, veatchite, hydroboracite piskanite, probertite, ulexite nobleite, howlite, organic compounds and others.

Optically biaxial, negative, with $\alpha_{Na} = 1.580(2)$; $\beta_{Na} = 1.605(2)$ and $\gamma_{Na} = 1.623(1)$; $2V \approx 62^\circ$; $r > v$ mean, $y = b$.

The unit cell, determined by oscillation and Weissenberg photographs, refined by least squares method of powder pattern from 69 indexed reflections, checked by Weissenberg photographs, was monoclinic: $a_0 = 7.238(1)$, $b_0 = 8.136(2)$, $c_0 = 8.385(2)$ Å, $\beta = 98.29(2)^\circ$, $V_0 = 488.6$ Å³. The space group is P_c (# 7). $Z = 2$. $d_{cal} = 2.55$ g/cm³, $d_{meas} = 2.55$ g/cm³, hardness (Mohs) = 5.

ICP analyses yield: CaO 30.28, B₂O₃ 54.97, CO₂ (by gas volumetry) 0.36 and H₂O (by difference) 14.25 %. The rest amount up to 100 % consists of MgO, SrO, Na₂O, K₂O, FeO, MnO, Cr₂O₃, BaO, CuO, ZnO, P₂O₅, TiO₂ and Al₂O₃.

Ideal formula: 2CaO 3B₂O₃ 3H₂O or Ca₂B₆O₈(OH)₆. The name is for place of occurrence.

Because the mineral with a such properties is not described previously, we can confirm that srbianite is a new mineral.

А. Дангић, С. Ђурић, Б. Стјајевић, Д. Прелевић
Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду,
Ђушина 7, 11000 Београд, Југославија

КРИСТАЛОГРАФСКО-ГЕОХЕМИЈСКА ПРОУЧАВАЊА ТУРМАЛИНА
СА ГОЛИЈЕ (ЈЗ СРБИЈА)

У подручју планине Голије, у југозападној Србији, које припада Копаоничкој области терцијарног магматизма и металогенеје, терцијарни интермедијарни магматски комплекс је представљен плутонско-субвулканским, вулканским и вулкано-кластичним масама, а тонско-субулкански фундамент је највећим делом дринско-иванџички палеозојско-мезозојски комплекс. Бројна орудија (Pb, Zn, Ag, Bi, W, Mo, As, Sb, B, U и др.) и индикативне алтерације стена појављују се и у магматима и у гостестима фундамента. Турмалин је откријен на два локалитета - Голијске реки и Радуловцу, у различитим геолошко-геохемијским срединама: на првом у ендоконтактном ободу гранодiorит-кавармонионитског масива, са Bi-W-Mo-As минерализацијом, на другом у тракастим коритима и скарновима, са W, As, Bi, Mo, Cu, Fe-сулфидним орудијима (Стјајевић, 1992). У овом раду се приказују резултати првих минералошког, оптичког, рендгенских и геохемијских проучавања појединачног узорка турмалина са ових локалитета.

Турмалин се у Голијској реци појављује у призматичним кристалима величине до 2 см, заједно са кварцом и плагиокласом. Микроскопским проучавањима је утврђено да су кристали оптички нехомогени, што указује да су сложеног састава. У Радуловцу, турмалин се појављује у виду маса и радијалних агрегата, у асоцијацији са кварцом и сулфидима. Микроскопска проучавања су показала да је турмалин оптички хомоген.

Параметри кристалне решетке добијени преко података рендгенске дифракције праха, прорачуном методом најмлађих квадрата, на основу 75 (Голијска Река) и 73 (Радуловач) рефлексија (скупљене и н. ω_2), индексованих на хексагоналну јединичну ћелију, су: $a_0 = 15.965(3)$, $c_0 = 7.1604(5)$ Å, и $V = 1580.6(6)$ Å³ (Голијска Река), и $a_0 = 15.945(4)$, $c_0 = 7.2177(7)$ Å, и $V = 1589.2(7)$ Å³ (Радуловач).

Разлике у величини параметара кристалне решетке указују на разлике у саставу проучаваних турмалина, што је такође индицирано и оптичким микроскопским проучавањима. На основу добијених параметара решетке и дијаграма Epprecht-а (1953) најено је да турмалин Радуловца представља дравит (93-95 %) са неким шерлјитским компонентама (5-7 %), а турмалин Голијске Реке би био прелазног дравитско-мерлитског састава (однос око 60:40) и са извесним садржајем елбаситске компоненте.

ЛИТЕРАТУРА

- Epprecht, W. (1953) Schweiz. Min. Petr. Mitt., 33, 2, 481-505.
Stajević, B., (1992) Zbornik Radova Rud.-geol. fak., 29-31, 31-38.

A. Dangić, S. Djurić, B. Stajević, D. Prelević
Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade,
Đušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia

CRYSTALLOGRAPHIC-GEOCHEMICAL STUDY OF TOURMALINE
FROM THE GOLIJA MT. (SW SERBIA)

At the Golija Mt., in the south-west Serbia, which behinds to the Kopaonik magmatic and ore district, the Tertiary intermediary magmatic complex is represented by plutonic-subvolcanic, volcanic, and volcano-clastic masses, and most of the ground is the Drina-Ivanjica schist complex of Paleozoic-Mesozoic age. Numerous ore occurrences (Pb, Zn, Ag, Bi, W, Mo, As, Sb, B, U,etc.) and endogenic rock alterations appear in both magmatic and surrounding rocks. Tourmaline is discovered at two localities - the Golijaka Reka and the Radulovac, as appearing in different geological-geochemical facies: in the endocontact rim of the granodiorite-quartz-monzonite massif, with Bi-W-Mo-As mineralizations, and in the laminar hornfels and scars, with W, As, Bi, Mo, Cu, Fe-sulfide ore occurrences (respectively) (Stajević, 1992). The present paper reports the first results on mineralogical,optical,XRD, geochemical investigation of two tourmaline specimens, one from each localities.

Tourmaline at the Golijaka Reka occurs in euhedral crystals up to 2 cm in size, associated with quartz and feldspar. The thin section study shows that the crystals are optically inhomogeneous, which indicates their complex composition. At the Radulovac, tourmaline occurs in masses and radial aggregates, in an association with quartz and sulfide minerals. In the thin section, tourmaline is optically homogeneous.

The cell parameters obtained by least-squares refinement of powder diffraction data, based on 75 (Golijaka Reka) and 73 (Radulovac) indexed Hexagonal unit cell reflections (a_0 , c_0 including) are: $a_0 = 15.965(3)$, $c_0 = 7.1604(5)$ Å, and $V = 1580.6(6)$ Å³ (Golijaka Reka), and $a_0 = 15.945(4)$, $c_0 = 7.2177(7)$ Å, and $V = 1589.2(7)$ Å³ (Radulovac).

The differences in cell parameters indicate some differences in tourmaline composition, which are also indicated by optical studies. Based on determinated cell parameters and the Epprecht's (1953) diagrams, tourmaline from the Radulovac was determinated as dravite (93-95 %) with some shelr component (5-7 %), and tourmaline from the Golijaka Reka was found to be of transition dravite-sherl composition (ratio around 60:40) and maybe with some elbaite component.

REFERENCES

- Epprecht, W. (1953) Schweiz. Min. Petr. Mitt., 33, 2, 481-505.
Stajević, B., (1992) Zbornik Radova Rud.-geol. fak., 29-31, 31-38.

Indeksi za kvantifikaciju stepena
smeikitizacije u zemljištu

Nikola Kostić, Jasmina Milićević, Dragan Jovšić
Laboratorijska za mineralogiju zemljišta
Poljoprivredni fakultet, Zemun, Nemanjina 6

Izvod.- Kvantitativna procena sadržaja minerala glina u zemljištu i sedimentnim stenama je veoma otežana zbog nepravilnosti u njihovim strukturama, pojava interstratifikacija i interkalacija u okviru mešovito-slojevitih silikata. Proučavanje transformacija minerala glina u zemljištu zasnovano je na promenama prilikom kontrakcije ili ekspanzije filosilikata posle hemijske ili fizičke obrade uzorka, npr.: stepen otvaranja ilita i hlorita, stepena interkalacije Al-hidroksidima i dr.

Relativni stepen kontrakcije ili ekspanzije filosilikata može se proceniti korišćenjem jednostavne numeričke indeks metode. Ona može da posluži kao značajen dodatak tradicionalnom opisivanju difraktograma. Indeksi se računaju na osnovu razlike integrala pod difrakcionom krivom u određenom opsegu ugla θ za dijagrame dobijene posle zasićivanja K, Li ili Mg, i zasićivanja etilen-glikolom (EG).

Za određivanje stepena smeikitizacije korišćena su dva indeksa. Prvi za određivanje vrste procesa stvaranja (transformacija / neoformacija) a drugi za određivanje dominantne vrste smektita (montmorionit / beidelit). Proces stvaranja određen je iz razlike integrala difraktograma uzorka zasićenog KCl i sušenog na 110°C i istog uzorka naknadno tretiranog parama etilen glikola. Za određivanje vrste smektita primenjen je modifikovan Green-kelly-Thorez test. Posle zasićivanja LiCl, i sušenja na vazduhu, zagrevanja na 250°C i naknadnog tretmana etilen-glikolom.

Indeksi za kvantifikaciju stepena transformacija minerala glina u zemljištu omogućavaju numeričko uporedjivanje difraktograma uzorka frakcije gline i prsha. Preporučuje se upotreba indeksa samo za uzorke iz istog zemljишnog profila, katene, hronosekvence ili litosekvence zemljišta pošto metoda nema potpunu kvantitativnu vrednost.

Index for an Estimation of the Degree of Smectitisation
in Soils

Nikola Kostić, Jasmina Milićević, Dragan Jovšić
Laboratory for Soil Mineralogy
Faculty of Agriculture, Zemun, Nemanjina 6

Abstract.- Simple numerical method for routine X-ray diffraction investigations of soil samples are needed but are unavailable due to the mineral mixing and intergrades. Proposed set of indices could facilitate a comparative estimation of proportions of K, Mg or Li collapsible minerals especially for vermiculite and smectites, as well as proportions of hidroxy intercalated and after swelling inter-layers and minerals, after solvation with ethylene glycol.

The indices are based on an estimation of the shifting of the X-ray diffraction pattern (diffractogram) of d_{001} spacing due to various saturations.

A lithium contraction and a potassium contraction index express the degree of interlayer contraction upon Li or K saturation relative to K and / or Mg saturated sample, respectively. .

Subtracing the K from Li yields an $\Delta Li-K$ index expressing relative proportions of neoformed smectite and beidelite forms. Other useful indices may be based on contraction after K-saturation and heating to 110°C compared with Mg - saturation at 25 °C, will indicate the presence of interstratified vermiculite and high charge smectite. Also, glycerol - expansion index could be calculated as an aid in comparing of proportions of interstratified smectites.

The indices can be a useful aid in the study of mineral transformations when computer analyses of X-ray diffractograms is unavailable.

TERMALNO INDUKOVANE FAZNE TRANSFORMACIJE
Ca FORMI LTA I FAU ZEOLITA

V.Dondur¹, R.Dimitrijevic² i A.Kremenovic²

¹Fakultet za Fizičku Hemiju, Studentski Trg 16, 11000 Beograd

²Rudarsko Geološki fakultet, Dusina 7, 11000 Beograd, Jugoslavija

Publikovani rezultati¹⁻⁴ o faznim transformacijama M-LTA ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$) zeolita iznad 700°C promovisali su zeolite kao perspektivne prekursore za sintezu novih aluminosilikatnih materijala. Tako je postupkom visokotemperaturene fazne transformacije, moguće uredenu aluminosilikatnu mrežu LTA zeolita prevesti u kristobalitski, tridimitski^{2,3}, ANA^{3,4} ili ABW^{3,4} strukturni tip mreže sa istim stepenom uredjenosti. Ovakav relativno prost nadin sinteza aluminosilikatnih faza otvara mogućnost kreiranja uredjenosti Si i Al katjona u određenoj meri što drugim metodama nije moguće. Podaci o faznim transformacijama LTA i FAU zeolitskih mreza izmenjenih dvovalentnim katjonima su oskudni⁵. Njihovo poznавање je važno kako sa aspekta mehanizma rušenja zeolitske rešetke tako i sa stanovišta transformacije tetraedarskih jedinica u amorfnom prekurzoru kao i njihovog uredjenja u rešetu novonastale faze. U ovom radu prezentirani su rezultati ispitivanja transformacija M-LTA i M-FAU zeolita ($M=Ca, Sr, Ba$) koji se odnose na Ca. Fazne transformacije Ca-LTA zeolita u funkciji temperature od 700 - 1600°C prikazan su na Sl.1. Ca-LTA rešetka se ruši izmedu 750 i 800°C i nastaje nanostrukturisani $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ prekursor. Nakon odgrevanja iznad 900°C dovodi do rekristalizacije tetraedarskih SBU jedinica prekursora u mesavinu dve faze istog sastava i to heksa-CaAl₂Si₂O₈ ($a_0=5.1143(6)$ Å, $c_0=14.77(1)$ Å) i anortita (na 1700°C , $a_0=8.176(2)$ Å, $b_0=12.831(9)$ Å, $c_0=14.151(9)$ Å, $\alpha_0=93.08^{\circ}(4)$, $\beta_0=115.70^{\circ}(3)$, $\gamma_0=91.20^{\circ}(4)$). Heksagonalni polimorf je metastabilan i na 1050°C transformiše se u anortit čija je stabilnost do 1600°C . Transformacija Ca-FAU prekursora završava se na 1000°C formiranjem anortita koji je ispitivan do 1400°C . Anortitske faze formirane iz LTA i FAU prekursora međusobno se razlikuju po stepenu uredjenosti Al,Si mreze.

Struktурно ispitivanje heksa-CaAl₂Si₂O₈ faze metodom Ritvelda je obavljeno na Ca-LTA prekursoru koji je zaren na 990°C i predstavlja mesavinu heksa faze i anortita. Finalna Ritveld-ova slika učaćnjavanja dvofaznog uzorka je prikazana na Sl.2. zajedno sa izracunatim faktorima slaganja.

LITERATURA

1. V.Dondur and R.Dimitrijevic, J.Solid State Chem., 63, 46 (1981)
2. M.Ristic et all., Science of Ceramics, 10, 359 (1980)
3. R.Dimitrijevic and V.Dondur, J.Solid State Chem., submitted
4. R.Dimitrijevic et all., J.Solid State Chem., 95, 335 (1991)
5. A.Berger i dr., Izv.Akad.Nauk.SSSR, Himiceskaja, 10, 2129 (1971)
6. Y.Takeuchi and G.Donnay, Acta.Crystal., 12, 465 (1959)
7. H.Kroll and W.Muller, Phys.Chem.Minerals, 5, 255 (1980)

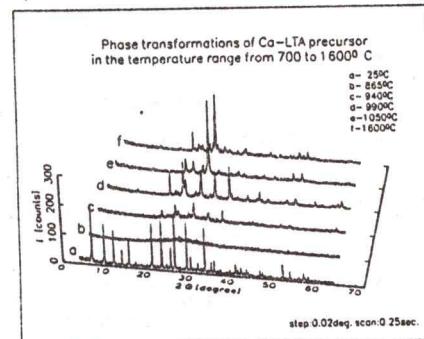
THERMALLY INDUCED PHASE TRANSFORMATION
OF Ca FORMS OF LTA AND FAU ZEOLITES

V.Dondur¹, R.Dimitrijevic² i A.Kremenovic²

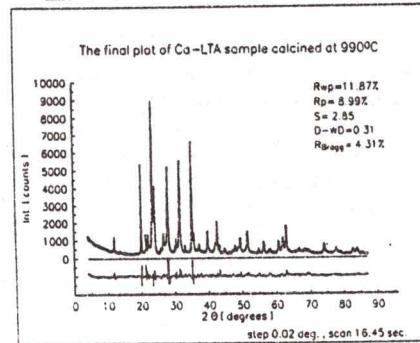
¹Faculty of Physical Chemistry, Studentski Trg 16, 11000 Belgrade

²Faculty of Mining and Geology, Džusina 7, 11000 Belgrade, Jugoslavija

Recently published articles¹⁻⁴ promoted zeolites as perspective precursors for a synthesis of new aluminosilicates. In the present paper the high temperature transformations of Ca-LTA and Ca-FAU zeolites were investigated. After calcination at 1100°C both started zeolites frameworks were transformed in anorthites. The crystal structure of hexagonal CaAl₂Si₂O₈ phase was investigated by the Ritveld method.



Sl.1 - Fazne transformacije Ca-LTA zeolita od sobne temperaturе do 1600°C .



Sl.2 - Finalna Ritveld-ova slika uzorka Ca-LTA zeolita odgrevanog na 990°C , lh.

KRISTALOGRAFSKI PARAMETRI USOVITA, $\text{Ba}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{AlF}_6)_2$

I.Petrović i L.J.Karanović

Katedra za kristalografiju, Rudarsko-geoški fakultet, Dušina 7,
11000 Beograd, Jugoslavija

Iz podataka, dobijenih difrakcijom sa sprašenog uzorka, a uz korišćenje programa za IBM-AT kompatibilne personalne računare, (TREOR, VISSER i LSUCRIPC), indiciran je dijagram praha, izračunati parametri jedinične celije i odredena moguća prostorna grupa sintetičkog usovita $\text{Ba}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{AlF}_6)_2$, kao i prirodnog usovita $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{AlF}_6)_2$, navedenog u JCPDS datoteci (br. 19-1391). Uslovi ispitivanja i rezultati su prikazani u tabelama 1 i 2.

Tabela.1. Uslovi ispitivanja usovita $\text{Ba}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{AlF}_6)_2$

Difraktometar	PHILIPS PW1710
Zračenje	Cu LFF 40kV 30mA
Talasna dužina (\AA)	1,54178
Opseg uglova ($^{\circ}2\theta$)	10-60
Korak ($^{\circ}2\theta$)	0,01
Vreme po koraku (s)	0,5

Tabela.2. Izračunate dimenzije jediničnih celija (\AA) usovita

$\text{Ba}_2(\text{CaMg})(\text{AlF}_6)_2$	$\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{AlF}_6)_2$
$a = 14,460(6)$	$a = 14,379(7)$
$b = 13,661(7)$	$b = 13,636(9)$
$c = 9,330(2)$	$c = 9,309(3)$
$\beta = 103,98(3)^{\circ}$	$\beta = 104,08(4)^{\circ}$
$V = 1789(2) \text{\AA}^3$	$V = 1770(2) \text{\AA}^3$
prostorna grupa: $P2_1/m$ ili $P2_1$	

Povećanje dimenzija jedinične celije usovita $\text{Ba}_2(\text{CaMg})(\text{AlF}_6)_2$ u odnosu na usovit $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{AlF}_6)_2$ je posledica delimične zamene manjeg jona Mg^{2+} većim jonom Ca^{2+} .

CRYSTALLOGRAPHIC DATA FOR USOVITE, $\text{Ba}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{AlF}_6)_2$

I.Petrović and L.J.Karanović

Crystallographic Laboratory, Faculty of Mining and Geology,
University of Belgrade, Djušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia.

From data obtained by x-ray powder diffraction method, using programs TREOR, VISSER and LSUCRIPC on an IBM-AT compatible PC, all reflections are indexed, unit cell parameters and possible space groups are determined.

Experimental conditions and results for synthetic usovite $\text{Ba}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{AlF}_6)_2$ and natural usovite $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{AlF}_6)_2$ (JCPDS, N°. 19-1391) are given in tables 1 and 2.

Table.1. Experimental conditions for $\text{Ba}_2(\text{Ca},\text{Mg})(\text{AlF}_6)_2$

Diffractometer	PHILIPS PW1710
X-ray tube	Cu LFF 40kV 30mA
Wavelength (\AA)	1.54178
Profile range ($^{\circ}2\theta$)	10-60
Step width ($^{\circ}2\theta$)	0.01
Step time (s)	0.5

Table.2. Calculated unit cell parameters (\AA) for usovite

$\text{Ba}_2(\text{CaMg})(\text{AlF}_6)_2$	$\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{AlF}_6)_2$
$a = 14,460(6)$	$a = 14,379(7)$
$b = 13,661(7)$	$b = 13,636(9)$
$c = 9,330(2)$	$c = 9,309(3)$
$\beta = 103,98(3)^{\circ}$	$\beta = 104,08(4)^{\circ}$
$V = 1789(2) \text{\AA}^3$	$V = 1770(2) \text{\AA}^3$
Space group: $P2_1/m$ or $P2_1$	

The increasing lattice cell parameters of $\text{Ba}_2(\text{CaMg})(\text{AlF}_6)_2$ indicate possible incorporation of bigger Ca^{2+} ion at the place of smaller Mg^{2+} .

TERMICKA STABILNOST PARAMETARA ELEMENTARNE CELIJE
POLI- β -HIDROKSIBUTIRATA (PHB)

Z. Skrbic, V. Divjakovic, Institut za fiziku PMF Novi Sad

Biopolimer poli- β -hidroksibutirat (PHB) pripada klasi visoko kristalnih polimera. Kristalise u regularnoj helikoidalnoj konformaciji (prostorna grupa No 19) sa dva antiparalelna lanca (duz ose c) u ortorombskoj elementarnoj celiji i parametrima celije $a=5,76 \text{ \AA}$, $b=13,20 \text{ \AA}$ i $c=5,96 \text{ \AA}$ /1/.

Metodom rasejanja X-zraka u širokogaonom području (WAXS) na uzorku (PHB) ispitana je termička stabilnost parametara elementarne celije. WAXS difraktogrami uzorka snimani su na difraktometru sa prah (Philips PW 1050) sa modulom (Anton Paar HTK 10) za kontrolisano grejanje uzorka. Uzorak je zagrevan od sobne temperature do rastopa, pri čemu su difraktogrami snimani nakon izotermnog tretmana uzorka u trajanju od jednog časa na zadatim temperaturama. Difraktogrami su takođe snimani pod istim uslovima pri hlađenju uzorka iz rastopa. Na osnovu položaja (20), difrakcionih maksimuma (020), (110) i (101), određeni su parametri elementarne celije a, b i c u funkciji temperature. Metodom najmanjih kvadrata ove vrednosti su podešavane na funkciju $y=y_0(1+\lambda t)$, gde je y_0 vrednost odgovarajućeg parametra na 0°C , λ termički koeficijent sirenja i t temperatura.

Podešavanje eksperimentalnih podataka na navedenu linearnu zavisnost pokazuje da se parametar a menja sa temperaturom, pri čemu se za odgovarajući koeficijent termičkog sirenja dobija vrednost $\lambda=1,420,3 \text{ K}^{-1}$. Istovremeno parametri b i c ostaju nepromjenjeni. Za parametar c ovakav rezultat se mogao očekivati jer njegova vrednost zavisi isključivo od konformacije makromolekula. Povećanje vrednosti parametra a sa porastom temperature može se objasniti delimičnom promenom ortorombske celije u heksagonalnu /2/ što omogućava prostorno i energetski povoljnije pakovanje makromolekula. Hlađenjem uzorka, tj. kristalizacijom iz rastopa, prvo se formira smektička pseudohexagonalna mrežka, koja snižavanjem temperature prelazi u stabilnu ortorombsku.

Postojeći difraktogrami su poslužili za nalaženje koeficijenta k u izrazu za stepen kristalnosti po metodi Hermans-Weidinger /3/. Ova vrednost je određena i iznosi $k=1,06 \pm 0,08$. Stepen kristalnosti PHB određen na ovaj način je linearna funkcija temperature i pokazuje veće vrednosti pri hlađenju. Ovo se objašnjava delimičnom termičkom degradacijom polimera /4/ u toku ukupnog termičkog tretmana uzorka PHB.

LITERATURA

- /1/. Cornibert J. and Marchessault R.H., *Mol.Biol.*, 1972, 71, 735-756
- /2/. *Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids*, Edited by Norman March and Mario Tosi, Plenum Press, 1984, New York, 43-45
- /3/. A. Weidinger and P. H. Hermans, *Macromol. Chem.*, 1961, 50, 98-115
- /4/. Holmes P. A., *Developments in Crystalline Polymers-2*, Ed. D.C. Bassett, Elsevier, Amsterdam, 1988.

THERMAL STABILITY OF UNIT CELL PARAMETERS OF POLY- β -HYDROXYBUTRATE (PHB)

Z.Skrbic, V.Divjakovic, Institute of Physics, Faculty of Sciences Novi Sad

Biopolymer poly- β -hydroxybutrate (PHB) belongs to the class of highly crystallic polymers. It crystallizes in the regular helicoidal conformation (space group No 19) with two antiparallel chains (along c-axis) and orthorhombic unit cell with cell parameters $a=5,76 \text{ \AA}$, $b=13,20 \text{ \AA}$ i $c=5,96 \text{ \AA}$ /1/.

Thermal stability of unit cell parameters of PHB sample was studied using x-ray diffraction in the wide angle region (WAXS). WAXS diffractograms were taken on the powder diffractometer (Philips PW 1050) with the module (Anton Paar HTK 10) for controlled sample heating. Sample was heated from room temperature till the melt, the diffractograms being recorded after the isothermal treatment of the sample during an hour at given temperatures. Diffractograms were also taken under the same conditions during the cooling of the sample from the melt. On the basis of the position (20) of the diffraction maxima (020), (110) and (101), unit cell parameters a, b and c were determined as the function of the temperature. These values were fitted using least squares fit to the function $y=y_0(1+\lambda t)$, where y_0 is the value of the corresponding parameter at 0°C , λ is the thermal expansion coefficient and t denotes the temperature.

The above described linear fit of experimental data shows that the parameter a changes with temperature with the thermal expansion coefficient $\lambda=1,420,3 \text{ K}^{-1}$. Meanwhile, parameters b and c remain unchanged. Such result was to be expected for the parameter c since its value depends solely on the conformation of the macromolecule. The increase of the parameter a with temperature could be explained by the partial transformation of the orthorhombic cell into the hexagonal one /2/ which cause spatially and energetically more favourable macromolecular packing. In the process of cooling, i.e. the crystallization from the melt, there forms a smectic pseudohexagonal lattice first, which by temperature lowering turns into the stable orthorhombic one.

The diffractograms obtained allowed us to determine the coefficient k in the expression for the degree of crystallinity according to Hermans-Weidinger method /3/. This value was determined to be $k=1,06 \pm 0,08$. The degree of crystallinity of PHB determined in this way is a linear function of the temperature and shows higher values during cooling. This is explained by the partial thermal degradation of the polymer /4/ during the complete thermal treatment of PHB sample.

REFERENCES

- /1/. Cornibert J. and Marchessault R.H., *Mol.Biol.*, 1972, 71, 735-756
- /2/. *Polymers, Liquid Crystals, and Low-Dimensional Solids*, Edited by Norman March and Mario Tosi, Plenum Press, 1984, New York, 43-45
- /3/. A. Weidinger and P. H. Hermans, *Macromol. Chem.*, 1961, 50, 98-115
- /4/. Holmes P. A., *Developments in Crystalline Polymers-2*, Ed. D.C. Bassett, Elsevier, Amsterdam, 1988.

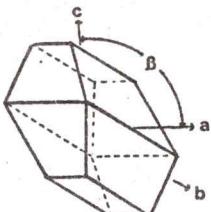
КРИСТАЛОГРАФСКИ ПОДАЦИ ЗА 2-МЕТИЛПИРИДИНИУМ
ТРИХЛОРОМАНГАНАТ, $(C_6H_5NH)[MnCl_3]$

Стеван Ђурић¹, Коста Николић² и П. М. Николић³

¹ Рударско-геолошки факултет, Београд, Ђушина 7
² Фармацеутски факултет, Београд, Војводе Степе 450
³ Задржана лабораторија за нове материјале САЗУ,
Београд, П. фах 816

У циљу испитивања луминисцентних особина комплексних једињења, синтетизован су кристали $(RH)_2MnCl_4$ и $RH(MnCl_3)$, где је RH протонован 2-метилпиридин. Електронска структура магнана код ових комплексних једињења је од великог теоретског значаја за луминисценцију. У овом раду приказани су резултати кристалографских мерења на кристалима $RH(MnCl_3)$. Кристали су прозирни, ружичасте боје, слабо хигроскопни, величине између 0,04 mm и 1,2 mm. Многи од њих су отшћени и представљени су само фрагментима, а неки су у друзама или блажинама. Ипак, облик им је могао бити реконструисан, па и оптички одређен једнокружним гониометром марке Unicam, тип S.25. Како се на слици 1 може видети, најразвијеније пљосни на кристалима су клиновидне, ортодоме и база. На истом гониометру смо осцилационом методом помоћу филма одредили приближне параметре решетке a_0 , b_0 и c_0 , док смо угао β одредили оптичким мерењима са пљосни дома $[h0l]$ и $[-h0l]$ према пљосни базе. Доме $[0kl]$ су биле симетричне, па се може закључити да се ради о моноклинничним кристалима. Потошто су кристали били делничично хигроскопни, претходно смо морали кристале да затапамо у линдеманове капиларе. Од овако добијених података смо пошли да би смо тачно одредили параметре решетке. Дифрактограм праха овог материјала дао је 72 рефлексије до $2\theta = 70^\circ$. Све рефлексије смо индексовали и параметре решетке утврдили методом најмањих квадрата. Параметри кристалне решетке 2-Метилпиридинијум трихломанганата, $(C_6H_5NH)[MnCl_3]$ јесу:

$$a_0 = 8.059(3) \text{ \AA}; b_0 = 7.232(2) \text{ \AA}; c_0 = 9.817(4) \text{ \AA}; \beta = 100.90(2)^\circ; V_0 = 561.8(4) \text{ \AA}^3; D_{\text{lim}} = 1.69 \text{ g/cm}^3; D_{\text{irr}} = 1.73 \text{ g/cm}^3; Z = 2.$$



Сл. 1. Кристалне форме 2-метилпиридинијум трихломанганата
Fig. 1. The crystal forms of 2-methylpyridinium trichloromanganate

CRYSTAL DATA ON 2-METHYL PYRIDINIUM TRICHLOROMANGANATE,
 $(C_6H_5NH)[MnCl_3]$

Stevan Djurić¹, Kosta Nikolić² and P. M. Nikolić³

¹ Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, 11000 Beograd, Djudišina 7
² Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, 11000 Beograd, Vojvode Stepe 450
³ Joint Laboratory for Advanced Materials of SASA (Serbian Academy of Science and Arts) 11000 Beograd P.O. Box 366

The optical properties of various complex compounds of manganese(II) with different heterocyclic bases have been studied for almost thirty years. These complex component belong to the $(RH)_2MnCl_4$ and $RH(MnCl_3)$ types, where RH is protonated 2-methylpyridine. The effect of the ligand field in the luminescence properties of some of these complex compounds was previously investigated. The electronic structure of manganese(II) in these complex compounds is of great theoretical interest. In this paper crystal data on 2-methylpyridinium with manganese chloride $RH(MnCl_3)$ is presented. The main aim was to increase our knowledge of the energy band structure and various energy states which should help towards a better understanding of optical experimental results.

Synthesized crystals of this compound were slightly red, faintly hygroscopic and transparent. Their sizes were between 0.04 mm and 1.2 mm. Many of them were damaged and twined so that only fragments of the single crystals could be used for crystallographic investigations. The crystal forms are shown in Fig. 1. Three main forms of faces have developed on these crystals: $[h0l]$, $[0kl]$ and $[00l]$. Because they are hygroscopic, they were first fused in a Lindeman glass capillary. The fragments of the single crystals with dimensions of about 0.8 mm were oriented and oscillation photographs were taken using the single crystal goniometer "Unicam", type S.25. From these photographs the unit cell parameters a , b and c were measured. The angle β was obtained optically, using the same instrument. This data was used as a "starting point" to indexing a powder diagram, taken by a Philips, PW 1820 diffractometer. All 72 peaks, including $K\alpha_2$, obtained with monochromatic $\lambda CuK\alpha$ radiation up to $2\theta = 70^\circ$ was indexed to a monoclinic unit cell:

$$a_0 = 8.059(3) \text{ \AA}; b_0 = 7.232(2) \text{ \AA}; c_0 = 9.817(4) \text{ \AA}; \beta = 100.90(2)^\circ; V_0 = 561.8(4) \text{ \AA}^3.$$

The density was also measured, and the number of molecules per unit cell was calculated:

$$D_m = 1.69 \text{ g/cm}^3; D_c = 1.73 \text{ g/cm}^3; Z = 2.$$

ИНДЕКС АУТОРА - AUTHOR INDEX

Andelković, K.	9	Milinković, R.	21
Antić, B.	23	Miljković, D.	7, 34, 36
Argay, Gy.	6	Mioč, U.	44
Berneth, G.	8, 35	Mitić, M.	23
Cvetković, Lj.	19, 28, 45	Napijalo, M.Lj.	23
Dangić, A.	13, 47	Nedić, Z.P.	44
Dimitrijević, R.	19, 20, 25, 28, 43, 44, 45, 49	Niketić, S.R.	11, 12, 37, 38
Divjaković, V.	51	Nikolić, K.	52
Djarmati, Z.	6	Nikolić, P.M.	26, 52
Dondur, V.	25, 49	Obradović, Lj.	14
Đorđević, D.	15	Pejović, V.	29
Đurić, S.	13, 16, 18, 26, 46, 47, 52	Petranović, N.	43
Engel, P.	6	Petrović, I.	50
Gaši, K.	34, 36	Poleti, D.	22, 40
Gašić, K.	7	Popović, D.	37
Herak, R.	41	Potkonjak, B.	46
Hodžić, I.	38	Prelesnik, B.	9, 39, 40, 41
Ivegeš, E.	10	Prelević, D.	13, 47
Ivković, M.	11, 12, 38	Radaković, A.	15
Jankov, R.M.	6	Radivojša, P.	39
Janjić, S.	18	Radosavljević, S.	19, 28, 45
Jovanić, P.	21	Radukić, G.	15, 16, 46
Jovšić, D.	48	Rakić, S.	13
Juranić, N.	9, 39	Rakić, S.	10, 33, 35
Kapor, A.	5, 6, 8, 33, 35	Ribar, B.	6, 10, 33, 34
Karanović, Lj.	14, 22, 30, 40, 42, 50	Rodić, D.	23
Kostić, N.	48	Simonov, I.	35
Kovačević, R.	34, 36	Spasojević, V.	23
Kremenović, A.	25, 49	Stajer, G.	8, 35
Krstanović, I.	4, 42	Stajević, B.	47
Krstić, S.	14	Stanković, S.	3, 7, 34, 36
Kusigerski, V.	23	Štojanović, D.	17, 27, 46
Lazar, D.	7, 34, 36	Šarac, Đ.	26
Leovac, V.	10, 41	Škrbić, Ž.	51
Logar, M.	21	Štrumberger, V.	45
Malinar, M.	9	Tančić, P.	20, 44, 46
Matić, V.M.	24	Tomić, Z.	9, 39, 40
Medić-Mijačević, Lj.	7, 36	Vasić, P.	39
Medić-Mijatović, Lj.	34	Zarić, P.	28
Miličević, J.	48	Zarić, S.	37
		Zdujić, M.	30
		Zec, S.	23