

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**IV КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**
Изводи радова

**IV CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**
Abstracts

БЕОГРАД - BELGRADE
1996

ISSN 0354-5741

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**IV КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

Изводи радова

**IV CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

Abstracts

БЕОГРАД - BELGRADE

1996

IV КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

IV CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Издавач - Publisher:

- Српско Кристалографско Друштво,
Бушина 7, 11000 Београд, тел./факс: 635-217
- Serbian Crystallographic Society,
Djušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia, phone/fax: 381-11-635-217

За издавача - For the publisher:

Дејан Полети - Dejan Poleti

Уредници - Editors:

Љиљана Карановић - Ljiljana Karanović
Дејан Полети - Dejan Poleti

Издавање ове публикације омогућено је финансијском помоћи Министарства за науку и технологију Републике Србије
This publication is financially supported by the Ministry of Science and Technology of Republic Serbia

© Српско Кристалографско Друштво - Serbian Crystallographic Society

ISSN 0354-5741

Штампа - Printing:

Завод за графичку технику
Технолошко-металуршког факултета
Београд, Карнегијева 4
Department for graphic technology
Faculty of Technology and Metallurgy
Belgrade, Karnegijeva 4

Тираж - Copies: 100

Београд - Belgrade
1996

PREFACE

The Fourth Conference of the Serbian Crystallographic Society (SCS) was held at Vrnjačka Banja 21-23 September 1994 under auspices of the Industry "Magnohrom", Kraljevo and with financial support of the Ministry of Science and Technology of the Republic Serbia. Two plenary lectures and 26 scientific reports are presented during the Conference. In addition, a visit to the monastery Ljubostinja and Kraljevo was organized.

The Assembly of SCS was held on 21 September 1994 in hotel "Breza" with the beginning at 7,30 pm. In accordance with Statute, after the period of three years, the new members of Executive Committee have been elected. The members of Executive Committee of SCS for the 1995-1998 triennium are as follows:

President: Prof. Dr. Slobodanka Stanković;

Vice-president: Prof. Dr. Dejan Poleti;

Secretary: Prof. Dr. Ljiljana Karanović;

Members: Prof. Dr. Agneš Kapor, Prof. Dr. Bogdan Prelesnik, Prof. Dr. Svetislav Janjić, Mr. Dobrica Stojanović.

An amendment to the Statute of SCS concerning a nominations and elections of Honorary President and Honorary Member was adopted. Due to their contributions and exceptional distinction to crystallography Prof. Dr. Béla Ribár, the member of the Serbian Academy of Sciences and Arts, and Prof. Dr. Ilija Krstanović have been elected Honorary Presidents and Dr. Rajna Herak, scientific adviser, has been elected Honoree Member.

The Assembly decided to publish Abstracts in both, English and Serbian language. The Abstracts in English (even page) and Serbian (odd page) languages were printed next to each other. This book of collected abstracts was prepared from camera-ready copies as they were submitted by authors.

Belgrade, december 1995

Editors

ПРЕДГОВОР

Четврта конференција Српског кристалографског друштва је одржана 21-23. септембра 1995. године у Врњачкој Бањи под покровитељством индустрије "Магнохром", Краљево и уз финансијску помоћ Министарства за науку и технологију Републике Србије. На конференцији су одржана два пленарна предавања и 26 усмених саопштења. Последњег дана Конференције организован је излет у манастир Љубостињу и Краљево.

Скупштина друштва је одржана 21.9.1995. године у просторијама хотела "Бреза" са почетком у 19:30 њ. После трогодишњег рада друштва одржани су избори за ново Председништво. Једногласном одлуком Скупштине изабрани су:

др Слободанка Станковић, председник

др Дејан Полети, потпредседник

др Љиљана Карановић, секретар

Чланови: др Агнеш Капор, др Богдан Прелесник, др Светислав Јањић, Добрица Стојановић, дипл. инж.

Статутарном одлуком Скупштине друштва уведена су звања почасног председника и заслужног члана. Због изузетног доприноса развоју кристалографије у нашој земљи, за почасне председнике друштва су изабрани академик др Бела Рибар, ред. проф. у пензији и др Илија Крстановић, ред. проф. у пензији. За заслужног члана је изабрана др Рајна Херак, научни саветник у пензији.

Скупштина је одлучила да овај Зборник садржи радове и на српском и на енглеском језику. Изводи су штампани офсет-техником и то на парним странама извод на енглеском, а на непарним странама одговарајући извод на српском језику.

Београд, децембар 1995.

Уредници

CONTENTS - САДРЖАЈ

PLENARY LECTURES - ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

B. Ribár	2
A HUNDRED YEARS OF X-RAY	2
Б. Рибар	
СТО ГОДИНА РЕНДГЕНСКОГ ЗРАЧЕЊА	3
Lj. Karanović, D. Poleti, O. Milošević	
STRUCTURES OF CRYSTAL PHASES IN VARISTOR CERAMICS	4
Љ. Карановић, Д. Полети, О. Милошевић	
СТРУКТУРЕ КРИСТАЛНИХ ФАЗА У ВАРИСТОРСКОЈ КЕРАМИЦИ	6

ORAL PRESENTATIONS - САОПШТЕЊА

B. V. Prelesnik, D. D. Radanović, Z. D. Tomić	
DIHYDROGEN(1,3-PROPANEDIAMINO-N,N'-DIACETATO-N,N'-DI-3- -PROPIONATO)COPPER(II) COMPLEX	10
Б. В. Прелесник, Д. Д. Радановић, З. Д. Томић	
ДИХИДРОГЕН(1,3-ПРОПАНДИАМИН-N,N'-ДИАЦЕТАТО-N,N'-ДИ-3- -ПРОПИОНАТО) БАКАР(II) КОМПЛЕКС	11
G. A. Bogdanović, B. V. Prelesnik, V. M. Leovac	
[4-(o-DIPHENYLPHOSPHINE- α -ETOXY-BENZYL)-3-METHYL-1- -SALICYLIDENE-ISOTHIOSSEMICARBAZIDO]NICKAL(II) COMPLEX	12
Г. А. Богдановић, Б. В. Прелесник, В. М. Леовац	
[4-(o-ДИФЕНИЛФОСФИНО- α -ЕТОКСИ-БЕНЗИЛ)-3-МЕТИЛ-1- -САЛИЦИЛИДЕН-ИЗОТИОСЕМИКАРБАЗИДОМНИКАЛ(II) КОМПЛЕКС	13
D. D. Radanović, B. V. Prelesnik, D. J. Radanović	
MOLECULAR STRUCTURE OF THE <i>TRANS</i> (O ₆) ISOMER OF SODIUM (1,3- -PROPANEDIAMINE-N,N'-DIACETATO-N,N'-DI-3-PROPIONATO) CUPRATE(II) SODIUM NITRATE DIHYDRATE, <i>TRANS</i> (O ₆)-Na ₂ [Cu(1,3-pddadp)]NaNO ₃ · 2H ₂ O	14
Д. Д. Радановић, Б. В. Прелесник, Д. Ј. Радановић	
МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА <i>TRANS</i> (O ₆) ИЗОМЕРА НАТРИЈУМ-1,3-ПРОПАН- -ДИАМИН-N,N'-ДИАЦЕТАТО-N,N'-ДИ-3-ПРОПИОНАТО-КУПРАТА(II) НАТРИЈУМ-НИТРАТА ДИХИДРАТА, <i>TRANS</i> (O ₆)-Na ₂ [Cu(1,3-pddadp)]NaNO ₃ · 2H ₂ O	15
Ž. K. Jaćimović, B. V. Prelesnik, G. A. Bogdanović, E. Z. Ivegeš, V. M. Leovac	
DICHLORO-BIS(3-AMINO-5-METHYLPYRAZOLE)ZINC(II) COMPLEX	16
Ж. К. Јаћимовић, Б. В. Прелесник, Г. А. Богдановић, Е. З. Ивегеш, В. М. Леовац	
ДИХЛОРО-БИС(3-АМИНО-5-МЕТИЛПИРАЗОЛ)ЦИНК(II) КОМПЛЕКС	17
B. Prelesnik, I. Ivanović, V. M. Leovac, K. Anđelković	
MER-(2'-BENZOYLIZOPROPYLIDENE-1-NAPHTHONYDRAZIDO)-METHANOL- -CIS-DIOXO-MOLYBDENUM(VI)	18
Б. В. Прелесник, И. Ивановић, В. М. Леовац, К. Анђелковић	
MER-(2'-БЕНЗОИЛИЗОПРОПИЛИДЕН-1-НАФТОХИДРАЗИДО)-МЕТАНОЛ- -ЦИС-ДИОКСО-МОЛИБДЕН(VI)	19

B.Prelesnik, K.Andelković, I.Ivanović, V.M.Leovac, AQUAMETHANOL-2,2'-(2,6-PYRIDINDIYLDIETHYLIDENE)-DIOXAMO- HYDRAZIDOCOVALT(II) PERCHLORATE	20
Б.Прелесник, К.Анђелковић, И.Ивановић, В.М.Леовац, АКВАМЕТАНОЛ-2,2'-(2,6-ПИРИДИНДИИЛДИЈЕТИЛИДЕН)-ДИОКСАМО- ХИДРАЗИДОКОВАЛТ(II)-ПЕРХЛОРАТ	21
S.Stanković, D.Lazar, M.Kinder, Lj.Medić-Mijačević, S.Andrić, T.Pilati STRUCTURE OF 3-ACETOXY-17-PICOLIL-5-ANDROSTENE-16-ONE	22
С.Станковић, Д.Лазар, М.Киндер, Љ.Медић-Мијачевић, С.Андрић, Т.Пилати СТРУКТУРА 3-АЦЕТОКСИ-17-ПИКОЛИЛ-5-АНДРОСТЕН-16-ОН	23
A.Kapor, M.Stančić, L.Simon, G.S.Talpas, G.Bernáth CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1-BENZOYL-2- -CHLORACETYL- <i>CIS</i> -[3a,8b]-DIIHYDROINDENO [1,2-d]-PIRAZOLYDINE	24
А.Капор, М.Станчић, Л.Симон, Г.С.Талпас, Г.Бернаћ КРИСТАЛНА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА 1-БЕНЗОИЛ-2- -ХЛОРАЦЕТИЛ- <i>CIS</i> -[3a,8b]-ДИХИДРОИНДЕНО [1,2-д]-ПИРАЗОЛИДИНА	25
A.Kapor, I.Jakubec, L.Simon, G.S.Talpas, G.Bernáth, R.D.Willett STRUCTURAL DETERMINATION OF THE PHENYL GROUP POSITION IN THE ISOQUINOLINE CRYSTAL DERIVATIVE	26
А.Капор, Ј.Јакубец, Л.Симон, Г.С.Талпас, Г.Бернаћ, Р.Д.Вилет СТРУКТУРНО ОДРЕЂИВАЊЕ ПОЛОЖАЈА ФЕНИЛНЕ ГРУПЕ У КРИСТАЛНОМ ДЕРИВАТУ ИЗОХИНОЛИНА	27
D.Lazar, S.Stanković, J.Petrović i R.Kovačević STRUCTURAL AND MOLECULAR-MECHANICAL STUDIES OF 17-KETO AND 17S-HYDROXY SUBSTITUTED 16,17-SECOESTRA-1,3,5(10)-TRIEN	28
Д.Лазар, С.Станковић, Ј.Петровић и Р.Ковачевић СТРУКТУРНА И МОЛЕКУЛАРНО-МЕХАНИЧКА ИСТРАЖИВАЊА 17-КЕТО И 17S-ХИДРОКСИ СУПСТИТУИСАНОГ 16,17-СЕКОЕСТРА-1,3,5(10)-ТРИЕНА	29
G.Argay, A.Kálmán, V.M.Leovac, V.I.Češljević i B.Ribár <i>CIS</i> -DIOXO[(SALICYLALDEHYDETHIOSEMICARBAZONATO(1-))]- -AQUAMOLIBDENUM(VI) CHLORIDE MONOHYDRATE	30
Г.Аргай, А.Кálmán, В.М.Леовац, В.И.Чешљевић и В.Рибár <i>CIS</i> -ДИОКСО[(САЛИЦИЛАЛДЕХИДТИОСЕМИКАРБАЗОНАТО(1-))]- -АКВАМОЛИБДЕН(VI)-ХЛОРИД МОНОХИДРАТ	31
M.M.Logar SUPERPERIOD AND CHEMICAL COMPOSITION OF ANTIGORITE - STRAGARI	32
М.М.Логар СУПЕРПЕРИОДА И ХЕМИЈСКИ САСТАВ АНТИГОРИТА-СТРАГАРИ	33
M.M.Logar, C.Viti TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPIC STUDIES OF POLYGONAL SERPENTINE FROM KAČANIK (SERBIA, YUGOSLAVIA)	34
М.М.Логар, Ц.Вити ПРОУЧАВАЊЕ ПОЛИГОНАЛНОГ СЕРПЕНТИНА - КАЧАНИК ТРАНСМИСИОНИМ ЕЛЕКТРОНСКИМ МИКРОСКОПОМ	35
M.M.Logar, V.Poharc-Logar, M.S.Vukov CRYSTALLOGRAPHIC FEATURE OF PRIMARY EPIDOTE FROM THE GRANITE - -ŽELJIN	36
М.М.Логар, В.Похарц-Логар, М.С.Вуков КРИСТАЛОГРАФСКЕ ОСОБИНЕ ПРИМАРНОГ ЕПИДОТА ИЗ ГРАНИТА ЖЕЉИН	37

V.Poharc-Logar THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF STRUCTURAL ORDER IN MINERALS BY MEANS OF IR SPECTROSCOPY	38
В.Похарц-Логар ОДРЕЂИВАЊЕ СТЕПЕНА СТРУКТУРНЕ УРЕЂЕНОСТИ МИНЕРАЛА МЕТОДОМ ИЦ СПЕКТРОСКОПИЈЕ	39
G.Radukić, A.Rosić, D.Stojanović, I.Petrović-Prelević BORON MINERALS: ULEXITE AND PROBERTITE FROM PISKANJA (BASEN BALJEVAČ)	40
Г.Радукић, А.Росић, Д.Стојановић, И.Петровић-Прелевић МИНЕРАЛИ БОРА: УЛЕКСИТ И ПРОБЕРТИТ ПИСКАЊЕ (БАЉЕВАЧКИ БАСЕН)	41
V.Antić, D.Rodić, M.Mitrić STRUCTURE PHASE TRANSITION IN $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$	42
В.Антић, Д.Родић, М.Митрић СТРУКТУРНИ ФАЗНИ ПРЕЛАЗ У $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$	43
M.Mitrić, A.Kremenović, R.Dimitrijević, D.Rodić STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$	44
М.Митрић, А.Кременовић, Р.Димитријевић, Д.Родић СТРУКТУРА И ГРАЂА $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$	45
D.Rodić, V.Spasojević THE PHASE TRANSITION OF $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ FROM ZINC BLENDE STRUCTURE IN THE CRYSTAL PHASE WITH CINNABAR STRUCTURE	46
Д.Родић, В.Спасојевић ФАЗНИ ПРЕЛАЗ $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ИЗ СТРУКТУРЕ СФАЛЕРИТА У КРИСТАЛНУ ФАЗУ ЦИНАВАРИТНЕ СТРУКТУРЕ	47
A.Kremenović, R.Dimitrijević, V.Dondur, M.Mitrović, D.Jovanović THERMALY INDUCED CHANGES OF MICROSTRUCTURAL PARAMETERS IN ZEOLITE PRECURSORS OF <i>FAU</i> AND <i>GIS</i> TOPOLOGY	48
А.Кременовић, Р.Димитријевић, В.Дондур, М.Митровић, Д.Јовановић ТЕРМАЛНО ИНДУКОВАНЕ ПРОМЕНЕ МИКРОСТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТАРА У ЗЕОЛИТСКИМ ПРЕКУРСОРИМА ТОПОЛОГИЈЕ <i>FAU</i> И <i>GIS</i>	49
S.Rakić, A.Kapor, D.Rodić STRUCTURAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $[\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50
С.Ракић, А.Капор, Д.Родић СТРУКТУРНЕ ОСОБИНЕ ЧВРСТИХ РАСТВОРА $[\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51
I.Petrović-Prelević, Lj.Karanović, D.Poleti DIFFERENT STRATEGIES IN RIETVELD ANALYSIS AND THEIR INFLUENCE ON RESULTS	52
И.Петровић-Прелевић, Љ.Карановић, Д.Полећи РАЗЛИЧИТИ НАЧИНИ ВОЂЕЊА РИТВЕЛДОВЕ АНАЛИЗЕ И ЊИХОВ УТИЦАЈ НА РЕЗУЛТАТЕ	53
S.Nikolić, A.Valčić, V.Radojević SINGLE CRYSTAL $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ PRODUCTION	54
С.Николић, А.Валчић, В.Радојевић ДОБИЈАЊЕ МОНОКРИСТАЛА $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	55

VIII

Z.V.Marinković, B.D.Stojanović, S.Đurić, T.Srećković, M.M.Ristić FORMATION OF SPINEL DURING THE REACTION IN THE SYSTEM $ZnO-Cr_2O_3$	56
З.В.Маринковић, Б.Д.Стојановић, С.Ђурић, Т.Срећковић, М.М.Ристић ФОРМИРАЊЕ СПИНЕЛА ТОКОМ РЕАКЦИЈЕ У СИСТЕМУ $ZnO-Cr_2O_3$	57
B.D.Stojanović, V.M.Minić, A.Maticki, M.M.Ristić PHASE TRANSFORMATIONS DURING COLD SINTERING OF COBALT POWDERS	58
Б.Д.Стојановић, В.М.Минић, А.Матицки, М.М.Ристић ФАЗНА ТРАНСФОРМАЦИЈА КОБАЛТА ТОКОМ ХЛАДНОГ СИНТЕРОВАЊА	59
V.B.Pavlović, B.D.Stojanović, S.Đurić, G.O.Branković, T.Srećković, M.M.Ristić EFFECTS OF LiF ON $BaTiO_3$ CRYSTAL LATTICE DISTORTION	60
В.Б.Павловић, Б.Д.Стојановић, С.Ђурић, Г.О.Бранковић, Т.Срећковић, М.М.Ристић УТИЦАЈ LiF НА ДИСТОРЗИЈУ КРИСТАЛНЕ РЕШЕТКЕ $BaTiO_3$	61

PLENARY LECTURES

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

A HUNDRED YEARS OF X-RAY

Béla Ribár
Institute of Physics
Novi Sad

On November 8th 1895 Wilhelm Conrad Röntgen, professor of Würzburg University was experimenting with electric discharge. He wrapped up the discharge tube into black paper and when he connected the electrodes to the high voltage of the Ruhmkorff inductor, he noticed that the cardboard coated with barium-platinum-cyanide, placed near the tube, fluoresced. Röntgen considered this phenomenon worth further research which led him to the discovery of X-rays. He handed over his paper under the title "Über eine neue Art von Strahlen" in which he recorded his seven weeks of most intensive research work to the Würzburg Physics and Medical Society. They printed it immediately and sent it to the better known institutes of physics in the world. Röntgen published two further papers on the new rays. In his three papers he described the various properties of the rays in such details that for more than a decade and a half nothing significant was discovered in connection with them, although scientists all over the world studied them in the hope of discovering something new. Röntgen's discovery aroused great interest and attention not only in the scientific world but in the press also. The rays very soon found practical application in medicine. On January 20th 1896 the broken bones of a patient's arm were rejoined by the use of X-rays. The discovery has opened up new dimensions in the field of natural science, medicine and engineering (X-ray crystallography, X-ray diagnostics and therapy, radiography) and stimulated new sensational discoveries. The discovery of radioactivity came as the direct results of Röntgen's first publication. For his discovery Röntgen was the first to be awarded the Nobel prize for physics in 1901. The fact that since then twenty-one scientists have received the Nobel prize for their research work with X-rays in the field of physics, chemistry, physiology and medicine proves the importance of Röntgen's discovery.

STO GODINA RENDGENSKOG ZRAČENJA

Béla Ribár

Institut za fiziku, PMF, Novi Sad

Wilhelm Conrad Röntgen, profesor Univerziteta u Würzburgu je 8. novembra 1895. vršio oglede sa električnim pražnjenjem. Cev za pražnjenje omotao je crnim neprozračnim papirom i kada je na elektrode priključio visoki napon varničnog induktora, zapazio je da karton prema-
zan barijum-platina-cijanidom fluorescira u blizini cevi. Röntgen je smatrao vrednim da ovu pojavu detaljno istražuje i to ga je dovelo do otkrića novog zračenja, koje je nazvao X-zracima. Nakon sedam nedelja intenzivnog istraživanja, 28. decembra on Društvu fizičara i lekara u Würzburgu predaje rukopis pod naslovom "Über eine neue Art von Strahlen". Rad je odmah štampan i poslat svim poznatim fizičkim institutima širom sveta. Röntgen je publikovao još dva rada o novim zracima. Ta tri rada toliko detaljno opisuju osobine novog zračenja, da više od petnaest godina ništa značajno nije otkriveno u vezi sa njim, iako su mnogi istraživači širom sveta proučavali zračenje u nadi da će nešto novo otkriti.

Otkriće je izazvalo ogroman odjek ne samo u naučnim krugovima, nego i u dnevnoj štampi po čitavom svetu. Zraci su veoma brzo našli praktičnu primenu u medicini. Već 20. januara 1896. pomoću X-zraka su sastavljene kosti slomljene ruke jednog pacijenta u Engleskoj. Zahvaljujući novim zracima nastaju nove grane u prirodnim, medicinskim i tehničkim naukama (rendgenska kristalografija, rendgenska dijagnostika i terapija, rendgenska defektoskopija). X-zraci podstiču nova, epohalna otkrića, naime, radioaktivnost je otkrivena pod uticajem prve publikacije Röntgena.

Za svoja otkrića Röntgen je prvi dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1901. godine. Izvanredan značaj otkrića ilustruje i to da je posle Röntgena do danas još 21 istraživač dobio Nobelovom nagradom za fiziku, hemiju i fiziologiju, odnosno medicinu, za naučne rezultate koje su postigli korišćenjem X-zraka.

STRUCTURES OF CRYSTAL PHASES IN VARISTOR CERAMICS

Ljiljana Karanović¹, Dejan Poleti² and Olivera Milošević³

¹ Crystallographic Laboratory, Faculty of Mining and Geology, Bušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia, ² Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, P.O. Box 494, 11001 Belgrade, Yugoslavia and ³ Institute of Technical Sciences of Serbian academy of Sciences & Arts, Knez Mihajlova 35, 11000 Belgrade, Yugoslavia

Varistors are ceramic semiconductor devices with highly nonlinear current-voltage characteristics. They find very wide applications as circuit protectors against voltage transients and power overloads.

The main constituent of varistor ceramic is zinc oxide (≥ 90 mol%), but the addition of Bi_2O_3 and Sb_2O_3 (≤ 2 mol%) is necessary to obtain nonohmic behaviour. Small amounts (≤ 1 mol%) of some transition metal oxides (Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , NiO) should also be present in order to reach good varistor properties.

The varistors are usually produced by a standard ceramic technique, i.e. homogenization, compacting and sintering at high temperatures (1100-1400°C). Recently, many new chemical methods are proposed for varistors preparation. Application of these methods results in lower sintering temperature, more uniform composition, smaller ZnO grains and higher voltage characteristics.

The sintered varistor body consists of the following phases: ZnO, a spinel type phase (Sp), Bi_2O_3 -rich phase and/or a pyrochlore phase (Py). In this work crystal structures and chemical composition of presented phases will be described. Also, an attempt will be made to clarify the specific role of each phase in varistor ceramics.

Zinc oxide is hexagonal (s. g. $P6_3mc$), $a=3.24982(9)$, $c=5.20661(5)$ Å. The structure belongs to the wurtzite type, with both ions in tetrahedral environment. During sintering of varistor ceramics small quantities (≤ 1 mol%) of Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions are dissolved in ZnO yielding solid solution and lowering ZnO resistance. Doped ZnO grains are responsible for the conductivity of the material in the turn up region of the current/voltage diagram.

Spinel (general formula AB_2O_4) are cubic, s. g. $Fd3m$. They are composed of nearly c.c.p. of oxide ions, with A cations in tetrahedral and B cations in octahedral sites. Except Bi, all other ions can dissolve in Sp

phase. Since Zn and Sb predominate the composition $Zn_{2.33}Sb_{0.67}O_4$ is generally accepted as the formula of Sp phase. However, the actual situation is more complex: $Zn_xCo_yNi_zMn_pCr_qSb_rO_4$ ($x+y+z+p+q+r=3$, $x>1.5$, $r\approx 0.7$). The lattice parameters found experimentally vary from 8.547 to 8.601 Å. The presence of Sp phase suppress growth of ZnO grains, controlling microstructure and rising breakdown voltage.

Both Bi_2O_3 and Py are intergranular phases usually concentrated at multiple grain junctions.

The crystallography of four known Bi_2O_3 polymorphs (α , β , γ , δ) and relations between them are very interesting. α - Bi_2O_3 is only stable form at room temperature; δ - Bi_2O_3 is a high temperature form, whereas β - and γ - Bi_2O_3 are metastable. The structures of α -, β - and γ -polymorph can be derived from δ - Bi_2O_3 , which is cubic (s.g. $Pn3m$, $a=5.525$ Å) with fluorite-like structure and anion deficiency.

α - Bi_2O_3 is monoclinic [s.g. $P2_1/c$, $a=5.8486(5)$, $b=8.1661(10)$, $c=7.5097(8)$ Å, $\beta=113.00(1)^\circ$]. β - Bi_2O_3 is tetragonal [s.g. $P42_1c$, $a=7.741(3)$, $c=5.634$ Å] with trigonal bipyramidal geometry of BiO_4e moiety (e =inert electronic pair).

γ - Bi_2O_3 belongs to the space group $I23$, $a=10.10$ - 10.27 Å. In accordance with a recent structural model the formula of this phase is $Bi_{24}(Bi_2)O_{39}$. One Bi atom is pentacoordinated and the other, (Bi), is threecoordinated in an umbrella like arrangement. The later Bi atom can be substituted by many other ions. The general formula of such phases is $Bi_{24}(M_x^{n+}Bi_{2-x}^{3+})O_{39+\frac{x}{2}(n-3)}$.

The presence of Bi_2O_3 as the only liquid phase is very important for microstructure development at high temperatures. A three-dimensional network of Bi_2O_3 -rich phases provides additional current paths and can give a significant contribution to the conductivity in pre-breakdown region. It seems that formation of β - Bi_2O_3 is preferred in varistor ceramics.

The Py is cubic, space group $Fd3m$, $a\approx 10.40$ Å. The ideal formula is $A_2B_2X_6X'$ ($X=O^{2-}$, $X'=O^{2-}$, OH^- , F^- , Cl^-), or $A_2B_2O_7$ if $X=X'=O^{2-}$. Smaller B ions have octahedral and bigger A ions have distorted cube geometry. The parent Py in varistors can be defined as $Bi_3Zn_2Sb_3O_{14}$, or $Bi_2Zn_{1.33}Sb_{0.67}O_6$. Similarly to Sp phase, the additives are always dissolved in this phase. Py is formed in early stages of sintering (at $\approx 700^\circ C$). Between 800 and $1000^\circ C$ Py slowly transforms to Sp and Bi_2O_3 -rich phase according to the equation:



Although Py takes part in chemical reactions that occur during sintering, it is believed that this phase does not influence varistor characteristics. Py is rarely and only in small quantities encountered in modern varistors.

STRUKTURE KRISTALNIH FAZA U VARISTORSKOJ KERAMICI

Ljiljana Karanović¹, Dejan Poleti² i Olivera Milošević³

¹ Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, ² Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd i ³ Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Varistori su keramičke poluprovodničke komponente sa visoko nelinearnim strujno-naponskim karakteristikama. Oni imaju široku primenu u zaštiti električnih kola od varijacija u naponu, ili pojave prenapona.

Varistorska keramika se pretežno sastoji od cink-oksida (≥ 90 mol%), ali je nužno prisustvo Bi_2O_3 i Sb_2O_3 (≤ 2 mol%), kako bi se dobilo neomsko ponašanje. U cilju daljeg poboljšavanja svojstava dodaju se i male količine oksida nekih prelaznih metala (npr. Cr_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , NiO).

Varistori se obično dobijaju standardnim keramičkim postupkom, tj. homogenizacijom, kompaktiranjem i sinterovanjem na visokim temperaturama (1100 - 1400°C). Opisane su i mnoge nove hemijske metode za pripremu varistora. Njihova primena daje uzorke sa nižim temperaturama sinterovanja, uniformnom raspodelom, manjim zrnima ZnO i većim probojnim naponom.

Sinterovani uzorci varistora se sastoje od sledećih faza: ZnO , faza spinelskog tipa (Sp), faza bogata Bi_2O_3 i/ili pirohlorna faza (Py). U ovom radu će biti opisane strukture i sastav prisutnih faza. Takode će biti učinjen pokušaj da se razjasni specifična uloga svake faze u varistorskoj keramici.

Cink-oksid je heksagonalan (p. g. $P6_3mc$), $a=3,24982(9)$, $c=5,20661(5)\text{Å}$. Struktura pripada vircitskom tipu, sa oba jona u tetraedarskom okruženju. Tokom sinterovanja varistorske keramike male količine (≤ 1 mol%) jona Mn^{2+} , Co^{2+} i Ni^{2+} se rastvaraju u ZnO i smanjuju njegovu otpornost. Tako dopirana zrna ZnO su odgovorna za provodnost materijala u vertikalnom delu krive na strujno-naponskom dijagramu.

Spineli (opšta formula AB_2O_4) su kubni, p.g. $Fd3m$. Oni se sastoje od skoro najgušćeg kubnog pakovanja oksid-jona sa A-katjonima u tetraedarskim i B-katjonima u oktaedarskim šupljinama. Osim Bi, svi ostali prisutni joni se rastvaraju u Sp fazi. Pošto dominiraju Zn i Sb, opšte je prihvaćena formula $\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$ kao formula ove faze. Međutim, stvarni sastav je vrlo složen: $\text{Zn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_p\text{Cr}_q\text{Sb}_r\text{O}_4$ ($x+y+z+p+q+r=3$, $x>1,5$, $r\approx 0,7$). Eksperimentalno nađeni parametri ćelije variraju od 8,547 do 8,601 Å. Prisustvo Sp faze koči rast zrna ZnO , kontrolišući mikrostrukturu i povećavajući probojni napon.

Bizmut-oksidi i Py su intergranularne faze, koje se obično nalaze na granici kontakta tri ili više zrna.

Strukture četiri poznate polimorfne modifikacije Bi_2O_3 (α , β , γ , δ) i odnosi između njih su vrlo zanimljivi. α - Bi_2O_3 je jedini stabilan oblik na sobnoj temperaturi; δ - Bi_2O_3 je visokotemperaturna forma, dok su β - i γ - Bi_2O_3 metastabilni. Strukture α -, β - i γ -polimorfa se mogu izvesti iz δ - Bi_2O_3 , koji je kubni (p.g. $Pn3m$, $a=5,525 \text{ \AA}$) sa anjon-deficitarnom strukturom tipa fluorita.

α - Bi_2O_3 je monokliničan [p.g. $P2_1/c$, $a=5,8486(5)$, $b=8,1661(10)$, $c=7,5097(8) \text{ \AA}$, $\beta=113,00(1)^\circ$]. β - Bi_2O_3 je tetragonalan [p.g. $P\bar{4}2_1c$, $a=7,741(3)$, $c=5,634 \text{ \AA}$] sa trigonalno-bipiramidalnom geometrijom grupe BiO_4 e (e =inertan elektronski par).

γ - Bi_2O_3 pripada prostornoj grupi $I23$, $a=10,10$ - $10,27 \text{ \AA}$. Prema najnovijem strukturnom modelu formula ove faze je $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}_2)\text{O}_{39}$. Jedan atom Bi je pentakoordiniran, a drugi, (Bi), je trokoordiniran sa rasporedom sličnim kišobranu. Drugi atom Bi se može zameniti raznim jonima. Opšta formula te faze bi bila $\text{Bi}_{24}(\text{M}_x^{\text{n+}}\text{Bi}_{2-x}^{\text{3+}})\text{O}_{39+\frac{x}{2}(n-3)}$.

Prisustvo Bi_2O_3 , kao jedine tečne faze tokom sinterovanja na visokim temperaturama je vrlo važno za razvoj mikrostrukture. Nastala trodimenzionalna mreža ove faze obezbeđuje dodatne strujne puteve i može imati znatan uticaj na provodnost u oblasti malih struja, odnosno pretproboja. Čini se da je za dobre karakteristike varistora poželjno prisustvo β - Bi_2O_3 .

Pirohlor je kubni, p.g. $Fd3m$, $a \approx 10,40 \text{ \AA}$. Njegova opšta formula je $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$ ($\text{X}=\text{O}^{2-}$, $\text{X}'=\text{O}^{2-}$, OH^- , F^- , Cl^-), ili $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, ako je $\text{X}=\text{X}'=\text{O}^{2-}$. Manji katjoni, B, su u oktaedarskom okruženju, a veći, A, imaju geometriju deformisane kocke. Osnovni Py u varistorima se definiše kao $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$, ili $\text{Bi}_2\text{Zn}_{1.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_6$. Slično Sp fazi, aditivi se uvek rastvaraju i u ovoj fazi. Py nastaje u ranim stupnjevima sinterovanja (na $\approx 700^\circ\text{C}$). Između 800 i 1000°C on se polako transformiše u Sp i fazu bogatu Bi_2O_3 prema jednačini:



Mada Py ima ulogu u hemijskim reakcijama koje se odigravaju tokom sinterovanja, veruje se da njegovo prisustvo ne utiče na karakteristike varistora. U savremenim tipovima varistora ova faza se nalazi relativno retko i samo u malim količinama.

ORAL PRESENTATIONS

САОПШТЕЊА

Dihydrogen(1,3-propanediamino-N,N'-diacetato-N,N'- di-3-propionato)-copper(II) complex

Bogdan V. Prelesnik*, Dušanka D. Radanović**, Zoran D. Tomić*

*The Institute of nuclear sciences - Vinča, Belgrade

**Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Kragujevac, Kragujevac

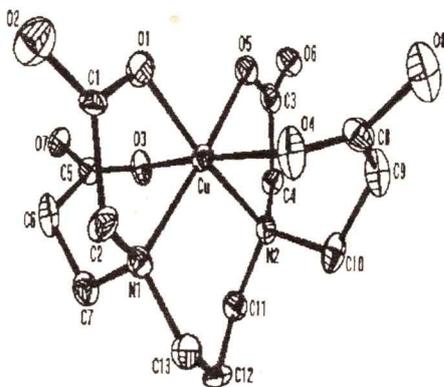
Crystal structure of dihydrogen(1,3-propanediamine-N,N'-diacetato-N,N'-di-3-propionato) copper(II) complex was determined in order to obtain information about the factors determining the geometry of copper(II)-edta-type complexes.

Crystal data: $\text{CuO}_8\text{N}_2\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ $M_r = 429.87$, space group $Pna2_1$, $a = 18,495(2)\text{Å}$, $b = 7,283(2)\text{Å}$, $c = 12,765(2)\text{Å}$, $V = 1719.4\text{Å}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.661$, $\lambda = 0.71073\text{Å}$, $\mu = 13.3\text{cm}^{-1}$, $F_{000} = 822$.

The structure was solved by the Patterson heavy-atom method using the SDP programs, and refined by full matrix least squares to R factor $R = 0.048$ and $R_w = 0.055$.

The copper(II) ion is coordinated by the two nitrogen and four oxygen atoms of 1,3-pddadp which form octahedron with elongated axial bonds (Cu-O3, Cu-O4) and four approximately coplanar bonds. Tetragonal distortion are more prominent than in some similar complexes. Two β -alaninate rings are in axial (*trans*) while glycinate and Cu-(1,3-propanediamine) chelate rings are in equatorial positions.

The conformations of the chelate rings are found to be the strained envelope for two glycinate rings and skew boat for the two β -alaninate and 1,3-propanediamine rings.



Dihidrogen(1,3-propandiamin-N,N'-diacetato-N,N'- di-3-propionato)- bakar(II) kompleks

Bogdan V. Prelesnik*, Dušanka D. Radanović**, Zoran D. Tomić*

*Institut za nuklearne nauke " Vinča ", Beograd

**Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Kragujevac

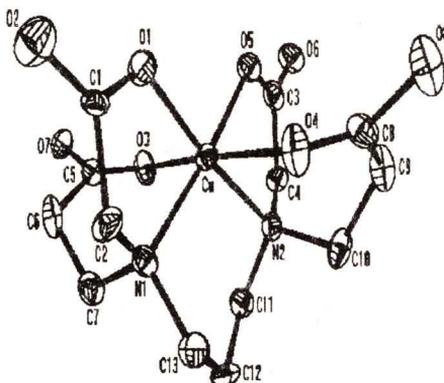
Kristalna struktura dihidrogen(1,3-propandiamin-N,N'-diacetato-N,N'-di-3-propionato) bakar(II) kompleksa je određena u cilju dobivanja informacija o faktorima koji utiču na geometriju bakar(II) kompleksa koji sadrže ligand edta tipa.

Kristalografski podaci: $CuO_8N_2C_{13}H_{22}$, $M_r = 429.87$, ortorombični, prostorna grupa $Pna2_1$, $a = 18,495(2) \text{ \AA}$, $b = 7,283(2) \text{ \AA}$, $c = 12,765(2) \text{ \AA}$, $V = 1719.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.661$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 13.3 \text{ cm}^{-1}$, $F_{000} = 822$.

Struktura je određena metodom teškog atoma korišćenjem SDP programa u utačnjena metodom najmanjih kvadrata do vrednosti R faktora $R = 0.048$ i $R_w = 0.055$.

Bakar(II) jon je koordinovan sa dva atoma azota i 4 atoma kiseonika koji formiraju deformisani oktaedar sa izduženim aksijalnim vezama (Cu-O3, Cu-O4) i četiri približno koplanarne veze. Tetragonalna distorzija je u ovom slučaju izraženija nego kod sličnih kompleksa. Dva β -alaninska helatna prstena se nalaze u aksijalnom (*trans*) a dva glicinska kao i helatni prsten Cu-(1,3-propandiamin) u ekvatorijalnom položaju.

Oba glicinska prstena imaju napregnutu konformaciju koverte dok dva β -alaninska prstena i 1,3-propandiaminski prsten imaju konformaciju lade.



[4-(*o*-diphenylphosphine- α -etoxy-benzyl)-3-metyl-1-salicylidene-isothiosemicarbazido]nickal(II) complex

G.A. Bogdanović*, B.V. Prelesnik*, V.M. Leovac**

* Laboratory of Theoretical Physics and Physics of Condensed Matter,
Institute of Nuclear Sciences "Vinča"

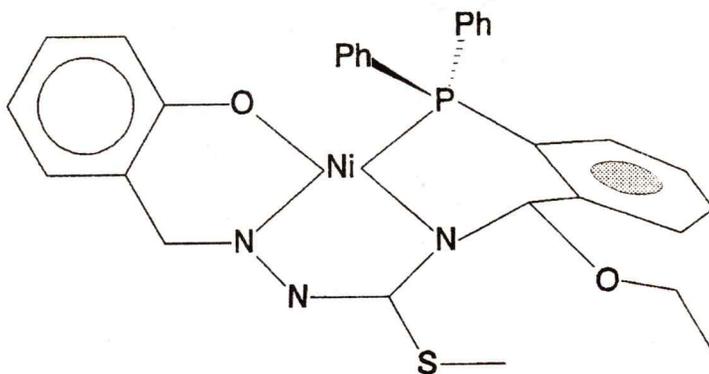
**Institute of Chemistry, University of Novi Sad, Novi Sad

The coordination chemistry of the thiosemicarbazide and S-alkylisothiosemicarbazide today includes large number of complexes with transitions metals.

[4-(*o*-diphenylphosphine- α -etoxy-benzyl)-3-metyl-1-salicylidene-isothiosemicarbazido]nickal(II) is the first among this class of complexes containing phosphorous atom in the coordination sphere. It was prepared by template reaction of salicylaldehyde S-methylisothiosemicarbazone with 2-(dimethylphosphino)benzaldehyde.

Crystal data: Ni C₃₀ H₂₈ N₃ O₂ S P, Mr=584.32, space grupe P $\bar{1}$, a=9.168(5)Å, b=12.225(2)Å, c=12.904(3)Å, α =90.75(2)°, β =104.78(3)°, γ =101.30(5)°, V=1368.4(14)Å³, Z=2, D_c=1.42 g/cm³, D_e=1.40 g/cm³, λ =71073Å, μ (MoK α)=8.75 mm⁻¹, S=0.98, R=0.036 R_w=0.040 for 3068 unique reflections with I \geq 3 σ (I). The crystal structure was solved by heavy atom methods and refined by full-matrix least squares technics.

The title complex have distorted square-planar coordination. It was observed unusuall conformation of the six-membered chelate ring containing phosphorus atom. We have also concluded unusuall addition across the azomethine linkage, previously observed only once[#].



[#]V.M. Leovac, V.I. Češljević, N. Galešić, Polyhedron, 7 (1988) 2641.

[4-(*o*-difenilfosfino- α -etoksi-benzil)-3-metil-1-saliciliden-
izotiosemikarbazido]nikal(II) kompleks

G.A. Bogdanović*, B.V. Prelesnik*, V.M. Leovac**

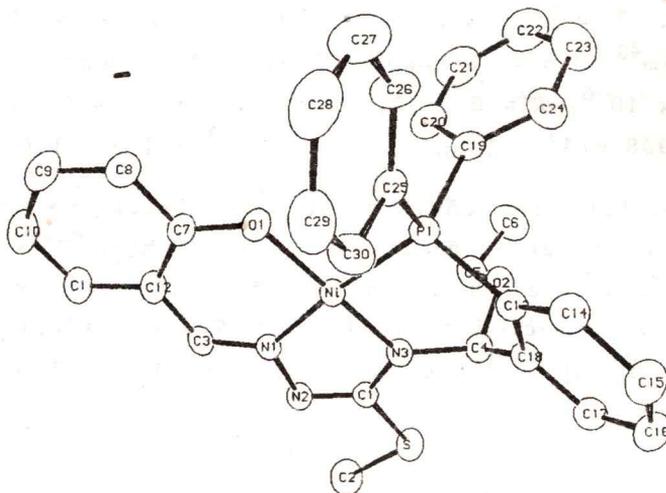
* Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije,
Institut za nuklearne nauke "Vinča"

**Institut za hemiju, Novi Sad

Koordinaciona hemija tiosemikarbazida i S-alkilizotiosemikarbazida predstavljena je danas velikim brojem sintetisanih i- strukturno okarakterisanih kompleksa ovih liganada sa prelaznim metalima. Kompleks [4-(*o*-difenilfosfino- α -etoksi-benzil)-3-metil-1-saliciliden-izotiosemikarbazido]nikal(II) je prvi iz ove klase kompleksa koji u svojoj koordinacionoj sferi ima atom fosfora. Dobijen je templatnom sintezom koordinovanog S-metiltiosemikarbazona salicilaldehida sa 2-(difenilfosfino)-benzaldehydom.

Kristalografski podaci: Ni C₃₀ H₂₈ N₃ O₂ S P, Mr=584.32, prostorna grupa $P\bar{1}$, a=9.168(5)Å, b=12.225(2)Å, c=12.904(3)Å, $\alpha=90.75(2)^\circ$, $\beta=104.78(3)^\circ$, $\gamma=101.30(5)^\circ$, V=1368.4(14)Å³, Z=2, D_c=1.42 g/cm³, D_e=1.40 g/cm³, $\lambda=71073\text{Å}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=8.75\text{ mm}^{-1}$, S=0.98, R=0.036 R_w=0.040 za 3068 refleksija koje su zadovoljavale uslov $I \geq 3\sigma(I)$. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma a utačnjena metodom najmanjih kvadrata sa punom matricom.

Kompleks je deformisane kvadratno-planarne koordinacije. Uočena je neuobičajena konformacija šestočlanog prstena u čiji je sastav ušao atom fosfora. Takode je konstatovana neuobičajena adicija dvostruke veze na tioamidnom atomu azota koja je do sada uočena samo jednom*.



Molecular Structure of the *trans*(O_6) Isomer of Sodium
(1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetato-*N,N'*-di-3-propionato)-
Cuprate(II) Sodium Nitrate Dihydrate, *trans*(O_6)-
 $-\text{Na}_2[\text{Cu}(1,3\text{-pddadp})]\text{NaNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D. D. Radanović, B. V. Prelesnik, and D. J. Radanović[†]

*The Institute of Nuclear Sciences - Vinča, Beograd, YU-11001.
P.O. Box 522, Yugoslavia.* [†]*Department of Chemistry, Faculty of
Science, University of Kragujevac, Kragujevac, YU-34000,
Yugoslavia*

The molecular structure of $\text{Na}_2[\text{Cu}(1,3\text{-pddadp})]\text{NaNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,3-pddadp = 1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetate-*N,N'*-di-3-propionate ion) has been determined by single crystal X-ray diffraction technique. The complex represents the *trans*(O_6) isomer in which the two six-membered β -alaninate rings occupy *trans* (axial) sites while two glycinate rings lie in the equatorial plane with two coordinated nitrogen atoms. The complex $\text{CuC}_{13}\text{N}_3\text{O}_{13}\text{Na}_3\text{H}_{22}$ ($M_r = 560.84$) crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$, with relevant crystal data: $a = 9.231(2)$, $b = 11.736(14)$, $c = 10.150(2)$ Å, $\beta = 109.33(2)^\circ$, $V = 1038(6)\text{Å}^3$, $D_c = 1.795 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $Z = 4$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1,185 \text{ mm}^{-1}$, $E_c = 2.15 \times 10^{-6}$, $R = 0.0353$, $R_w = 0.0472$, $\text{No} = 3013$, $\text{Nv} = 178$, $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.938 \text{ e/Å}^3$, $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.752 \text{ e/Å}^3$ and $S = 1.003$.

The copper(II) ion environment is a tetragonally elongated octahedron with tetragonality $T = 0.798$ (where T is R_S/R_L , and for this structure is taken as the comparison of the Cu-O lengths).¹ As expected from the Jahn-Teller effect, the great distortion of the octahedron increase the stability of the complex.

¹A. A. G. Tomlinson, B. J. Hathaway, D. E. Billing and P. Nichols, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969)65

Molekulska struktura *trans*(O₆) izomera Natrijum-1,3-
-propan-diamin-*N,N'*-diacetato-*N,N'*-di-3-propionato-
-kuprata(II) natrijum-nitrata dihidrata, *trans*(O₆)-
-Na₂[Cu(1,3-pddadp)]NaNO₃·2H₂O

D. D. Radanović, B. V. Prelesnik i D. J. Radanović[†]

Institut za nuklearne nauke - Vinča, Beograd, YU-11001, P.O. Box
522, Jugoslavia. [†]Institut za hemijske nauke, Univerzitet u
Kragujevcu, Kragujevac YU-34000, Jugoslavia

Tehnikom difrakcije X-zraka određena je molekulska struktura kompleksa Na₂[Cu(1,3-pddadp)]NaNO₃·2H₂O (1,3-pddadp = anjon 1,3-propan-diamin-*N,N'*-disirćetne-*N,N'*-di-3-propionske kiseline). Kompleks predstavlja *trans*(O₆) izomer sa dva šestočlana (β-alaninato) prstena u aksijalnom položaju i dva glicinato prstena koji leže u ekvatorijalnoj ravni sa dva koordinovana atoma azota. Kompleks CuC₁₃N₃O₁₃Na₃H₂₂ (Mr = 560.84) kristališe u monoklinoj prostornoj grupi *P2/c* i čiji relevantni kristalografski i eksperimentalni podaci su: $a = 9.231(2)$, $b = 11.736(14)$, $c = 10.150(2)$ Å, $\beta = 109.33(2)^\circ$, $V = 1038(6)$ Å³, $D_c = 1.795$ Mg·m⁻³, $Z = 4$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.185$ mm⁻¹, $E_c = 2.15 \times 10^{-6}$, $R = 0.0353$, $R_w = 0.0472$, $No = 3013$, $Nv = 178$, $\Delta\rho_{\max} = 0.938$ e/Å³, $\Delta\rho_{\min} = -0.752$ e/Å³ i $S = 1.003$.

Bakar(II) jon ima okruženje tetragonalno izduženog oktaedra, čija tetragonalnost (T) iznosi 0.798 (gde je $T = R_S/R_L$, i za ovu strukturu predstavlja poredjenje Cu-O veza).¹ I kao što se očekuje, s obzirom na Jahn-Tellerov efekat, veća distorzija oktaedarskog modela dovodi do veće stabilnosti kompleksa.

¹A. A. G. Tomlinson, B. J. Hathaway, D. E. Billing and P. Nichols, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969)65

DICHLORO-BIS(3-AMINO-5-METHYLPYRAZOLE) ZINC(II) COMPLEX

Ž.K. Jačinović *, B.V. Prelesnik **, G.A. Bogdanović **,
E.Z. Ivegeš *** i V.M.Leovac ***

* Faculty of Metallurgy and Technology, Podgorica

** Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Beograd

*** Institute of Chemistry, University of Novi Sad, Novi Sad

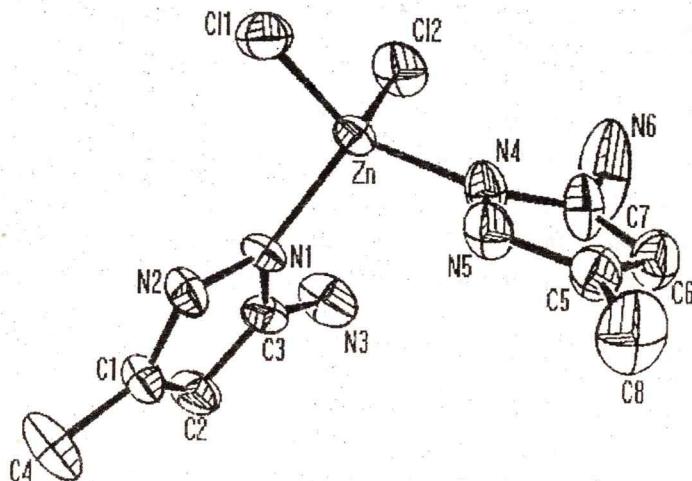
Since up today there are no informations about synthesis and characterisation of metal complexes with 3-amino-5-methylpyrazole the aim of this work has been to solve crystal and molecular structure of corresponding Zn(II) complex.

Crystal data for the complex are as follows: Zn Cl₂ N₆ C₈ H₁₄, monoclinic, space group P2₁/n, a=8,5637(11)Å, b=12,5748(16)Å, c=13,140(3)Å, β=98,33(14)°, Mr=330,30, D_c=1,568 g/cm³, D_o=1,55 g/cm³, Z=4, V=1400,1 Å³, λ(MoKα)=0,71073Å, μ(MoKα)=2,17mm⁻¹, F(000)=672.

The crystal structure has been solved by the heavy atoms method and refined by full-matrix least squares technics to R=0,0456, R_w=0,0508, S=1,902, using 1420 nonequivalent reflexions (out of 3480 reflexions measured) satisfying criterium I ≥ 4σ(I).

Majority of hydrogen atoms was recognized in the difference Fourier maps. These positions were compared with corresponding theoretically predicted sites of H atoms ((C-H) and (N-H) distances 0,95 Å and C-C-H angles of 108,9°). Since good agreement was observed H atoms were fixed and riding model has been applied.

The zinc atom is tetrahedrally coordinated by pairs of chlorine and nitrogen atoms (see Figure).



DIHLORO-BIS(3-AMINO-5-METILPIRAZOL) CINK(II) KOMPLEKS

Ž.K. Jaćimović *, B.V. Prelesnik **, G.A. Bogdanović **,
E.Z. Ivegeš *** i V.M. Leovac ***

* Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

** Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

*** Hemijski Institut, PMF, Novi Sad

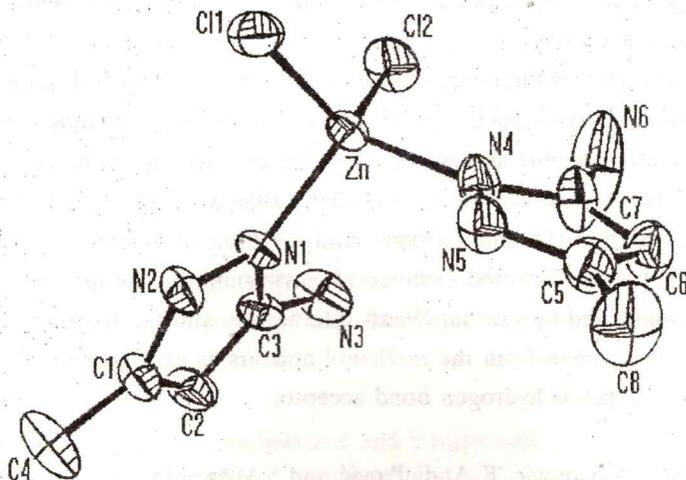
Kako po našem saznanju do sada u literaturi nije bilo podataka o sintezi a samim tim i karakterizaciji kompleksa metala sa 3-amino-5-metilpirazolom kao jedan od ciljeva ovog rada je bio da se riješi kristalna struktura kompleksa Zn(II) sa navedenim ligandom.

Fundamentalni kristalografski podaci za ispitivani kompleks su: $ZnCl_2N_6C_8H_{14}$, sistem je monoklinski, sa dimenzijama elementarne ćelije $a=8,5637(11)\text{\AA}$, $b=12,5748(16)\text{\AA}$, $c=13,140(3)\text{\AA}$, $\beta=98,33(14)^\circ$. Prostorna grupa je $P2_1/n$, $M_r=330,30$, $D_c=1,568\text{ g/cm}^3$, $D_x=1,55\text{ g/cm}^3$, $Z=4$, $V=1400,1\text{ \AA}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073\text{ \AA}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=2,17\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=672$.

Kristalna struktura određena je metodom teškog atoma i utačnjavana metodom najmanjeg kvadrata sa punom matricom do vrijednosti R faktora $R=0,0456$ i $R_w=0,0508$, $S=1,902$. Ukupan broj izmjerenih refleksija iznosi 3480, broj neekvivalentnih refleksija iznosi 2759, dok je broj korištenih refleksija po kriterijumu $I \geq 4\sigma(I)=1420$.

Položaji vodonikovih atoma određeni su na osnovu geometrije molekula na taj način što su (C-H) i (N-H) rastojanja fiksirana na $0,95\text{ \AA}$ a tetraedarski uglovi na $108,9^\circ$.

Atom zinka(II) je tetraedarski koordinovan sa dva atoma hlora i dva atoma azota iz pirazola (vidi sliku).



MER-(2'-BENZOYLISOPROPYLIDENE-1-NAPHTHOHYDRAZIDO)-
-METHANOL-CIS-DIOXO-MOLYBDENUM(VI)

B.Prelesnik¹, I.Ivanović², V.M.Leovac³ i K.Andjelković²

¹Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade

²Faculty of Chemistry University of Belgrade, Belgrade

³Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, Novi Sad

ABSTRACT. In the reaction between $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ and tridentate ONO benzoylacetone 1-naphthoylhydrazone (H_2L) in presence of methanol as a monodentate donor, the complex $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{MeOH}]^{[1]}$ was obtained. The structure of the complex was determined by x-ray crystal analysis.

Dark red crystals of the complex crystallize in a triclinic system, space group $P\bar{1}$, $a=7.426(1)\text{Å}$, $b=10.821(4)\text{Å}$, $c=14.062(3)\text{Å}$, $\alpha=105.49(2)^\circ$, $\beta=90.34(1)^\circ$, $\gamma=109.85(2)^\circ$, $V=1018.4(4)\text{Å}^3$, $z=2$, $D_c=1.594\text{ g/cm}^3$, $D_o=1.59\text{ g/cm}^3$, $M_r=488.36$, $S=0.918$, $\lambda_{\text{MoK}\alpha}=0.71073\text{Å}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=6.62\text{ mm}^{-1}$.

The structure was determined by the routine use of the heavy atom method. The position of the molybdenum atom was determined from the Patterson function, and the positions of the other atoms, including the hydrogen atoms from ΔF maps. The final refinement of the coordinates of the atoms, and the anisotropic thermal vibration parameters for all the atoms, except the hydrogen ones, as well as the contribution of the hydrogen atoms, converged $R=0.025$ and $R_w=0.029$. In the final ΔF map, of the highest peak was 0.3 e/Å^3 .

The structure of the compound $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{MeOH}]$, where L is the anionic form of 2'-benzoylisopropylidene-1-naphthohydrazone consists of complex molecules. The molybdenum atom is surrounded by a pair of oxo-oxygen atoms *cis* related to each other, the tridentate equatorially disposed L-ligand bonded to the metal by the azomethine nitrogen, the enolic oxygen and the oxazine oxygen and the oxygen atom from methanol in a distorted octahedral environment. The packing in the crystal structure is controlled by van der Waals interactions and the intermolecular hydrogen bond, where the oxygen from the methanol appears as hydrogen bond donor and one of oxo-oxygen atoms as hydrogen bond acceptor.

[1] V.M.Leovac, I.Ivanović, K.Andjelković and S.Mitrovski,
J.Serb.Chem.Soc **60** (1-7) 1995.

MER-(2'-BENZOILIZOPROPILIDEN-1-NAFTOHIDRAZIDO)-METANOL-
-CIS-DIOKSO-MOLIBDEN(VI)

B.V.Prelesnik¹, I.Ivanović², V.M.Leovac³ i K.Andjelković²

¹Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

²Hemijski fakultet, Beograd

³Institut za hemiju, PMF, Novi Sad

IZVOD. Reakcijom između $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ i tridentatnog ONO 1-naftoilhidrazon-benzoilacetona (H_2L) u prisustvu metanola kao monodentatnog donora dobiven je kompleks $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{MeOH}]^{[1]}$, čija je struktura određena rendgenskom strukturnom analizom.

Tamno crveni kristali dobivenog kompleksa kristališu u trikliničnom sistemu, prostorna grupa $P\bar{1}$, $a=7.426(1)\text{Å}$, $b=10.821(4)\text{Å}$, $c=14.062(3)\text{Å}$, $\alpha=105.49(2)^\circ$, $\beta=90.34(1)^\circ$, $\gamma=109.85(2)^\circ$, $V=1018.4(4)\text{Å}^3$, $z=2$, $D_c=1.594\text{ g/cm}^3$, $D_o=1.59\text{ g/cm}^3$, $M_r=488.36$, $S=0.918$, $\lambda_{\text{MoK}\alpha}=0.71073\text{Å}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=6.62\text{ mm}^{-1}$.

Struktura je rešena rutinskom primenom metode teškog atoma. Položaj molibdenovog atoma određen je iz Patersonove funkcije, a položaji preostalih atoma, uključujući i vodonike iz diferentnih Furijerovih mapa. Konačno utačnjavanje koordinata atoma i parametara anizotropnih termalnih vibracija za sve atome izuzev vodonikovih, kao i doprinos vodonikovih atoma konvergirao je kod $R=0.025$ i $R_w=0.029$. U konačnoj mapi Furijerove sinteze elektronskih gustina, najviši pik imao je visinu 0.3 e/Å^3 .

Struktura jedinjenja $[\text{MoO}_2(\text{L})\text{MeOH}]$, gde je L anjonski oblik 2'-benzoilizo-propiliden-1-naftoilhidrazida, egzistira kao kompleksni molekul. Molibdenov atom je okružen parom okso-kiseonikovih atoma, u *cis* položaju jedan u odnosu na drugi, tridentatnim, ekvatorijalno postavljenim ligandom L, vezanim za metal preko azometinskog azota, enolnog kiseonika i oksazinkog kiseonika, i kiseonikovim atomom iz metanola, u nepravilnom oktaedarskom rasporedu. Pakovanje u kristalnoj strukturi kontrolišu van-der-Valsove interakcije i intermolekulska vodonična veza, pri čemu je kiseonik iz metanola donor a jedan od okso-kiseonikovih atoma akceptor.

[1] V.M.Leovac, I.Ivanović, K.Andjelković and S.Mitrovski,
J.Serb.Chem.Soc **60** (1-7) 1995.

**AQUAMETHANOL-2'2''-(2,6-PYRIDINDIYLDIETHYLIDENE)-
DIOXAMOHYDRAZIDOCOBALT(II) PERCHLORATE**

B.Prelesnik¹, K.Andelković², I.Ivanović² i V.M.Leovac³

¹ *Institute of Nuclear Sciences Vinča, Belgrade,*

² *Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Belgrade,*

³ *Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, Novi Sad*

A series of paramagnetic complexes with 2'2''-(2,6-pyridindiyldiethylidene)-dioxamohydrazide as a ligand was synthesized. The study of structure characteristics of these complexes is particularly interesting because of different possibilities of coordination of the above mentioned organic ligand. aquamethanol-2'2''-(2,6-pyridindiyldiethylidene)-dioxamohydrazidocobalt(II)-perchlorate represents the first complex of the series whose structure was determined by X-ray analysis.

Dark red crystals of the complex crystallize in a monoclinic system, space group $P2_1/c$, $a=14.945(3)$, $b=11.052(2)$, $c=14.918(3)$ Å, $\beta=98.87(2)^\circ$, $Z=4$, $V=2434.6(2)$ Å³, $M_r=591.14$, $d_c=1.784$ g/cm³, $d_o=1.80$ g/cm³, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073$ Å, $\mu=0.99$ mm⁻¹, $R=10.6\%$, $R_w=10.5\%$.

The structure was solved by the heavy atom method. The position of Co atom was determined from the Patterson function and coordinates of the other non-hydrogen atoms from ΔF -maps.

The structure of the complex consists of $[\text{CoC}_{14}\text{N}_7\text{O}_6\text{H}_{21}]^{2+}$ cation and two perchlorate anions. Spatial arrangement of the ligand around the cobalt atom has the geometry of the pentagonal bipyramide. The pentadentate organic ligand is coordinated by pyridine nitrogen, two hydrazone nitrogen atoms and two hydrazide carbonyl oxygen atoms forming almost planar ring. Axial positions are occupied by water and methanol oxygen atoms.

[1] K.Andelković, V.M.Leovac, I.Ivanović, S.Todorović, B.Prelesnik i S.Ratković, XXXVII savetovanje srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 1-2 juni 1995, Izvodi radova, 21.

AKVAMETANOL-2'2'''-(2,6,-PIRIDINDIILDIETILIDEN)- DIOKSAMOHIDRAZIDOKOBALT(II)-PERHLORAT

B.Prelesnik¹, K.Andelković², I.Ivanović² i V.M.Leovac³

¹ *Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd,*

² *Hemijski fakultet, Beograd,*

³ *Institut za hemiju, PMF, Novi Sad*

Sintetisana je serija paramagnetskih kompleksa koji kao ligand sadrže 2'2'''-(2,6,-piridindiildietiliden)dioksamohidrazid [1]. Ispitivanje strukturnih karakteristika ove serije kompleksa je naročito interesantno s obzirom na različite mogućnosti koordinacije pomenutog organskog liganda. Akvametanol-2'2'''-(2,6,-piridindiildietiliden)-dioksamohidrazidokobalt(II)-perhlorat predstavlja prvi kompleks ove serije čija je struktura određena rendgenskom strukturnom analizom.

Tamnocrveni kristali dobivenog kompleksa kristališu u monokličnom sistemu, prostorna grupa $P2_1/c$, $a=14,945(3)$, $b=11,052(2)$, $c=14,918(3)$ Å, $\beta=98,87(2)^\circ$, $Z=4$, $V=2434,6(2)$ Å³, $M_r=591,14$, $d_c=1,784$ g/cm³, $d_o=1,80$ g/cm³, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073$ Å, $\mu=0,99$ mm⁻¹, $R=10,6$ %, $R_w=10,5$ %.

Struktura je rešena primenom metode teškog atoma. Položaj atoma kobalta određen je iz Patersonove funkcije, a položaji preostalih nevodoničnih atoma iz ΔF -mapa.

Struktura gore pomenutog kompleksnog jedinjenja sastoji se od $[\text{CoC}_{14}\text{N}_7\text{O}_6\text{H}_{21}]^{2+}$ -katjona i dva perhlorat-anjona. Raspored liganada oko atoma kobalta je geometrija skoro prave pentagonalne bipiramide. Pentadentatni organski ligand koordinovan je preko piridinskog azota, dva hidrazonska azota i dva hidrazidna karbonilna kiseonika, zatvarajući skoro planaran prsten oko kobalta. Aksijalne položaje zauzimaju kiseonik iz vode i kiseonik iz metanola.

[1] K.Andelković, V.M.Leovac, I.Ivanović, S.Todorović, B.Prelesnik i S.Ratković, XXXVII savetovanje srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 1-2 juni 1995, Izvodi radova, 21.

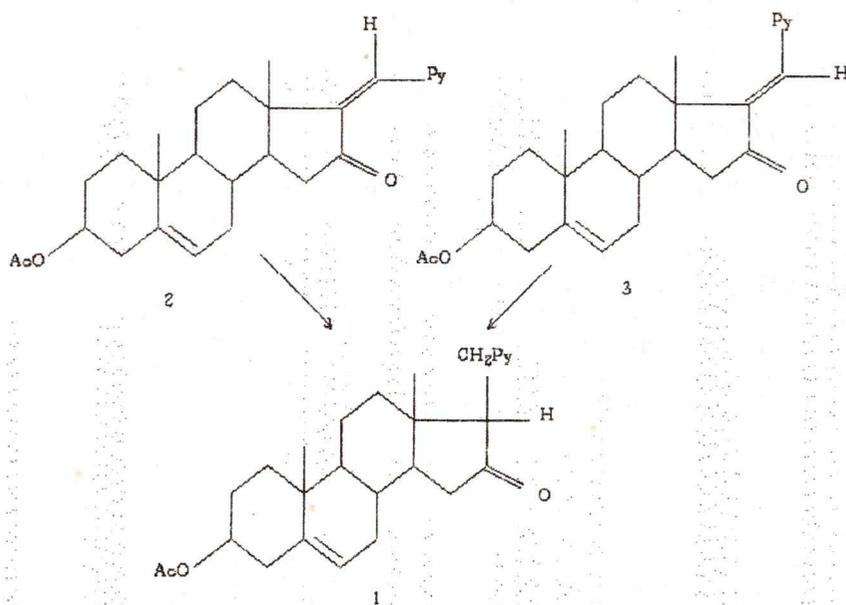
STRUCTURE OF 3-ACETOXY-17-PICOLIL-5-ANDROSTENE-16-ONE

S. Stanković, D. Lazar, M. Kinder, Lj. Medić-Mijačević, S. Andrić, R. Kovačević, T. Pilati*

Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Yugoslavia, *CSRSRC, Dip. Chemica Fisica ed Elettrochimica, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italy

This work presents a continuation of our study on the structure-activity relationship in 16- and 17-substituted estrane and androstane derivatives. The title compound $C_{27}H_{35}NO_3$ (1) was obtained from the mixture of *Z*- and *E*-3 β -acetoxy-17-picolinylidene-5-androstene-16-ones (2,3), whose structures have been already reported /1,2/. The only significant difference appears in the orientation of bulky substituent at C(17).

However, activity in steroidogenesis differs significantly. Compound (1) inhibits the activity of 3 β HSD in isolated rat Leditg cells, compound (3) inhibits the activity of 17 α -hydroxylase/lyase complex and (2) showed no activity at all.



The compound (1) crystallizes in the space group $P2_12_12_1$ with four molecules in the unit cell of dimensions $a = 9.727(2)$, $b = 10.335(2)$, and $c = 24.177(5)$ Å. The structure was determined by direct methods and refined to a final *R* value of 0.061.

MMX calculations performed on compound (1) showed that there is no significant influence of crystalline field on the molecular conformation.

/1/ S. Stanković et al., *Acta cryst.* C45 (1989), 491-495.

/2/ Lj. Medić-Mijačević, E. Đurendić, S. Stanković, K. Gaši, *Zbornik Matice Srpske*, 84 (1993), 63-67.

STRUKTURA 3-ACETOKSI-17-PIKOLIL-5-ANDROSTEN-16-ON

*S. Stanković, D. Lazar, M. Kinder, Lj. Medić-Mijačević, S. Andrić, R. Kovačević, T. Pilati**

Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Jugoslavija, *CSRSRC, Dip. Chemica Fisica ed Elettrochimica, Via Golgi 19, 20133 Milano, Italija

Rad predstavlja nastavak istraživanja zavisnosti između strukture i aktivnosti kod 16- i 17-supstituisanih derivata estrana i adrostena. Ispitivano jedinjenje $C_{27}H_{35}NO_3$ (1) dobijeno je iz smeše Z- i E- izomera 3 β -acetoksi-17-pikoliniliden-5-androsten-16-ona (2,3), čije su strukture ranije objavljene /1,2/. Jedina značajna razlika između ova tri jedinjenja javlja se u orijentaciji glomaznog C(17)-supstituenta.

Međutim, biološka aktivnost ovih jedinjenja u steroidogenezi značajno se razlikuje. Jedinjenje (1) inhibira aktivnost 3 β HSD u izolovanim Ledigovim ćelijama pacova; jedinjenje (3) inhibira aktivnost kompleksa 17 α -hidroksilaze/liaze, dok (2) ne pokazuje nikakvu aktivnost.

Jedinjenje (1) kristališe u P2₁2₁2₁ prostornoj grupi ortorombskog sistema, sa četiri molekula u elementarnoj ćeliji dimenzija a = 9.727(2), b = 10.727(2) i c = 24.177(5) Å. Struktura je rešena pomoću direktnih metoda i utačnjena do vrednosti R faktora 0.061.

MMX proračuni primenjeni na jedinjenje (1) pokazuju da kristalno polje nema značajnog uticaja na konformaciju molekula.

/1/ S. Stanković et al. *Acta cryst.* C45 (1989), 491-495.

/2/ Lj. Medić-Mijačević, E. Đurendić, S. Stanković, K. Gaši, *Zbornik Matice Srpske*, 84 (1993), 63-67.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1-BENZOYL-2-CHLORACETYL-*cis*-[3a,8b]-
DIHYDROINDENO [1,2-*d*]-PIRAZOLYDINE

A. Kapor^{a)}, M. Stančić^{b)}, L. Simon^{c)}, G. S. Talpas^{c)}, G. Bernáth^{c)}

^{a)} Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg
D. Obradovića 4, 21000 Novi Sad

^{b)} Technical Faculty "Mihajlo Pupin", 23000 Zrenjanin

^{c)} Institute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Györgyi Medical
University, POB 121, H-6701 Szeged

It is well known that among substituted pyrazolidine compounds condensed with carbocycles there appear many widely applied drugs with analgetic and antipyretic activity (Antypirin, Pyramidon, Prolixan etc.). This was reason for the synthesis of condensed tricyclic derivatives starting from indene, where a branching of resulting compounds is possible, i.e. one can obtain *cis* or *trans* annelated fused pyrazolidine or a condensed-skeleton 1,3,4-oxadiazepine derivative. Pharmacological studies of these tricyclic derivatives show the presence of antiarythmic and antiinflammatory activity [1,2].

The structure of one of these derivatives was studied by the X-ray diffraction method. It was concluded that the synthesis in this case lead to the formation of *cis* annelated tricyclic derivative with pyrazolidine ring. Structure was solved by the direct method (SHELXS86). Parameters were refined using programs SHELX76 and SHELXL93 till the final result $R=0.058$ ($w=1$) ($R1=0.0778$, $R=0.0936$) for $N=2433(2541/2844)$ reflections and 285(287) parameters.

Analysis of the molecular geometry besides usual bond lengths indicate to the somewhat shorter N2-C9 bond (1.352(4)Å) which could be explained by the influence of π -electronic system of the carbonyl group C9-O2. Ring conformation was analyzed on the basis of puckering parameters. Pyrazolidine and cyclopentane ring have an *envelope* conformation $E_5^{(1)E}$ with the deviation of the ideal mirror symmetry plane through the atom N1(C3A), $\Delta C_s = 0.024(7)$ Å (0.002(7)Å). Good agreement noticed between the conformation of the pyrazolidine ring as well as the substituent position with respect to it, compared to the previously studied related derivative *cis*-1-benzoyl-2-chloracetyl-4,5-hexamethylene pyrazolidine [3] shows that the molecular conformation as a whole as well as its pharmacological activity, of the derivative studied, is not influenced by the type of the condensed ring, but by the annelation type which is in both cases *cis* ($H3A-C3A-C8B-H8B = 21(2)^0$, $(33(3), 40(2))^0$).

[1] G. A. Bistochi, G. DeMeo, M. Pedini, H. Brouillaet, S. Brucherie, M. Rabaud, P. Jacquignon: *Farmaco Ed. Sci.* **36**, 315, (1981).

[2] R. W. Hamilton, *J. Heterocyclic Chem.* **13**, 1153, (1976).

[3] A. Kapor, S. Rakić, M. Stančić, L. Simon, G. S. Talpas, G. Bernáth, P. Engel, *J. Mol. Struc.* (1995) (submitted)

КРИСТАЛНА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА
1-БЕНЗОИЛ-2-ХЛОРАЦЕТИЛ-*цис*-[3А,8Б]-ДИГИДРОИНДЕНО
[1,2-д]-ПИРАЗОЛИДИНА

A. Kanop^a, *M. Stančuh*^b, *L. Simon*^c, *G.S. Talpas*^c, *G. Bernáth*^c

^a Институт за физику, ПМФ Нови Сад, Трг Д.Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

^b Технички факултет "Михајло Пупин", 23000 Зрењанин

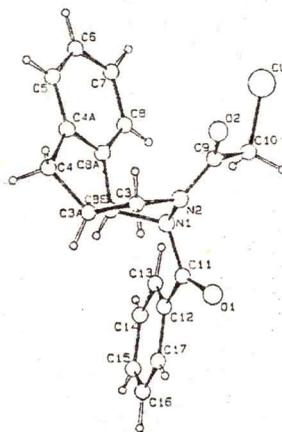
^c Institut za farmaceutsku hemiju, Albert Szent-Györgyi Medicinski Univerzitet,
PO Box 121, H-6701 Szeged

Међу супституисаним дериватима пиразола са кондензованим прстеном налазе се и многи лекови у широкој употреби са аналгетичним и антипиретичким дејством (*Antypirin, Pyramidon, Prolixan* итд.). На бази тог сазнања извршена је синтеза кондензованих трицикличних деривата полазећи од индена, при којој је могуће формирање јединица у два правца, односно добијање *цис* или *транс* анелираних кондензованих пиразолидина или оксадиазепина. Фармаколошка испитивања ових супституисаних трицикличних деривата показују постојање антиаритмичког и анти-инфламаторног дејства [1,2].

Методом дифракције X-зрака испитана је структура једног деривата. Утврђено је да је при синтези формиран *цис* анелирани трициклични дериват са пиразолидинским прстеном. Структура је решена директним методом (*SHELXS86*). Параметри су утачњени програмима *SHELX76* и *SHELXL93* до коначног резултата $R = 0.058$ ($w = 1$) ($R1 = 0.0778$, $R = 0.0936$) за $N = 2433$ (2541/2844) рефлекса и 285 (287) параметара.

Анализа геометрије молекула сем уобичајених дужина веза показује нешто краћу $N2 - C9$ везу (1.352(4) Å) која се може тумачити утицајем π -електронског система карбонилне групе $C9 - O2$. Конформација прстена анализирана је на основу параметара набирања. Пиразолидински и циклопентански прстен имају *ковертасту* конформацију $E_5(1E)$ са одступањем од идеалне огледалске равни симетрије кроз атом $N1(C3A)$, $\Delta C_s = 0.024(7)$ Å (0.002(7) Å).

Уочено је велико слагање конформације пиразолидинског прстена као и положаја супституената у односу на њега са раније испитаним сродним дериватом *цис*-1-бензоил-2-хлорацетил-4,5-хексаметилене пиразолидина [3]. Ово потврђује претпоставку да на конформацију молекула као целине а вероватно и на фармаколошку активност испитиваног деривата утичу не врста кондензованог прстена већ тип анелације која је у оба случаја *цис* ($H3A - C3A - C8B - H8B = 21(2)^\circ, (33(3)^\circ, 40(2)^\circ$).



STRUCTURAL DETERMINATION OF THE PHENYL GROUP POSITION IN THE
ISOQUINOLINE CRYSTAL DERIVATIVE

A. Kapor^{a)}, I. Jakubec^{a)}, L. Simon^{b)}, G. S. Talpas^{b)}, G. Bernáth^{b)}, R. D. Willett^{c)}

a) Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad,
Trg D. Obradovića 4, 21000 Novi Sad

b) Institute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Görgyi Medical
University, Szeged, POB 121, H-6701 Szeged

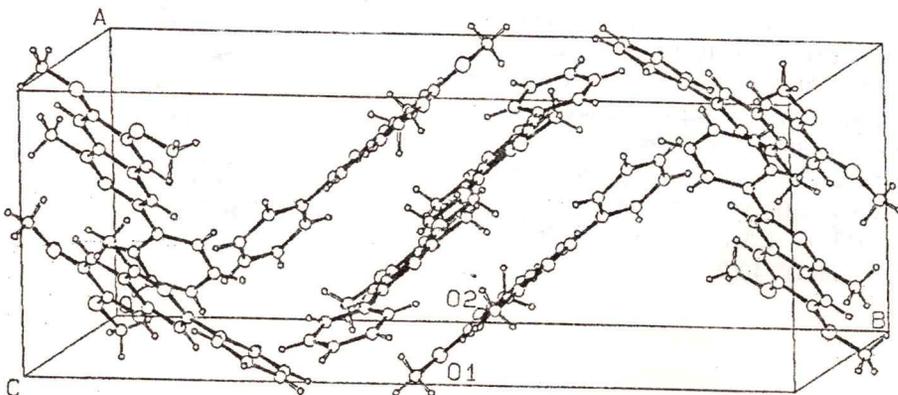
c) Department of Chemistry, Washington State University, Pullman

The compounds obtained during the synthesis of isoquinoline derivative by Pictet-Gams reaction, have been interpreted as 3-aryl derivatives. In the previous work, Bindra and coworkers [1] noticed that during the Pictet-Gams ring formation, aryl migration to position four and the formation of 4-aryl derivative occurs. For that reason, it was necessary the crystal structure determination of isoquinoline derivatives obtained, since NMR spectra were not sufficient to define the substituent position reliably.

Crystal and molecular structure of 1-methyl-3-phenyl-6,7-dimethoxy-isoquinoline $C_{18}H_{17}NO_2$ was solved by the method of X-ray diffraction. Crystal unit cell parameters were determined by the film method and the diffractometer Siemens R3m/V. Structure was solved by the direct method (SHELXTL PLUS) up to final R-factor $R=0.067$ ($wR=0.103$) for $F > 3\sigma(F)$ (1398), i.e. $R=0.098$ ($wR=0.147$) for $N=1831$ independent reflection and 191 parameter. Hydrogen atoms were generated with fixed isotropic temperature factor ($U=0.08 \text{ \AA}$).

Analysis of the geometry has shown that the phenyl ring is bonded at the position 3 of the isoquinoline ring. Molecule as a whole is approximately planar except for the phenyl ring which is somewhat twisted ($N2-C3-C9-C14 = 154.3(4)^\circ$). Stronger thermal vibrations were noticed at the $O2-CH_3$ group and at the peripherals of the phenyl ring. The structure solved in the crystalline state indicated that there is no aryl migration during the Pictet-Gams ring formation in the case of isoquinoline derivative.

[1] A. A. Bindra, M. S. Wadia, N. L. Dutta, *Tetrahedron Letters*, **22**, (1968), 2677-2679



СТРУКТУРНО ОДРЕЂИВАЊЕ ПОЛОЖАЈА ФЕНИЛНЕ ГРУПЕ У КРИСТАЛНОМ ДЕРИВАТУ ИЗОКВИНОЛИНА

A. Kanop^a, И. Јакубец^a, L. Simon^b, G. S. Talpas^b, G. Bernáth^b, R. D. Willett^c

^a Институт за физику, ПМФ, Трг Д. Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

^b Institute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Görgyi Medical University, Szeged

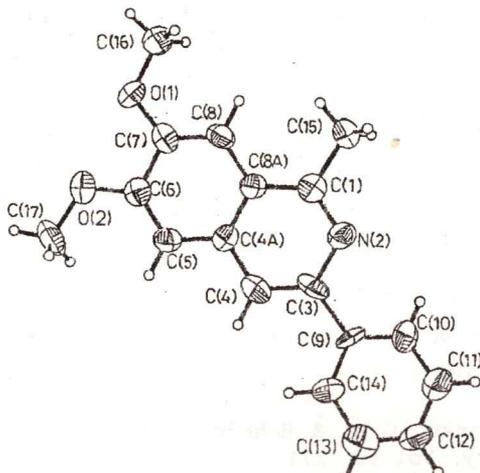
^c Department of Chemistry, Washington State University, Pullman

У току синтезе деривата изоквинолина Pictet-Gams реакцијом, добијена једињења су интерпретирана као 3-арилдеривати. У раду Биндра и сарадника [1] претпоставља се на основу стандардних хемијских анализа (*IR*, *UV*, *NMR*) да приликом циклизације Pictet-Gams реакцијом може доћи до арилне миграције на положај четири и добијања 4-арилдеривата. Из тог разлога добијеном кристалном деривату изоквинолина требало је решити кристалну и молекулску структуру, јер *NMR* спектри нису могли довољно поуздано да дефинишу положај супституента.

Методом дифракције *X*-зрака решена је кристална и молекулска структура 1-метил-3-фенил-6,7-диметокси изоквинолина $C_{18}H_{17}NO_2$. Параметри елементарне ћелије кристала одређени су филмском методом и дифрактометром Siemens R3m/V. Структура је решена директним методом (SHELXTL PLUS) до коначног *R*-фактора $R = 0.067$ ($wR = 0.103$) за $F > 3\sigma F$ (1398), односно $R = 0.098$ ($wR = 0.147$) за $N = 1831$ независних рефлекса и 191 параметара. Атоми водоника су генерисани са фиксираним изотропним температурским фактором ($U = 0.08\text{\AA}^2$).

Анализа геометрије (слика) је показала да је фенилни прстен везан у положају 3 изоквинолинског прстена. Молекулу као целина је приближно планаран осим фенилног прстена који је мало изврнут ($N2 - C3 - C9 - C14 = 154.3(4)^\circ$). Појачане термичке вибрације уочене су на $O2 - CH_3$ групи и периферији фенилног прстена. Решена структура у кристалном стању показала је да нема арилне миграције при циклизацији Pictet-Gams реакцијом у случају синтезе испитаног деривата изоквинолина.

[1] A. A. Bindra et al. *Tetrahedron Letters*, 22, (1968), 2677-2679



STRUCTURAL AND MOLECULAR-MECHANICAL STUDIES OF 17-KETO AND
17S-HYDROXY SUBSTITUTED 16,17-SECOESTRA-1,3,5(10)-TRIEN

D. Lazar, S. Stanković, J. Petrović* and R. Kovačević#

Institute of Physics, Institute of Chemistry* and Institute of
Biology#, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dosi-
teja Obradovića 2-4, 21000 Novi Sad

The results of structural and molecular-mechanical studies of two compounds from the series of recently synthesized potential steroidal antiestrogens are presented. The crystal structures of 17-keto (I) and 17S-hydroxy (II) substituted 3-methoxy-17-phenyl-16,17-secoestra-1,3,5(10)-trien-16-nitril are first determined by the x-ray diffraction methods. The crystal structures are then subjected to the energy minimization by the molecular mechanics. In this way the most probable conformations, which these molecules possess in solution while expressing biological activity in the body, are obtained. Taking into consideration the results of the test of biological activity and structures of potent estrogens and antiestrogens like estradiol and tamoxifen, respectively, the structural details which could be of primary importance for the activity of examined compounds are specified and analysed further by the molecular mechanics.

The significant changes occurred during the energy minimization in (I) in the geometry of B and C rings, relative position and orientation of the 17-phenyl ring and the orientation of keto oxygen O2. In (II), there occurred minor changes only in the position of the 17-phenyl ring, and consequently in the position of oxygen O2 of the 17S-hydroxy group.

The results of biological test show that (I) is weak agonist while larger doses are applied. In the combination with estradiol it behaves as synergist. As 17-keto oxygen O2, which is responsible for the estrogenic activity,¹ remained directed after energy minimization toward the α -side of molecule, weak estrogenic and synergic effect could be attributed to the 17-phenyl ring, which is approximately orientated as the 17-hydroxy group in the potent estradiol.² Biological test for (II) is not performed, but on the base of similarity with (I) it could be expected to be weak agonist.

¹Duax, W.L., Weeks, C.M. & Rohrer, D.C. (1976). In: *Topics in Stereochemistry*, Vol.19, 271

²Schuler, F.W. (1946). *Sciences*, 103, 221.

STRUKTURNA I MOLEKULARNO-MEHANIČKA ISTRAŽIVANJA 17-KETO I
17S-HIDROKSI SUPSTITUISANOG 16,17-SEKOESTRA-1,3,5(10)-TRIENA

D. Lazar, S. Stanković, J. Petrović* i R. Kovacević#

Institut za fiziku, Institut za hemiju* i Institut za biologiju#
Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 2-4, Novi Sad

U radu su prikazani rezultati strukturnih i molekularno-mehaničkih istraživanja dva od niza novosintetizovanih potencijalnih steroidnih antiestrogena. Prvo su kristalne strukture 17-keto (I) i 17S-hidroksi (II) supstituisanog 3-metoksi-17-fenil-16,17-sekoestra-1,3,5(10)-trien-16-nitrila odredjene metodama rendgeno-strukturalne analize. Kristalne strukture molekula su zatim uzete kao inicijalni modeli za molekularno-mehaničke proračune u kojima su minimizirane energije molekula. Na ovaj način dobijene najverovatnije konformacije koje poseduju molekuli u rastvoru prilikom ispoljavanja biološke aktivnosti u organizmu. U svetlu rezultata biološkog testa na uterotropnu aktivnost i struktura potentnih estrogena i antiestrogena poput estradiola i tamoksifena, respektivno, molekularno-mehaničkim metodama su dalje specificirani i analizirani strukturni detalji koji bi mogli biti od primarnog značaja za aktivnost istpitivanih jedinjenja.

Tokom minimizacije energije kod (I) je došlo do značajnijih promena u geometriji B i C prstenova, relativnom položaju i orijentaciji 17-fenilnog prstena i orijentaciji keto kiseonika O2. Kod (II) došlo je do manjih promena samo u položaju 17-fenilnog prstena, a stim i u položaju hidroksilnog kiseonika O2.

Rezultati biološkog testa pokazuju da se pri većoj aplikovanoj dozi (I) ponaša kao slab agonist, a u kombinaciji sa estradiolom kao sinergist. Kako je 17-keto kiseonik O2, koji je odgovoran za estrogenu aktivnost,¹ i posle minimizacije energije ostao usmeran ka α -strani molekula, slabo estrogeno i sinergističko dejstvo bi se moglo pripisati 17-fenilnom prstenu, koji je približno orijentisan kao i 17-hidroksilna grupa u potentnom estradiolu.² Biološki test za (II) nije radjen, ali na osnovu sličnosti sa (I) može se očekivati da ima slab agonistički efekat.

¹Duax, W.L., Weeks, C.M. & Rohrer, D.C. (1976). *In: Topics in Stereochemistry*, Vol. 19, 271.

²Schuler, F.W. (1946). *Science*, 103, 221.

**cis-DIOXO[(SALICYLALDEHYDETHIOSEMICARBAZONATO(1-))]-
AQUAMOLIBDENUM(VI) CHLORIDE MONOHYDRATE**

G. Argay¹, A. Kálmán¹, V.M.Leovac², V.I.Češljević² i B.Ribár³

¹ *Central research Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest,*

² *Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, Novi Sad*

³ *Institute of Physics, Faculty of Sciences, Novi Sad*

The diamagnetic complex $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (HL=monoanion of thiosemicarbazone salicylaldehyde) was synthesized and its crystal and molecular structure is determined. The investigated compound is of special interest because this complex is the first one in which the sixth coordination site at Mo(VI) is occupied by water molecule forming a distorted octahedral coordination geometry together with the tridentate ligand.

The complex crystallize in a monoclinic system, space group $P2_1/a$, $a=11.003(1)$, $b=8.444(1)$, $c=15.364(1)$ Å, $\beta=104.96(1)^\circ$, $Z=4$, $V=1379.1(2)$ Å³, $d_c=1.896$ g/cm³, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073$ Å, $\mu=1.314$ mm⁻¹, $M_f=393.64$, $S=1.023$, $R=0.067$, $R_w=0.096$.

The structure was solved by the direct method, using program SHELXS.

The complex consists of an $[\text{MoO}_2(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2)\text{H}_2\text{O}]^+$ cation and a chloride anion accompanied by a second water molecule bound to the nitrogen atoms of the thiosemicarbazide moiety *via* hydrogen bonds. X-ray structure determination revealed that the complex possesses the usual cis-Mo²⁺ core and that the thiosemicarbazide ligand is present as a monoanionic tridentate donor coordinating through ONS.

**cis-DIOKSO[(SALICILALDEHIDTIOSEMIKARBAZONATO(1-))]-
AKVAMOLIBDEN(VI)-HLORID MONOHIDRAT**

G. Argay¹, A. Kálmán¹, V.M.Leovac², V.I.Češljević² i B.Ribár³

¹ *Central research Institute of Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest,*

² *Institut za hemiju, PMF, Novi Sad,*

³ *Institut za fiziku, PMF, Novi Sad*

Sintetisan je dijamagnetski kompleks $[\text{MoO}_2(\text{HL})\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (HL=monoanjon tiosemikarbazona salicilaldehida) i određena mu je kristalna i molekulska struktura. Ispitivano jedinjenje je posebno interesantno jer predstavlja prvi kompleks Mo(VI) sa geometrijom deformisanog oktaedra u kome pored tridentatno koordinovanog liganda učestvuje i molekul vode.

Kompleks kristališe u monokliničnom sistemu, prostorna grupa $P2_1/a$, $a=11,003(1)$, $b=8,444(1)$, $c=15,364(1)$ Å, $\beta=104,96(1)^\circ$, $Z=4$, $V=1379,1(2)$ Å³, $d_c=1,896$ g/cm³, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073$ Å, $\mu=1,314$ mm⁻¹, $M_r=393,64$, $S=1,023$, $R=0,067$, $R_w=0,096$.

Struktura je rešena primenom direktnih metoda, pri čemu je korišćen SHELXS sistem programa.

Struktura ispitivanog kompleksa se sastoji od $[\text{MoO}_2(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2)\text{H}_2\text{O}]^+$ -katjona, Cl⁻-aniona, i molekula vode vezanog za azotov atom tiosemikarbazidne grupe vodoničnom vezom. Strukturna ispitivanja su pokazala da kompleks sadrži uobičajenu cis-MoO₂²⁺ grupu i da je tiosemikarbazidni ligand prisutan kao monoanjonski tridentatni donor koordinovan preko ONS.

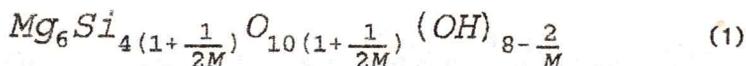
SUPERPERIOD AND CHEMICAL COMPOSITION OF ANTIGORITE - STRAGARI

Mihovil M. Logar

Faculty of mining and geology, Belgrade, Dušina 7

Antigorite belongs to the group of the serpentine minerals. The ideal chemical composition of the group is expressed by the formula: $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. Antigorite has a curved modulated structure which reduce the Mg and OH content relative to Si at the points of inversion (Kunze, 1961). The consequence is a small but apparent departure from ideal serpentine formula. Obviously, the chemical structural formula of antigorites must vary with length of the superperiod.

Uehara & Shirozu (1985) derived the formula of antigorite's subcell:



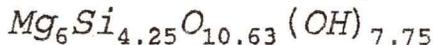
where M is a number of subcell in the supercell given by the next statement:

$$M = \frac{A}{a} = \frac{ua^*}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - (k^2b^{*2} + l^2c^{*2}\sin^2\beta^*) - (lc^*\cos\beta^* + ha^*)}}$$

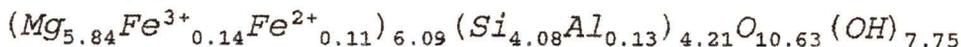
where A and a are parameters of supercell and subcell respectively and u is a order of a superstructure reflection whose index is expressed in the form $h \pm u/M$, k, l where hkl are subcell's indexes.

The data of antigorite (Stragari) were collected from the x-ray powder and oriented slice diffraction pattern taken from Philips diffractometer with Ni-filtered CuK α radiation. Approximate values of a, b, c and β , were estimated from reflections h0l, 0k0, 00l and 330. Then M was calculated from equation 2 using 1+1/M, 3, T, reflection. Finally, these values were refined for all reflections by the least square method. The obtained results are the following: a=5.415(3) Å, b=9.238(3) Å, c=7.288(3) Å, β =91.2°(1), M=7.91(8), A=42.8(4) Å. The subcell volume is V=364.5 Å³.

Replacing refined M in the formula (1) we got:



It is in the good agreement with the number of cations in octahedral and tetrahedral sheets calculated from the chemical analysis on the base of (14+4/M) oxygens, and expressed by formula:

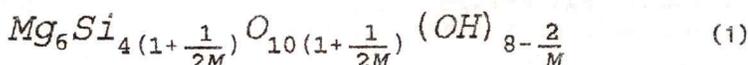


SUPERPERIODA I HEMIJSKI SASTAV ANTIGORITA - STRAGARI

Mihovil M. Logar

Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, Dušina 7.

Antigorit je mineral iz grupe serpentina. Idealni hemijski sastav minerala ove grupe, izuzev antigorita, pretstavljen je formulom $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$. Antigorit ima modulisanu strukturu, sa naizmeničnom rotacijom sloja pravcem x-ose. Na granicama "polutalasa" dolazi do sistematskog ispuštanja Mg i (OH) jona (Kunze, 1961) što ima za posledicu nesaglasnost hemijskog sastava sa formulom serpentina. Očigledno je da hemijska formula zavisi od dužine superperioide (A), koja nije konstantna. Uehara & Shirozu (1985) predložili su sledeći izraz za hemijsku formulu elementarne subćelije ($a \approx 5.4$ Å) antigorita:



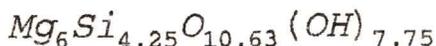
gde je M, broj subćelija u superćeliji, dat sledećim izrazom:

$$M = \frac{A}{a} = \frac{ua^*}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - (k^2b^{*2} + l^2c^{*2}\sin^2\beta^*) - (lc^*\cos\beta^* + ha^*)}}$$

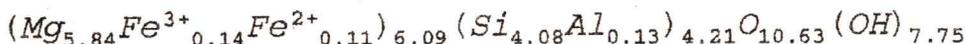
gde su A i a parametri superćelije i subćelije a u red superstrukturne refleksije. Indeks superstrukturene refleksije u-tog reda izražen je u obliku $h \pm u/M$, k, l gde su hkl indeksi subćelije.

Podaci za antigorit iz Stragara prikupljeni su snimanjem praha i orijentisanih preseka na difraktometru Philips sa Ni - filtriranim CuK α zračenjem. Približne vrednosti parametara a, b, c i β , procenjene su na osnovu refleksija h0l, 0k0, 00l i 330. M je, zatim, izračunato iz gornje jednačine, koristeći $1+1/M$, 3, T, refleksiju. Najzad, ove vrednosti su utučnjene za sve refleksije metodom najmanjeg kvadrata. Dobijeni rezultati su sledeći: a=5.415(3) Å, b=9.238(3) Å, c=7.288(3) Å, $\beta=91.2^\circ(1)$, M=7.91(8) i A=42.8(4) Å. Zapremina elementarne subćelije je V=364.5 Å³.

Unošenjem rafinisane vrednosti M u formulu (1) dobija se sledeća strukturalna formula:



Ona je u dobroj saglasnosti sa brojem jona iz hemijske analize, izračunatom na bazi $(14 + 4/M)$ kiseonika:



Literatura - References:

Kunze G. (1961): Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung.- Fortschr. Mineral. 39, 206-324.

Uehara S. & Shirozu H. (1985): Variations in chemical composition and structural properties of antigorites.- Mineral. Journal (Japan), V 12, No 7, 299-318.

TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPIC STUDIES OF POLYGONAL SERPENTINE
FROM KAČANIK (SERBIA, YUGOSLAVIA)

Mihovil M. Logar* & Cecilia Viti**

* Faculty of mining and geology, Belgrade, Dušina 7

** Univ. di Siena, Dip. di Scienze della Terra, Italia.

In the previous published papers (Logar 1992; 1993), vein serpentine from Kačanik was presented as mineral with unusual x-ray diffraction pattern. A notable feature of the x-ray oscillation photograph is the appearance of two series of extra-reflections. One of them was found at first layer line indicated the similarity with povlenite (Krstanović & Pavlović, 1964) or polygonal "clino-type" serpentine (Midleton & Whittaker, 1976). The second one, at zero layer line, seems to appear from multi-layer structure.

We are grateful to professor Marcello Mellini that we can present, for the first time, the TEM photographs of oriented cross sections of an polygonal serpentine from the territory of Serbia.

Many photographs in medium and high-resolution mode were made. It was found that the serpentine from Kačanik is formed by fibrous serpentine, both chrysotile and polygonal type. Fibers, usually, short, are randomly oriented.

Chrysotile fibers, typically showing a quite large central hole, have diameters ranging from 250 Å to 700 Å; polygonal fibers are always bigger than chrysotile fibers, with diameters ranging from 3500 Å to 7500 Å. The number of polygonalized sector is 30.

In high-resolution image the 7 Å-spaced lattice fringes are evident, whereas multi-layer periodicities do not appear. The layer stacking irregularities typically occurring near the polygonal fibre center.

PROUČAVANJE POLIGONALNOG SERPENTINA – KAČANIK
TRANSMISIONIM ELEKTRONSKIM MIKROSKOPOM

Mihovil M. Logar* & Cecilia Viti**

* Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

** Univ. di Siena, Dip. di Scienze della Terra, Italia.

U ranije publikovanim radovima (Logar 1992) serpentin iz Kačanika pretstavljen je kao mineral sa neobičnim rendgenskim dijagramima. Njihova izuzetnost sastoji se u pojavi dva niza ekstra-refleksija, na prvoj i nultoj slojnoj liniji oscilacione fotografije. Koordinate ekstra-refleksija na prvoj slojnoj liniji ukazale su na sličnost sa povlenitom (Krstanović & Pavlović, 1964) odnosno poligonalnim serpentinom "klino-tipa" (Middleton & Whittaker, 1976). Drugi niz, na nultoj slojnoj liniji, ukazivao je na višeslojnu strukturu.

Zahvaljujući ljubaznosti profesora Marčela Melinija, u mogućnosti smo da, prvi put, prikažemo snimke sa TEM-a jonski stanjenih, orijentisanih preseka, jednog poligonalnog serpentina sa teritorije Srbije.

Preparati dobijeni tehnikom jonskog stanjivanja analizirani su na transmissionom elektronskom mikroskopu na Katedri za nauke o zemlji, Univerziteta u Sijeni. Napravljeno je više fotografija tekture i poprečnih preseka poligonalnih vlakana pod uslovima srednje rezolucije slike. Nađeno je da se uzorak sastoji od vlaknastog serpentina - mešavine hrizotila i poligonalnog serpentina. Obično kratka vlakna, orijentisana su različito. Hrizotilska vlakna sa karakterističnom velikom centralnom šupljinom, imaju prečnik od 250 do 700 Å. Poligonalna vlakna su uvek veća od hrizotilskih, prečnika u intervalu od 3500 do 7500 Å. Broj sektora kod poligonalnih vlakana iznosi 30.

Sektoru su izgrađeni od koplanarnih slojeva. Na fotografijama snimljenim sa visokom rezolucijom slike (222000 puta) vidljive su granice strukturnog sloja sa repetitivom od 7 Å. Višeslojna periodičnost nije konstatovana. Ugao između slojeva u susednim sektorima iznosi oko 168°. U blizini centralnog dela poligonalnog vlakna javljaju se izrazite nepravilnosti u slaganju slojeva.

Literatura - References:

- Krstanović I. & Pavlović S. (1964): X-ray study of chrysotile. - *Am. Mineral.*, 49, 1769-1771.
- Logar M. (1992): Poligonalni serpentin iz Kačanika. - *Geol. An. Balk. Poluostrva (Ann. Geol. Penins. Balk.)*, 56, 1, 329-344.
- Middleton A. P. & Whittaker E. J. W. (1976): The structure of Povlen-type chrysotile. - *Can. Mineral.* 67, 587-598.

CRYSTALLOGRAPHIC FEATURE OF PRIMARY EPIDOTE FROM THE GRANITE - ŽELJIN

Mihović M. Logar, Vesna Poharc-logar & Milenko S.Vukov

Faculty of mining and geology, Belgrade, Dušina 7

Primary, magmatic epidote is very rare, so the published data are limited in number. For the first time in Yugoslavia it was found in granite of Željina's pluton (Vukov, 1988).

The color of epidote is green, often with allanite inclusions. It occurs in euhedral crystals. Habit of the crystals, as can be seen in Fig. 1 is a combination of $c\{001\}$, $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$ and $n\{11\bar{1}\}$ forms. Those values were obtained by measuring the $0.4 \times 0.2 \times 0.1$ mm epidote crystal by optical goniometer. Calculated and measured interfacial angles are presented in Table 1.

Cell dimensions were calculated from powder diffraction pattern, which were obtained on Philips PW 1701 $\text{CuK}\alpha_1$, with Si as internal standard and the results are (in Å):

$a_0 = 8.893(3)$, $b_0 = 5.629(1)$, $c_0 = 10.158(4)$, $\beta = 115.39^\circ(3)$ i $V_0 = 459.4(2)$ Å³. According to chemical composition, epidote from Željina consists of 24.3 % pistacite. The same value is got from the regression which predict Fe^{3+} dependence of the 2θ separation between 020 (epidote) and 111 (silicon), calculated for hydrothermal epidote (Myer, 1965).

Calculated density is 3.46 g/cm^3 and measured one is 3.38 g/cm^3 . The difference is due to porosity and quartz impurities.

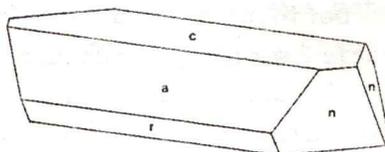
References

- Myer, G.H. (1965): X-ray determinative curve for epidote. -Amer. Journ. of Science, V. 263, p. 78-86.
- Vukov, M. (1988): Chemistry of petrogenic minerals from Željina granitoid pluton. -Ann. Geol. Penin. Balkanique, LII, p. 447-480. (In serbian).

KRISTALOGRAFSKE OSOBINE PRIMARNOG EPIDOTA IZ GRANITA ŽELJIN

Mihovil M. Logar, Vesna Poharc-Logar i Milenko S. Vukov
Rudarsko-geološki fakultet, Beograd, Dušina 7

Nastanak epidota kristalizacijom iz magme odavno nije pod sumnjom, ali su pojave retke, te je i broj objavljenih podataka mali. Ovo je prvi nalazak magmatskog epidota na teritoriji Jugoslavije (Vukov, 1989).



Primarni epidot, zelene boje, često sa inkluzijama alanita, javlja se u granitu Željinskog plutona u eudralnim kristalima. Najučestaliji habitus, prikazan na slici, uglavnom je kombinacija sledećih formi: $c\{001\}$, $a\{100\}$, $r\{10\bar{1}\}$ i $n\{11\bar{1}\}$. Ovaj rezultat dobijen je merenjem kristala epidota veličine $0.4 \times 0.2 \times 0.1$ mm, na dvokružnom goniometru. Na tabeli su dati izmereni i izračunati uglovi diedri.

Faces	Mesur.	Calc.
100/111	68°07'	69°11'
001/111	76°10'	75°14'
001/011	63°34'	63°44'
111/111	70°29'	70°17'
100/001	64°12'	64°24'
100/101	51°00'	51°52'

Dimenzije elementarne ćelije utučnjene su iz difraktograma praha, snimljenim na aparatu Philips PW 1701 ($\text{CuK}\alpha_1$), sa silicijumom kao unutrašnjim standardom. Rezultati su (Å):

$$a_0 = 8.893(3), \quad b_0 = 5.629(1), \\ c_0 = 10.158(4), \quad \beta = 115.39^\circ(3) \quad \text{i} \\ V_0 = 459.4(2) \text{ \AA}^3.$$

Po hemijskom sastavu primarni epidot sa Željina sadrži 24.3 % pistacitske komponente. Ista vrednost dobijena je iz regresije za hidrotermalne epidote (Myer, 1965). Ona predviđa sadržaj Fe^{3+} zavisno od razlike u 2θ , između refleksija 020 kod epidota i 111 kod silicijuma.

Izračunata gustina iz hemijskog sastava i poznate zapremine ćelije iznosi 3.46 g/cm^3 a izmerena 3.38 g/cm^3 . Razlika je posledica poroznosti i primesa (kvarc).

THE DETERMINATION OF THE DEGREE OF STRUCTURAL ORDER IN MINERALS
BY MEANS OF IR SPECTROSCOPY

Vesna Poharc-Logar

Faculty of mining and geology, Dušina 7, 11000 Belgrade

Definition of a perfectly ordered crystal means complete invariance of the structure under all symmetry operations of the space group. There are a number of ways in which the perfect periodicity of the structure can be lost. IR spectra are sensitive mainly on short-range order, that takes place entirely within the unit cell and are associated with rotational symmetry.

This type of ordering is characteristic for isomorphous series of minerals such as olivines (Fig. 1), pyroxenes, feldspar group etc., where ordering cations due to substitution occurs. Then a particular vibrational band can be associated with the vibration at specific site in crystal. Variation in the cation type occupying that site can be correlated with a frequency shift of associated spectral band.

For mineral series it can often be observed characteristic vibrational bands for the end members, with a linear shift in frequency with composition, what is sometimes accompanied by peak broadening, as in K-feldspars (Fig. 2) and cordierite.

Such frequency shifts and peak broadening in the IR spectra as a useful qualitative or quantitative indicator of the degree of structural order.

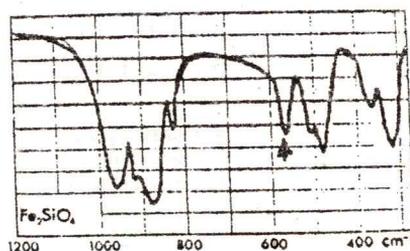
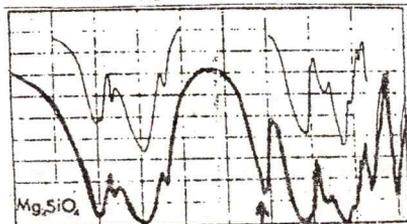
ODREĐIVANJE STEPENA STRUKTURNE UREĐENOSTI MINERALA
METODOM IC SPEKTROSKOPIJE

Vesna Poharc-Logar

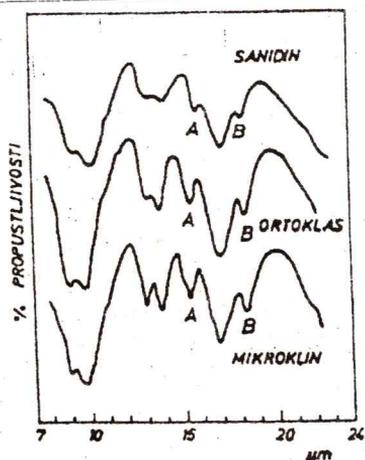
Rudarsko-geološki fakultet, Dušina 7, 11000 Beograd

Definicija savršeno uređenog kristala podrazumeva potpunu nepromenljivost strukture pri svim simetrijskim operacijama prostorne grupe. Brojni su načini da se savršena periodičnost strukture izgubi, ali su IC spektri osetljivi samo na lokalnu uređenost, odnosno neuređenost (short-range order), koja se događa isključivo unutar jedinične ćelije i povezana je sa rotacionom simetrijom.

IC spektroskopijom, moguće je proučiti poziciono uređivanje katjona u strukturama minerala za koje je karakteristično formiranje izomorfničkih serija. Tada je moguće određenu traku povezati sa vibra-



Sl. 1. IC spektri olivina.



Sl. 2. IC spektri K-feldspata.

cijama u specifičnom položaju u kristalu, a varijacije u vrsti katjona koji zaposeda taj položaj, korelisati sa pomeranjem frekvencije odgovarajuće trake. Kod izomorfničkih serija - olivin (Sl. 1), pirokseni, plagioklasi itd., postoje trake sa pozicijama karakterističnim za krajnje članove serije, čije se frekvencije linearno pomeraju u zavisnosti od sastava. Često se zapaža i promena intenziteta i poluširina traka (K-feldspati (Sl. 2), kordijerit), što služi kao kvalitativni i kvantitativni indikator stepena strukturne uređenosti.

**BORON MINERALS: ULEXITE AND PROBERTITE
FROM PISKANJA (BASEN BALJEVAC)**

G.Radukić*, A.Rosić*, D.Stojanović**, I.Petrović Prelević*

* Faculty of Mining and Geology, Belgrade

** Refractories Institute, "MAGNOHROM", Kraljevo

In this work the results of the investigation of minerals ulexite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) and probertite ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) from Piskanja deposit (Baljevac Tertiary basen - 200 m depth) are reported. The powder samples were investigated by X-ray powder diffraction and optical methods, chemical and DTA analysis as well as IR spectroscopy.

The structure of minerals have been analysed by Rietveld refining procedure using program "FULLPROF".

The crystal data are:

	U l e x i t e	P r o b e r t i t e
a [Å]	8,8068(1)	13,4067(1)
b	12,8585(0)	12,5448(1)
c	6,6689(2)	6,5846(1)
α [°]	90,159(2)	
β	109,132(2)	100,013(0)
γ	105,080(2)	
V [Å ³]	685,70	1090,55
P.G.	P $\bar{1}$	P $2_1/a$
R_B [%]	15,9	14,6

Optical data are:

α	1,500	1,516
β	1,507	1,525
γ	1,520	1,544
	$\gamma \wedge c = 22^\circ$	$z \wedge c = 12^\circ$
		$2V_x = 73 \frac{1}{2}$

These results are in good agreement with those given in previously published data, and represent a new contribution of knowledge of boron minerals from Serbia.

MINERALI BORA: ULEKSIT I PROBERTIT PISKANJE
(BALJEVAČKI BASEN)

G.Radukić*, A.Rosić*, D.Stojanović**, I.Petrović Prelević*

* Rudarsko-geološki fakultet, Beograd

** Institut "Magnohrom", Kraljevo

U radu su prikazani rezultati ispitivanja uleksita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i probertita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) iz ležišta Piskanja u Baljevačkom tercijarnom basenu, a iz bušotina sa dubine oko 200 m. Uzorci su ispitani metodama rendgenske difraktometrijske analize, hemijske analize, diferencijalno-termičke analize i infracrvene spektroskopije. Uradjena su i mikroskopska ispitivanja sa optičkim merenjima.

Struktura minerala analizirana je iz uzoraka praha Rietveld-ovom metodom uz pomoć programa "FULLPROF" i dobijeni su sledeći rezultati:

	U l e k s i t	P r o b e r t i t
a [Å]	8,8068(1)	13,4067(1)
b	12,8585(0)	12,5448(1)
c	6,6689(2)	6,5846(1)
α [°]	90,159(2)	
β	109,132(2)	100,013(0)
γ	105,080(2)	
V [Å ³]	685,70	1090,55
P.G.	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /a
R _B [%]	15,9	14,6

Optičkim ispitivanjima dobijeni su sledeći podaci:

α	1,500	1,516
β	1,507	1,525
γ	1,520	1,544
$\gamma \wedge c = 22^\circ$		$z \wedge c = 12^\circ$
		$2V_x = 73 \frac{1}{2}$

Dobijeni podaci su u potpunoj saglasnosti sa do sada objavljenim literaturnim podacima i čine doprinos poznavanju bornih minerala na tlu republike Srbije.

STRUCTURE PHASE TRANSITION IN $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$

B. Antic, D. Rodic and M. Mitric

Institute of nuclear sciences "Vinca", Laboratory for Theoretical physics and condensed matter physics, P.O.Box 522, 11000 Belgrade

Rare earth sesquioxides (Re_2O_3) crystallize in cubic (C), monoclinic (B) and hexagonal (A) type of structure. High temperature phases H and X are also known but least investigated. Crystal structure of mixed rare earth sesquioxides is determined by structures of starting oxides, their molar ration and methods and conditions of samples preparation.

Mixed sesquioxides $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ (C-type), were obtained from europium and yttrium sesquioxides. The starting oxides were transformed in hydroxides and than presintered and sintered at temperature of 1300 K for 48 h. Monoclinic $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ was obtained by heating the sample at temperature of 1600 K for 7 h. Structure phase transition C \rightleftharpoons B was followed by high temperature x-ray diffraction technique.

From the x-ray diffraction data, crystal structures of $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ were refined in the space group Ia3 and biaxibyte type of structure for cubic phase and in space group C2/m for monoclinic phase. The refinement was done by Rietveld profile method using computers program LHPM8. The refined values of lattice parameters of C and B phase, x-ray density, volummes and corresponding R factors are given in table:

$\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ (C)	$\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ (B)
$R_{\text{wp}}=4.4$; $R_{\text{p}}=3.5$; $R_{\text{B}}=0.5$	$R_{\text{wp}}=4.13$; $R_{\text{p}}=3.25$; $R_{\text{B}}=1.29$
$a=10.6084\text{\AA}$, $V=1275.98\text{\AA}^3$	$a=14.105(2)\text{\AA}$, $b=3.5929(5)\text{\AA}$, $c=8.792(1)\text{\AA}$, $\beta=100.148(8)^\circ$, $V=438.5\text{\AA}^3$
$\rho=7.07\text{gcm}^{-3}$	$\rho=7.70\text{gcm}^{-3}$

It was found that the structure of $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ (B) was builded from layers. Every layer consists from polyhedra around three different cations (Y^{3+} , Eu^{3+}). The cations are coordinated by seven and eight oxygen ions. Analyzing the structure phase transition C \rightleftharpoons B it was found that: a) some changes in molar volume between starting (C) and finally (B) phase occur, b) transition is time-temperature dependant, c) there is no connection between starting and final phase (discontinuity in symmetry), d) transition is irreversible and B phase is stable. Starting from thermodynamic aspect and Landau's theory of phase transition, the mentioned facts show that phase transition C \rightleftharpoons B is of the first order. Because there is no connection between starting and final phase, the phase transition C \rightleftharpoons B is reconstructive one. Using criterion of degree of structure change, the transition includes changes of first and second coordination spheres.

Literature:

- [1] L.D.Landau, E.M.Lifshic, "Statisticheskya fizika", Nauka, Moskva, 1976.
 [2] M.Lj.Napijalo, in Zbornik radova: "Savremena istraživanja u fizici II", Red.B.Dragović, Beograd 1982, s.207.

СТРУКТУРНИ ФАЗНИ ПРЕЛАЗ У $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$

Б. Антић, Д. Родић и М. Митрић

Институт за нуклеарне науке "Винча", Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, п.фах 522, 11000 Београд

Сесквиоксиди ретких земаља (Re_2O_3) кристалишу у кубичном (С), моноклиничном (В) и хексагоналном (А) типу структуре. Познате су и (мало истраживане) високотемпературске фазе Н и Х. Кристална структура мешовитих сесквиоксида ретких земаља одређена је структурама полазних оксида, њиховим моларним односом као и методама и условима синтезе.

Мешовити сесквиоксиди $\text{Eu}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$, С-типа, добијени су из сесквиоксида еуропијума и итријума. Полазни оксиди су најпре превођени у одговарајуће хидроксиде, који су затим предсинтеровани и синтеровани на температури од 1300 К за 48 сати. У циљу добијања моноклиничне фазе из кубичне, узорак $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ је жарен на температури од 1600 К за 7 сати. Структурни фазни прелаз $\text{C} \Rightarrow \text{B}$ је праћен x -дифракцијом у високотемпературској комори.

Из података из дифракције x -зрака, утачњене су кристалне структуре $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ и то кубичне фазе у просторној групи $\text{Ia}\bar{3}$ и структурном типу биаксибита и моноклиничне фазе у просторној групи C2/m . При овоме је коришћен Ритвелдов метод профилне анализе и програмски пакет LHPM8. Утачњене вредности параметара решетке С и В фазе, израчунате густине, запремине и одговарајући R фактори дати су у табели:

$\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ (С)	$\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ (В)
$R_{\text{wp}}=4,4$; $R_p=3,5$; $R_B=0,5$	$R_{\text{wp}}=4,13$; $R_p=3,25$; $R_B=1,29$
$a=10,6084\text{\AA}$, $v=1275,98\text{\AA}^3$	$a=14,105(2)\text{\AA}$, $b=3,5929(5)\text{\AA}$, $c=8,792(1)\text{\AA}$, $\beta=100,148(8)^\circ$, $v=438,5\text{\AA}^3$
$\rho=7,07\text{gcm}^{-3}$	$\rho=7,70\text{gcm}^{-3}$

Нађено је да је структура $\text{Eu}_{1.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_3$ (В) слојевита. Сваки слој је изграђен од полиедара око три врсте катјона. Утврђено је да су јони Y^{3+} , Eu^{3+} координисани са седам или осам јона кисеоника. При структурном фазном прелазу $\text{C} \Rightarrow \text{B}$ нађено је да: а) долази до промене у моларној запремини и густини почетне (С) и крајње (В) фазе, б) прелаз је временско-температурно зависан, ц) не постоји повезаност у структури почетне и крајње фазе (дисконтинуитет симетрија) и д) прелаз је иреверзибилан и В фаза је стабилна. Са становишта термодинамичке и Ландауове теорије фазних прелаза, наведене чињенице указују да је фазни прелаз $\text{C} \Rightarrow \text{B}$ првог реда. Обзиром да не постоји повезаност у структури полазне и произашле фазе, поменути фазни прелаз се означава као реконструктивни. По критеријуму степена промене структуре, прелаз је са променом и прве и друге координационе сфере.

Литература:

[1] L.D.Landau, E.M.Lifshic, "Statisticheskaya fizika", Nauka, Moskva, 1976.

[2] M.Lj.Naprijalo, u Zborniku radova: "Savremena istraživanja u fizici II", Red.B.Dragović, Beograd 1982, s.207.

Structure and microstructure of $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ M.Mitrić¹, A.Kremenović², R.Dimitrijević², D.Rodić¹¹Institute for Nuclear Science "Vinča", Vinča,²Faculty of Mining and Geology, Dept. for Crystallography

$\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ solid solutions are semimagnetic semiconducting materials with wide energy gap. These new materials are of great scientific interest because of their interesting physical properties, and then represent burning field in solid state physic. Magnetic properties of these materials are coupled with structural and microstructural parameters. Evidently, it is of great interest to make full structural and microstructural description for further explanations of some physical properties.

All mixed sesquioxides $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.4, 1.7$) crystalize in $\text{C-M}_2\text{O}_3$ crystal type in space group Ia3 with Y^{3+} and Sm^{3+} as cations in 24d and 8b Wyckoff positions, respectively. X-Ray powder diffraction data are used for crystal structure refinement applying Rietveld method incorporated in computing program Fullprof [1].

Microstructural parameters connected with crystal size and microstrains are obtained with the aid of computing program CALIB/FITCONV/WAXS [2].

Results show that unit cell parameters are well agreed with Vegard's principle. That fact leads to indirect information about well mixing of composing components (Y_2O_3 and Sm_2O_3). Explanation of well agreement of unit cell parameters with Vegard's principle is connected with low cation radius and electronegativity difference.

Results of refinement show that superchange interaction of magnetic ions determined by $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$ bond geometry is sensitive to concentration change. This fact explain dependence of magnetic properties with change of concentration.

Comparing difference of unit cell parameters of composing components (Y_2O_3 and Sm_2O_3) and values of macrostrains of their solid solutions leads to the conclusion that random clasterization is dominantly presented.

Reference:

1. J.Rodriguez-Carvajal et. al., J. Phys.: Cond.Mat. 3 (1991), 3215-3234
2. S.Enzo, G.Fagherazzi, A.Benedetti and S.Polizzi, J.Appl.Cryst. (1988), 21,536-542

Struktura i građa $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$

M.Mitrić¹, A.Kremenović², R.Dimitrijević², D.Rodić¹

¹Institut za Nuklearne Nauke "Vinča", Vinča,

²Rudarsko Geološki Fakultet, Laboratorija za Kristalografiju

Čvrsti rastvori $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ spadaju u grupu polumagnetnih poluprovodnika sa širokom zabranjenom zonom. To su novi materijali koji se zbog svojih interesantnih fizičkih osobina trenutno mnogo proučavaju kako kod nas tako i u inostranstvu. Magnetne osobine ovih materijala osetljive su na male promene strukturnih i mikrostrukturnih parametara te je određivanje strukture i građe osnov za dalje istraživanje ovih sistema.

Svi mešoviti seskvioksidi $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ ($x=0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 1.4, 1.7$) dobijeni su u $\text{C-M}_2\text{O}_3$ kristalnom tipu u prostornoj grupi Ia3 sa katjonima ($\text{Y}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$) u 24d i 8b Wyckoffovim pozicijama. Podaci koji su dobijeni difrakcijom rendgenskih zraka sa polikristalnih uzoraka su iskorišćeni za utačnjavanje kristalnih struktura Ritveldovom profilnom metodom koristeći programski paket Fullprof [1].

Pomoću programskog paketa CALIB/FITCONV/WAXS [2] određeni su mikrostrukturni parametri koji se odnose na veličinu kristalita i mikronaprezanje.

Dobijeno je da se parametri rešetke ovih čvrstih rastvora dobro pokoravaju Vegardovom pravilu, što govori o dobroj mešljivosti sastavnih komponenti (Y_2O_3 i Sm_2O_3) čemu je najverovatniji razlog mala razlika katjonskih radijusa i bliska elektronegativnost.

Rezultati utačnjavanja strukture pokazuju da je superizmenska interakcija magnetnih jona koju određuje geometrija veze $\text{Sm}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sm}^{3+}$ osetljiva na promenu koncentracije x. Ovo je pokazatelj značajnog uticaja koncentracije x na magnetne osobine ovih sistema.

Upoređivanjem rezlike vrednosti parametara rešetke sastavnih komponenti čvrstih rastvora i dobijenih vrednosti mikronaprezanja može se zaključiti da je dominantna slučajna klasterizacija magnetnih jona.

Literatura:

1. J.Rodriguez-Carvajal et. al., J. Phys.: Cond.Mat. 3 (1991), 3215-3234
2. S.Enzo, G.Fagherazzi, A.Benedetti and S.Polizzi, J.Appl.Cryst. (1988), 21, 536-542

**The phase transition of $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ from zinc blende structure
in the crystal phase with cinnabar structure**

Dubravko Rodic and Vojislav Spasojevic, Laboratory for theoretical and condensed matter physics, Institute Vinca

The $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \leq 0.33$) samples were synthesized by mixing starting sulfides HgS and MnS in appropriate molar ratios, which were then pressed at 1.2 GPa, presintered and sintered at 600K.

The obtained samples crystallize in zinc blende structure like metacinnabar: the space group is $F\bar{4}3m$ and contains four formula units. The cations occupy 4a and sulfur atoms occupy 4c positions. All atoms are tetrahedrally coordinated by the atoms of the another type. Six atoms of the same type form the second coordination. The lattice constants and density decrease with concentration: $a=5.8537(1)$ ($x=0$) to $5.8011(1)$ Å ($x=0.33$) and $\rho=7.71$ g/cm³ ($x=0$) to 6.28 g/cm³ ($x=0.33$).

The applied pressure of 1.8 GPa leads to the phase transition and the crystal phase with cinnabar structure appears in the samples $x=0.00$ and $x=0.05$. The increase of the manganese concentration stabilizes phase with metacinnabar structure. The phase with cinnabar structure crystallizes in space group $P3_121$ and contains three formula units. The metal is octahedrally coordinated with two+two+two sulfur atoms. There are two+four+six metal atoms in the second coordination. The sulfur's coordination is analogous to the metal's coordination. The lattice constants are $a=4.1317(6)$ and $4.1484(6)$ Å, $c=9.4451(3)$ and $9.4848(8)$ Å, for $x=0.00$ and 0.05 , respectively. The crystal density is 8.29 and 7.94 g/cm³, for $x=0.00$ and 0.05 , respectively.

The symmetry changes discontinuously as well as the crystal density pointing out that the structural transition is the phase transition of the first order. The changes of the first and second coordination show that the phase transition is with reconstruction.

Фазни прелаз $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ из структуре сфалерита у
кристалну фазу цинабаритне структуре

Дубравко Родић и Војислав Спасојевић, Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Институт Винча

Узорци $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ($x \leq 0.33$) синтетизовани су мешањем полазних сулфида у одговарајућем молекулском односу, пресовањем на 1,2 GPa, предсинтеровањем и синтеровањем на 600 K.

Добијени узорци имају структуру сфалерита као метацинабарит: просторна група $F\bar{4}3m$ садржи четири јединице формуле. Сви су атоми тетраедарски координисани атомима друге врсте. У другој координацији је шест атома исте врсте. Параметар решетке и густина опадају са порастом концентрације од 5,8537(1) ($x=0$) до 5,8011 (1) Å ($x=0.33$) и $\rho=7,71 \text{ g/cm}^3$ ($x=0$) до 6.28 g/cm^3 ($x=0,33$).

Притисак од 1,8 GPa доводи до потпуног фазног прелазу из сфалеритне у фазу цинабаритне структуре у узорцима $x=0,00$ и $0,05$. Повећање концентрације мангана стабилизује метацинабаритну фазу. Цинабаритна ћелија, просторна група $R\bar{3}_121$, садржи три јединице формуле. Метал је октаедарски координисан са два+два+два атома сумпора. У другој координацији су два+четири+шест атома метала. Координација сумпора је аналогна координацији метала. Параметри решетке су $a=4,1317(6)$ и $4,1484(6)$ Å, $c=9,4451(3)$ и $9,4848(8)$ Å, за $x=0,00$ и $0,05$, респективно. Кристална густина је $8,29$ и $7,94 \text{ g/cm}^3$, за $x=0,00$ и $0,05$, респективно.

Дисконтинуална промена симетрије и кристалне густине показује да је структурни прелаз фазни прелаз првог реда. Промена прве и друге координације сврстава овај прелаз у реконструктивне фазне прелазе.

**Thermally induced changes of microstructural parameters in
zeolite precursors of GIS and FAU topology**

A.Kremenović[#], R.Dimitrijević[#], V.Dondur^{\$}, M.Mitrović[&], D.Jovanović^{*}

[#]Faculty of Mining and Geo., Dept. for Crystall., Djusina 7, Belgrade

^{\$}Faculty of Physical-Chemistry, Studentski Trg 12-16

[&]Faculty of Physics, Studentski Trg 12-16, Belgrade

^{*}IHTM-Institute for Catalysis, Studentski Trg 16, Belgrade

Changes of microstructural parameters in zeolite precursors of GIS and FAU topology [1] were followed by analyses of X-Ray line broadening applying method of Warren and Averbach (WA) and Vogel-Haase-Hosemann (VHH) [2,3] on anorthite phases synthesized from zeolite precursors of GIS and FAU topology.

Experiments were done in time-constant and temperature-constant working regimes. Results obtained from kinetic experiments applying John-Meill-Avrami (JMA) method [4] are in good agreement with morphology visualized at electron microscope. Also, thermally induced changes of microstructural parameters are in good agreement with kinetic results and results obtained from electron microscope.

Obtained phases, anortit_{FAU} and anortit_{GIS}, are generated by surface nucleation from zeolite precursors. Crystal growth is homogeneous and is taking place after constant number of nucleus is obtained in process of nucleation. Difference in growth rate and crystal morphology are due to different topology and chemical composition of precursors, particular in Si/Al ratio which directly influence Ca content.

References:

1. Maier, W., Olson, D., In: Atlas of Zeolite Structure Types, Structure Commission of the IZA, Juris, Zurich (1978)
2. Klug, H.P., Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York, 1974
3. S.Enzo, G.Faherazzi, A.Benedetti and S.Polizzi, A profile Fitting Procedures for Analysis of Broadening X-Ray Diffraction Peaks. I Methodology, J.Appl.Cryst.(1988), 21, 536-542
4. Strand, Z., Glass-Ceramic Materials, In: Glass Science and Technology, Volume 8, Elsevier, Amsterdam, 1986.

Termalno indukovane promene mikrostrukturnih parametara u zeolitskim
prekursorima topologije GIS i FAU

A.Kremenović[#], R.Dimitrijević[#], V.Dondur^{\$}, M.Mitrović[&], D.Jovanović^{*}

[#]Rudarsko-geološki Fakultet, Lab. za Kristalografiju, Dušina 7, Beograd

^{\$}Fakultet za Fizičku-hemiju, Studentski Trg 12-16, Beograd

[&]Fizički Fakultet, Studentski Trg 12-16, Beograd

^{*}IHTM-Institut za Katalizu, Studentski Trg 16, Beograd

Promene mikrostrukturnih parametara zeolitskih prekursora topologije GIS i FAU [1] praćene su pomoću analize difrakcionih profila dobijenih difrakcijom rendgenskih zraka. Primenjene su metode Warren-Averbach-a (WA) i Vogel-Haase-Hosemann-a (VHH) [2,3] na anortitske faze sintetisane iz zeolitskih prekursora topologije GIS i FAU.

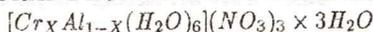
Ispitivanja su obavljena u izohronom i izotemperaturnom režimu rada. Rezultati kinetičkih ispitivanja dobijeni primenom Johnson-Mehl-Avrani (JMA) metoda [4] su u saglasnosti sa morfološkim osobinama uočenim na elektronskom mikroskopu. Takođe, termalno indukovane promene mikrostrukturnih parametara su u saglasnosti sa kinetičkim rezultatima i rezultatima dobijenim sa elektronskog mikroskopa.

Dobijene faze, anortit_{FAU} i anortit_{GIS}, nastaju površinskom nukleacijom iz zeolitskih prekursora. Rast kristala je homogen i odvija se nakon dostizanja konstantnog broja nukleusa prilikom nukleacije. Razlika u brzini rasta i morfologiji zrna posledica su različite topologije i različitog hemijskog sastava prekursora u pogledu odnosa Si/Al koji direktno utiče na sadržaj Ca.

Literatura:

1. Maier, W., Olson, D., In: Atlas of Zeolite Structure Types, Structure Commission of the IZA, Juris, Zurich (1978)
2. Klug, H.P., Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York, 1974
3. S.Enzo, G.Faherazzi, A.Benedetti and S.Polizzi, A profile Fitting Procedures for Analysis of Broadening X-Ray Diffraction Peaks. I Methodology, J.Appl.Cryst.(1988), 21, 536-542
4. Strand, Z., Glass-Ceramic Materials, In: Glass Science and Technology, Volume 8, Elsevier, Amsterdam, 1986.

STRUCTURAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS



S.Rakić^a, A.Kapor^a, D.Rodić^b

^a Institute for Physics, PMF Novi Sad, Trg D.Obradovića 4, 21000 Novi Sad

^b Institut for Nuclear Sciences "Boris Kidrič", Vinča

Solid solutions of *Al* and *Cr*-nitrate belong to the of class substitutional solid solutions with inorganic solubility of the components, due to isostructurality and isomorphism [1] [2] of these two crystals, and the closeness of ionic radii $Al^{3+}(0.57\text{Å})$ and $Cr^{3+}(0.64\text{Å})$.

They were obtained from aqueous solutions for different mass ratios *Al* and *Cr* (*Al* : *Cr* = 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25). Previously performed DSC analysis [3] has shown that there do not exist nitrates of *Al* and *Cr* with number of water molecules different from 9. We have also performed the recrystallization from the melt (melting points about 60°) with liquid nitrogen cooling which did not cause any structural changes.

The crystal colour changes from transparent (for pure *Al* -nitrate) to dark-green (for *Cr*-nitrate). High higroscopness of the samples was a major problem during all studies. Density measurement was performed by the picnometer method. The values obtained are presented in the Table:

$Cr_x Al_{1-x}$					
x	0	0.25	0.50	0.75	1
$\rho[g/cm^3]$	1.771(7)	1.808(7)	1.664(7)	1.852(7)	1.871(7)

Unit cell parameters of the solid solutions were determined from the powder diffractograms. After peak indexing and the determination of their positions (ORIGIN for WINDOWS V2.8), systems of equations were formed and corresponding solutions obtained (MATHEMATICA for WINDOWS V3.0). The results obtained are presented in the Table:

$Cr_x Al_{1-x}$						
x	0	0.25	0.50	0.75	1	(<i>hkl</i>)
a [Å]	13.658	13.774	13.539	13.805	13.887	131
b [Å]	9.521	9.815	9.621	9.582	9.641	111
c [Å]	10.976	10.627	10.736	10.869	11.043	022
β °	89.82	96.93	95.56	94.91	97.44	210
V [Å ³]	1427.29	1426.19	1391.88	1432.47	1466.04	

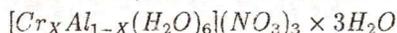
Linear change of the parameters (Vegard rule) [4] was applied only for the parameter *a*. The application of the Rietveld analysis did not lead to good results.

The study of magnetic properties was initiated also, since they should be interesting for the system *Al* (diamagnetic) - *Cr* (paramagnetic).

References

- [1] D.Lazar, B.Ribár, V.Divjaković and Cs. Mészáros: Structure of Hexaaquachromium(III) Nitrate Trihydrate; *Acta Cryst.* (1991). C47, 1060-1062
- [2] D.Lazar, B.Ribár and B.Prelesnik: Redetermination of the Structure of Hexaaquaaluminium(III) Nitrate Trihydrate; *Acta Cryst.* (1991). C47, 2282-2285
- [3] D.M.Petrović, S.R.Lukić and S.Carić: Dehydration on process reversibility of certain hydronitrates; Review of Research, Faculty of Sciences, Physics Series; Novi Sad (1987). V17 1-10
- [4] А.И.Китайгородский: СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ; Наука, Москва 1983

СТРУКТУРНЕ ОСОБИНЕ ЧВРСТИХ РАСТВОРА



С.Ракић^a, *А.Канор*^a, *Д.Родић*^b

^a Институт за физику, ПМФ Нови Сад, Трг Д.Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

^b Институт за нуклеарне науке "Борис Кидрич", Винча

Чврсти раствори *Al* и *Cr*-нитрата спадају у чврсте растворе замене са неограниченом растворљивошћу компонената, захваљујући изоструктуралности и изоморфности [1] [2] ова два кристала, као и блиским јонским радијусима Al^{3+} (0.57Å) и Cr^{3+} (0.64Å).

Добијени су из водених раствора при различитим масеним односима *Al* и *Cr* (*Al* : *Cr* = 25 : 75; 50 : 50; 75 : 25). Раније урађена *DSC* анализа [3] показала је да не постоје нитрати *Al* и *Cr* са различитим бројем молекула воде од 9. Такође је извршена прекристализација из растопа (тачке топљења су око 60°) уз хлађење течним азотом при чему није дошло до структурних промена.

Боја кристала се мења од прозирне (за чист *Al* -нитрат) до тамно-зелене (за *Cr*-нитрат). Висока хигроскопност узорка отежава готово сва испитивања. Мерење густине је извршено пикнометарском методом. Добијене вредности су дате у табели:

<i>Cr_x Al_{1-x}</i>					
<i>x</i>	0	0.25	0.50	0.75	1
ρ [g/cm ³]	1.771(7)	1.808(7)	1.664(7)	1.852(7)	1.871(7)

Из дифрактограма праха одређени су параметри елементарних ћелија кристала чврстих раствора. После индексирања пикова и одређивања њиховог положаја (ORIGIN for WINDOWS V2.8) формиран су системи једначина и добијена одговарајућа решења (MATHEMATICA for WINDOWS V3.0). Добијене вредности дате су у табели:

<i>Cr_x Al_{1-x}</i>						
<i>x</i>	0	0.25	0.50	0.75	1	(<i>hkl</i>)
<i>a</i> [Å]	13.658	13.774	13.539	13.805	13.887	131
<i>b</i> [Å]	9.521	9.815	9.621	9.582	9.641	111
<i>c</i> [Å]	10.976	10.627	10.736	10.869	11.043	022
β °	89.82	96.93	95.56	94.91	97.44	210
<i>V</i> [Å ³]	1427.29	1426.19	1391.88	1432.47	1466.04	

Линеарна промена параметара (правило Вегарда) [4] примењује се само код параметра *a*. Примена Ритвелдове анализе није дала добре резултате.

Започета су испитивања магнетних особина које могу бити интересантне због система *Al* (дијамагнетик) - *Cr* (парамагнетик).

Литература

- [1] D.Lazar, B.Ribár, V.Divjaković and Cs. Mészáros: Structure of Hexaaquachromium(III) Nitrate Trihydrate; *Acta Cryst.* (1991). **C47**, 1060-1062
- [2] D.Lazar, B.Ribár and B.Prelesnik: Redetermination of the Structure of Hexaaquaaluminum(III) Nitrate Trihydrate; *Acta Cryst.* (1991). **C47**, 2282-2285
- [3] D.M.Petrović, S.R.Lukić and S.Carić: Dehydration on process reversibility of certain hydronitrates; Review of Research, Faculty of Sciences, Physics Series; Novi Sad (1987). **V17** 1-10
- [4] А.И.Китайгородский: СМЕШАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ; Наука, Москва 1983

DIFFERENT STRATEGIES IN RIETVELD ANALYSIS AND THEIR INFLUENCE ON RESULTS

I. Petrović-Prelević*, Lj. Karanović*, D. Poleti**

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

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

Increasing interest for analysis of powder X-ray diffraction (XRD) data by Rietveld method brought to the development of numerous computer programs for such analysis. Our previous investigations were shown that program FULLPROF yields the best results and offers several other attractive possibilities and conveniences. Therefore, this program has been chosen for further investigations of different strategies in Rietveld refinement procedure and their influence on structural and profile parameters, as well as on R -factors. In this work the powder XRD data of the synthetic spinel $\text{Co}(\text{Co}_{1.33}\text{Sb}_{0.67})\text{O}_4$ have been refined in four ways. The procedures differ in initial parameter values, number of parameters added during the refinement and the manner of background definition. In addition, three different peak ranges, $X \cdot \text{FWHM}$ ($X = 1.5, 5.0$ and 10.3 , $\text{FWHM} =$ full width at half maximum), were considered in each procedure.

In the first procedure the initial parameter values were 0.0001. The exceptions are scale factor, unit cell parameter, a , and fractional coordinate of oxygen, x_{O} , which had real values. The background was determined by linear interpolation trough 17 points. The scale factor and zero point were refined first. Then, the other parameters were added one by one in the moment when the convergence was achieved, i.e., when shifts of all previously added parameters satisfy the condition $(\Delta/\sigma) < \varepsilon$, where $\varepsilon (=0.1)$ is a user-selected variable. A total number of variable parameters was 14, the number of cycles 100 and the number of user interventions 24.

In the second procedure only the way of addition of parameters was changed, that is instead of one by one they were added in steps of two. This caused a significant increase of number of cycles (290) and of interventions (57).

The third procedure was nearly the same as the first, but the initial parameter values were taken from the refinement of the isostructural compound $\text{Zn}(\text{Zn}_{0.4}\text{Ni}_{0.93}\text{Sb}_{0.67})\text{O}_4$. The convergence was achieved after 135 cycles and 39 interventions.

In the fourth procedure a fifth order polynomial was used for background presentation. Consequently, the number of variables was 20. The number of cycles and interventions was 121 and 32, respectively.

The results show that the most efficient procedure is the first one. The highest standard deviations were obtained in the procedures where the smallest number of observed points was taken in calculation, i.e., when peak regions of $1.5 \cdot \text{FWHM}$ were used. In the same procedures R -factors have the lowest values, although so narrow 2θ region is unreasonable.

РАЗЛИЧИТИ НАЧИНИ ВОЂЕЊА РИТВЕЛДОВЕ АНАЛИЗЕ И ЊИХОВ УТИЦАЈ НА РЕЗУЛТАТЕ

И. Петровић-Прелевић^{*}, Љ. Карановић^{*}, Д. Полети^{**}

^{*} Лабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Ђушина 7,
11000 Београд, Југославија

^{**} Катедра за општу и неорганску хемију, Технолошко-металуршки факултет,
п. фах 494, 11001 Београд, Југославија

Све већа популарност Ритвелдове методе у анализи података сакупљених дифракцијом рендгенских зрака са поликристалног узорка, довела је до развоја великог броја програма за ову врсту истраживања. Претходна испитивања су показала да најбоље резултате даје програм FULLPROF, који истовремено пружа најшире могућности и највеће погодности при раду. Из тих разлога овај програм је изабран да би се детаљније испитао утицај различитих начина вођења Ритвелдове анализе на вредности структурних и профилних параметара, као и на *R*-факторе. У овом раду је на четири различита начина анализиран узорак синтетичког спинела, $\text{Co}(\text{Co}_{1,33}\text{Sb}_{0,67})\text{O}_4$. Поступци су се разликовали по почетним вредностима варираних параметара, броју додаваних параметара током анализе и начину одређивања базне линије. При томе су у сваком поступку коришћене три вредности ширине базе пика (1,5; 5,0 и 10,3).

У првом поступку, осим фактора скале, параметра јединичне ћелије *a* и фракционе координате кисеоника, x_{O} , који су имали реалне вредности, почетне вредности варираних параметара су износиле 0,0001. Базна линија је одређена линеарном интерполацијом кроз 17 тачака. Варирано је укупно 14 параметара, од којих су прва два фактор скале и нулта тачка. Затим је додаван по један параметар у тренутку кад су претходни престали значајно да варирају. До конвергенције је било потребно 100 циклуса методе најмањих квадрата и 24 интервенције.

У другом поступку промењен је начин додавања параметара, односно уместо по један додавана су по два параметра, што је проузроковало знатно повећање броја циклуса (290) и броја интервенција (57).

У трећем поступку су за почетне вредности параметара узете вредности добијене анализом изоструктурног једињења $\text{Zn}(\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,93}\text{Sb}_{0,67})\text{O}_4$, а све остало је било као код првог поступка. Број циклуса и интервенција је нешто већи у односу на први поступак (135 и 39).

У четвртном поступку је базна линија представљена полиномом петог степена, што је повећало укупан број варираних параметара са 14 на 20. По броју циклуса и интервенција, овај поступак се налази на другом месту (121 и 32).

Резултати указују на то да се до конвергенције најбрже долази применом првог поступка. Стандардне девијације су највеће при коришћењу најмањег броја експерименталних тачака, тј. у случајевима када ширина базе пика износи 1,5 ширине на полувисини. Такође и *R*-фактори имају најниже вредности за ове ширине базе пика, иако она није реална.

Single crystal $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ production

S. Nikolić¹⁾, A. Valčić²⁾, and V. Radojević¹⁾

1) Institute of Microelectronic Technologies and Single Crystals, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, Belgrade

2) Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ is a one of several compounds of piezoelectric bismuth oxides. This group of compounds consists of compounds from pure $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ up to compounds of Bi_2O_3 with $\text{GeO}_2, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZnO}, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ i P_2O_5 .

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ has electrooptical and nonlinear optical properties and useful acoustical-wave surfaces also.

Single crystals of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ for optoelectronic uses could be grown from the melt by Czochralsky method. This crystal, as $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, has tendency to built facets during growth, and tendency to produce dark core. These tendencies are dependant of crystal growth conditions (growth rate and rotation speed).

This paper considers the first steps in investigation growth conditions for $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ single crystal growth. $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ was sintetised and then first crystals samples were obtained.

Experimental procedure was carried out using Czochralsky method. The melt was placed in platinum vessel, and the crystal was grown in the air atmosphere. Growth rates were in the range 5-5.5 mm/h, rotation speed was 20 rpm.

Samples obtained were not single crystalline. They were built from two grains. Crystals obtained were about 61 mm long and 10 mm in diameter.

Dobijanje monokristala $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$

S. Nikolić¹, A. Valčić², V. Radojević²

¹IHTM Centar za mikroelektronske tehnologije i monokristale, Beograd, Njegoševa 12

²Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Karnegijeva 4

$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ je jedno od deset jedinjenja koja sačinjavaju familiju piezoelektričnih bizmutovih oksida. U ovu grupu jedinjenja spadaju sva jedinjenja od čistog γ - Bi_2O_3 do jedinjenja Bi_2O_3 sa GeO_2 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i P_2O_5 .

Pored elektrooptičkih i nelinearnih optičkih osobina, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ pokazuje posedovanje korisne akustično-talasne površine.

Monokristali $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, koji se koriste za optoelektroniku, mogu se dobiti rastom iz rastopa po metodi Czochralski. Kod ovog kristala, kao i kod kristala $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ karakteristično je da pokazuje izrazitu tendenciju prema gradnji pljosni tokom rasta, kao i tendenciju prema pojavi tamnog jezgra što zavisi od uslova rasta (brzine rasta i brzine rotacije).

U okviru ovog rada započeta su istraživanja uslova rasta za dobijanje monokristala $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$. Prvo je izvršena sinteza $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, a zatim su dobijeni prvi uzorci kristala $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$.

Eksperimenti su vršeni rastom iz rastopa po metodi Czochralski, iz platinskog tigla, na vazduhu. Uslovi rasta su sledeći: brzina rasta od 5.0 do 5.5 mm/h, Brzina rotacije 20 ob/min.

Dobijeni prvi uzorci nisu monokristali, već polikristali sastavljeni od dva zrna. Dobijeni kristali bili su dužine oko 61mm, prečnika oko 10 mm.

Formation of spinel during the reaction in the system ZnO-Cr₂O₃

Z. V. Marinković, B. D. Stojanović, S. Đurić, T. Srećković, M. M. Ristić

Joint Laboratory of Advanced Materials of Serbian Academy Sciences and Arts, Belgrade

Abstract

A large number of ceramic materials are used for humidity sensing. Recent developments have shown that porous ZnCr₂O₄ solid solution can be used as such kind of sensors. The formation of spinel during the reaction in the system ZnO-Cr₂O₃ was observed by X-ray diffraction analysis after firing the temperature 300, 800, 1250 and 1380°C. A characteristic diffractogram of spinel ZnCr₂O₄ phase is shown on the Fig.1.

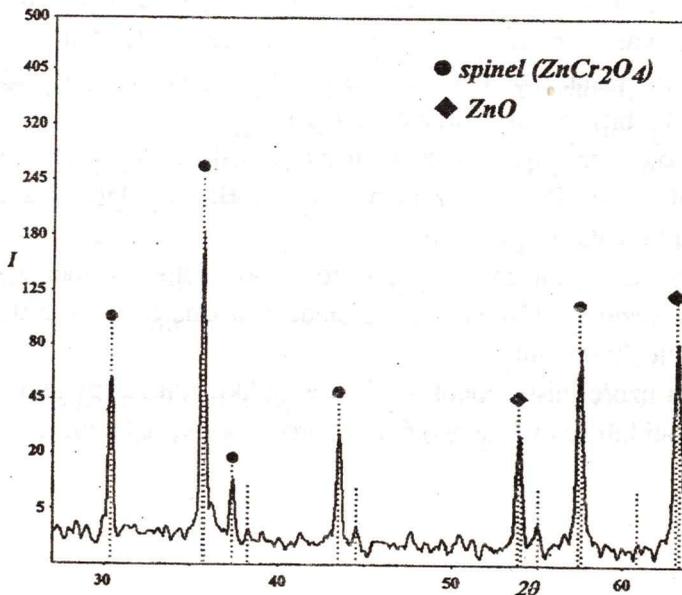


Fig.1
SI.1

Formiranje spinela tokom reakcije u sistemu ZnO-Cr₂O₃

Z. V. Marinković, B. D. Stojanović, S. Đurić, T. Srečković, M. M. Ristić

Združena laboratorija za savremene materijale SANU, Beograd

Izvod

Veliki broj keramičkih materijala se sve više koristi za senzore vlage. Najnovija istraživanja su pokazala da se porozni ZnCr₂O₄ sa spinelnom strukturom može koristiti kao jedna vrsta senzora. Formiranje spinela tokom reakcije u sistemu ZnO-Cr₂O₃ istraživano je metodom difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnim uzorcima koji su termički tretirani na temperaturama 300, 800, 1250 i 1380°C. Na Sl. 1 je prikazan karakterističan difraktogram spinelne faze ZnCr₂O₄.

Literatura

- [1] J. C. Kim, E. Goo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [4](1990)877-884
- [2] J. G. Fagan, V. R. Amarakoon, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72** [3](1993)119-130
- [3] Y. Yokomizo, S. Uno, M. Harata, H. Hiraki, *Sens. Actuators*, **4**(1983)599-606

PHASE TRANSFORMATIONS DURING COLD SINTERING OF COBALT POWDERS

B.D.Stojanović, V.M.Minić, A.Maticki, M.M.Ristić

Joint Laboratory for Advanced Materials of SASA, Beograd and Center for Multidisciplinary Studies University of Belgrade

ABSTRACT

Cold sintering is one of modern processes for obtaining dense compact of materials from their corresponding powders. Certain investigation under high pressures of the iron group with a 3d4s electron shell configuration have shown that in Fe and Co a phase transformation occurs.

In accordance with that, the polymorphic transformation during cold sintering of Co powders was investigated. In fact, we have investigated the cold sintering of cobalt powder from the viewpoint of structural changes that take place during consolidation processes and during thermal treatment of cold sintered cobalt. The crystal structure of cold sintered cobalt has been examined by the X-ray analysis powder diffraction analysis. The relation between the relative structural change ($I_{rel} = (I_{hex} - I_{cub}) / I_{hex}$) and pressing pressure up to 1.2 GPa is given.

FAZNA TRANSFORMACIJA KOBALTA TOKOM HLADNOG SINTEROVANJA

B.D.Stojanović, V.M.Minić, A.Maticki, M.M.Ristić

Združena laboratorija za savremene materijale SANU, Beograd i

Centar za multidisciplinarne studije, Beograd

IZVOD

Hladno sinterovanje predstavlja jedan od savremenih procesa za dobijanje gustog kompakta od odgovarajućih prahova. Do sada izvršena istraživanja elemenata grupe gvožđa sa 3d4s elektronskom konfiguracijom pokazuju da se pod dejstvom visokih pritisaka kod gvožđa i kobalta odigrava fazna transformacija.

U saglasnosti sa ovakvim rezultatima dosadašnjih istraživanja, praćena je fazna transformacija koja se dešava u toku hladnog sinterovanja praha kobalta. U suštini, ispitivan je proces hladnog sinterovanja sa gledišta strukturnih promena koje se odigravaju u toku hladnog sinterovanja i posle termičkog tretiranja hladnosinterovanog kobalta. Kristalna struktura hladnosinterovanog kobalta je ispitivana primenom metode difrakcije rendgenskih zraka sa polikristalnog materijala. Data je relacija između relativne promene faznog sastava ($I_{rel} = (I_{hex} - I_{cub}) / I_{hex}$) i pritiska do 1.2GPa.

Effects of LiF on BaTiO₃ Crystal Lattice Distortion

V.B.Paviović, B.D.Stojanović, S.Đurić, G.O.Branković, T.Srećković, M.M.Ristić

Joint Laboratory of Advanced Materials of Serbian Academy Sciences and Arts,
Belgarde

ABSTRACT

Recently, much attention has been received on sintering BaTiO₃ using LiF as an sintering aid. Since there is a lot of controversy about the effects of LiF on sintering BaTiO₃ the aim of this work is to explain the reaction involved between BaTiO₃ and LiF. Different combinations of the sintering powders were prepared, by adding 1 to 5 mas.% LiF, and sintered at 1050°C for 20 hours. The samples before and after sintering were analyzed by X-ray diffraction. Using the XRPD analysis of initial powders of BaTiO₃, LiF and sintered specimens, it can be noticed that the presence of LiF leads to change of lattice parameters of unite perovskite cell. So, "a" increases from 3.993 to 3.997 Å and "c" decreases from 4.038 to 4.027 Å, according to the amount of LiF, which results with a tetragonal cell distortion. The XRPD patterns of the fired samples containing 2 mas.% LiF showed a few additional lines which correspond to the reaction products. This observation leads to the conclusion that in the BaTiO₃-LiF system, another solid solution exists, beside BaTiO₃ (probably BaLiF₃ or Ba₂TiO₄), which can be formed by the decomposition of BaTi_{1-x}Li_xO_{3-3x}F_{3x}, established at the begining of sintering.

Uticaj LiF na distorziju kristalne rešetke BaTiO₃

V.B.Pavlović, B.D.Stojanović, S.Đurić, G.O.Branković, T.Srećković, M.M.Ristić

Združena laboratorija za savremene materijale SANU i Centar za multidisciplinarnu studiju Univerziteta u Beogradu.

IZVOD

U poslednje vreme puno pažnje je posvećeno proučavanju procesa sinterovanja BaTiO₃ sa dodatkom LiF. S obzirom na mnoge nedoumnice koje se tiču samoga procesa, cilj ovoga rada je bio da se поближе ispita uticaj LiF na sinterovanje BaTiO₃. U tu svrhu pripremani su prahovi sa različitim sadržajem LiF (1-5 mas.%) i BaTiO₃, koji su potom sinterovani na 1050°C tokom 20 časova. Uzorci su pre i posle sinterovanja analizirani metodom difrakcije rendgenskih zraka sa polikristalnog uzorka. Na osnovu dobijenih rezultata utvrđeno je da prisustvo LiF dovodi do promene parametara jedinične ćelije. Povećanjem sadržaja LiF parametar "a" raste sa 3.993 na 3.997 Å, a parametar "c" opada sa 4.038 na 4.027 Å što rezultira distorzijom kristalne rešetke BaTiO₃. Difraktogrami sinterovanih uzoraka sa 2 mas.% LiF ukazuju na postojanje dodatnih linija koje su posledica postojanja reakcionih produkata, najverovatnije BaLiF₃ ili Ba₂TiO₄, nastalih dekompozicijom BaTi_{1-x}Li_xO_{3-3xF_{3x}}.



MAGNOHROM

Industrija vatrostalnog materijala i elektrotermičkih proizvoda Magnohrom sa p.o.-Kraljevo

Industrija "MAGNOHROM" je veliki poslovni sistem koji zapošljava preko 6000 radnika. Osnovan je 1948. god. a sa radom je počeo 1952. godine.

PROIZVODNI PROGRAM

- * **Prerada mineralnih sirovina** (geološka istraživanja, eksploatacija jama i površinskih kopova, priprema mineralnih sirovina).
- * **Proizvodnja vatrostalnih materijala** (kaustificirani magnezit, sintermagnezit i sinterdolomit, specijalne mase i malteri, pečene i hemijski vezane: magnezitne, magnezithromitne, hrommagnezitne, hromitne i spinelne opeke. Ternom i sintetičkom smolom vezane, temperovane magnezitne i magnezitdolomitne opeke i magnezit karbonske opeke sa različitim procentom ugljenika. Specijalne vrste proizvoda vatrostalnog porekala).
- * **Proizvodnja elektrotermičkih proizvoda** (električne termoakumulacione peći, električni bojleri, električne grejne ploče, grejalice, cevni grejači i širok spektar malih aparata).
- * **Proizvodnja specijalnih proizvoda** (abrazivni materijali, proizvodi na bazi oksidne keramike, laboratorijske peći, sterilizatori, deo proizvoda iz medicine i ostali proizvodi po specijalnim narudžbinama kupca).
- * **Usluge** (izrada kompletne tehnološke dokumentacije za proizvodnju svih vrsta opeka iz svog proizvodnog programa, počev od oplemenjivanja magnezita, preko sinterovanja, priprema masa, oblikovanja, pečenja do primene i ugradnje. Bazni inženjering za proizvodnju vatrostalnih materijala. Puštanje u pogon postrojenja. Kontrola kvaliteta proizvoda. Usluge Instituta za vatrostalne materijale. Usluge prometa za proizvode iz proizvodnog programa "MAGNOHROMA" i proizvoda ostalih proizvođača u prometnoj mreži koja počiva na 17 prodajnih objekata širom Jugoslavije).

Svi proizvodi iz proizvodnog programa "MAGNOHROMA" podležu strogoj kontroli kvaliteta u svim fazama od pripreme do finalizacije. Za takav tretman na raspolaganju su Institut za vatrostalne materijala sa najsavremenije opremljenim laboratorijama i velikim brojem visoko stručnih istraživača, moderno opremljene laboratorije za kontrolu kvaliteta elektrotermičkih proizvoda, Sektor inženjering i Sektor za projektovanje i primenu sa stručnjacima svih profila.

Za deo proizvodnog programa (električne grejne ploče i cevni grejači) "MAGNOHROM" je dobio atest o primeni sistema kvaliteta JUS ISO 9001 prvi u Jugoslaviji. U ovom momentu "MAGNOHROM" je u završnoj fazi testiranja primene sistema kvaliteta. JUS ISO 9001 za kompletan proizvodni program. Izvršice se verifikacija kod nadležne međunarodne institucije.

INDUSTRIJA " MAGNOHROMA "
36000 KRALJEVO
Tel.centrala: 036/331-322
telex 17630, 17673
telefax: 036/334-906, 23-070,
333-195

POSLOVNICA ZA IZVOZ
"MAGNOHROM"
11000 BEOGRAD
Knez Mihajlova 52/1
Telefon: 011/625-466
telex: 11-494
telefax: 011/622-137