

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

VI КОНФЕРЕНЦИЈА  
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА  
Изводи радова

VI CONFERENCE  
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY  
Abstracts

БЕОГРАД – BELGRADE  
1997

ISSN 0354-5741

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**VI КОНФЕРЕНЦИЈА  
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**  
Изводи радова

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

БЕОГРАД – BELGRADE  
1997

VI КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА  
Изводи радова

VI CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY  
Abstracts

Издавач - Publisher:

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

За издавача - For the publisher:  
Дејан Полети - Dejan Poleti

Технички уредник - Technical editor:  
Владан Кусигерски

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  
1997

**VI КОНФЕРЕНЦИЈА  
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**  
Сокобања, 18-20. 9. 1997.

**VI CONFERENCE  
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**  
Sokobanja, 18-20. 9. 1997.

**НАУЧНИ ОДБОР / SCIENTIFIC COMMITTEE:**

- S. Stanković, PMF, Novi Sad
- Lj. Karanović, RGF, Beograd
- D. Rodić, INN "Vinča", Beograd
- K. Andelković, HF, Beograd

**ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР / ORGANIZING COMMITTEE:**

- B. Antić, INN "Vinča", Beograd
- V. Kusigerski, INN "Vinča", Beograd
- M. Mitrić, INN "Vinča", Beograd
- D. Poleti, TMF, Beograd

## CONTENTS - САДРЖАЈ

### PLENARY LECTURES - ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

S.V. Jablan	
COLORED SYMMETRY .....	2
С.В. Јаблан	
КОЛОРНА СИМЕТРИЈА .....	6
Đ. Koruga, M. Vojinović-Miloradov	
FULLERENES-BASIC PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES .....	10
Ђ. Коруга, М. Војиновић-Милорадов	
ФУЛЕРЕНИ-ОСНОВНЕ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ .....	12

### ORAL PRESENTATIONS - САОПШТЕЊА

B. Ribár, A. Kapor, D. Milić, B. Šolaja, M. Gašić	
CRYSTAL STRUCTURE OF THE 2-METHOXYESTRA-2,5(10)-DIENE-1,4,17-TRIONE .....	16
Б. Рибар, А. Капор, Д. Милић, Б. Шолаја, М. Гашић	
КРИСТАЛНА СТРУКТУРА 2-МЕТОКСИЕСТРА-2,5(10)-ДИЕНА-1,4,17-ТРИОНА .....	17
D. Lazar, S. Stanković, P. Radivojević, K. Penov-Gaši, O. Árcson	
STRUCTURE OF 17-METHYL-16-NITRILE-16,17-SECO-4-ANDROSTENE-3,17-DIONE .....	18
Д. Лазар, С. Станковић, П. Радивојевић, К. Пенов-Гашић	
СТРУКТУРА 17-МЕТИЛ-16-НИТРИЛ-16,17-СЕКО-4-АНДРОСТЕН-3,17-ДИОНА .....	19
D. Lazar, S. Stanković, P. Radivojević, K. Penov-Gaši, E. Đurendić	
STRUCTURE OF 3β-ACETOXY-17-KETO-METHYL-16-NITRILE-16,17-SECO-5-ANDROSTENE .....	20
Д. Лазар, С. Станковић, П. Радивојевић, К. Пенов-Гашић, Е. Ђурендид	
СТРУКТУРА 3β-АЦЕТОКСИ-17-КЕТО-МЕТИЛ-16-НИТРИЛ-16,17-СЕКО-5-АНДРОСТЕН .....	21
S. Stanković, D. Lazar, A. Kálmán, Gy. Argay, E. Đurendić, K. Penov-Gaši, I. Gut	
STRUCTURAL, SPECTRAL AND ENERGETICAL INVESTIGATIONS	
OF 2,2'-BIS(SALICYLOYLOXY)-N-SALICYLOYL-DIETHYLAMINE .....	22
С. Станковић, Д. Лазар, А. Кáлмáн, Гy. Argay, Е. Ђурендид, К. Пенов-Гашић, И. Гут	
СТРУКТУРНА, СПЕКТРАЛНА И ЕНЕРГЕТСКА ИСПИТИВАЊА	
2,2'-БИС(САЛИЦИЛОИЛОКСИ)-Н-САЛИЦИЛОИЛ-ДИЕТИЛАМИНА .....	23
G.A. Bogdanović, A. Spasojević-deBiré, V. Češljević, V.M. Leovac	
COMPARISON OF THREE DATA SETS OF (BENZOYLACETONE-S-METHYLISOTHIO-SEMICARBAZONATO(2-))-PYRIDINENICKEL(II) AND STRUCTURE OF THIS COMPLEX .....	24
Г.А. Богдановић, В. А. Спасојевић-deBiré, В. Чешљевић, В.М. Леовац	
ПОРЕЂЕЊЕ ТРИ ГРУПЕ ПОДАТАКА (S-МЕТИЛ ИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОН-БЕНЗОИЛ-АЦЕТОНАТО(2-))-ПИРИДИННИКЛА(II) И СТРУКТУРА ОВОГ КОМПЛЕКСА .....	25

K. Andelković, D. Poleti, S.R. Niketić, R. Tellgren, D. Sladić CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF FIVE-COORDINATED COPPER(II) COMPLEX WITH 2,6-bis [ 1-(METHOXYSACARBONYLMETHYLHYDRAZONO)ETHYL] PYRIDINE .....	26
K. Анђелковић, Д. Полети, С.Р. Никетић, Р. Телгрен, Д. Сладић КРИСТАЛНА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА БАКАР(II) КОМПЛЕКСА СА 2,6-БИС(1-(МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛХИДРАЗОНО)ЕТИЛ)-ПИРИДИНОМ КООРДИНАЦИОНОГ БРОЈА 5 .....	27
A. Kapor, S. Rakić, M. Vučinić, N. Furmanova GEOMETRY ANALYSIS OF THE SINGLE CRYSTAL STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .....	28
A. Капор, С. Ракић, М. Вучинић, Н. Фурманова АНАЛИЗА ГЕОМЕТРИЈЕ СТРУКТУРЕ ЧВРСТИХ РАСТВОРА $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .....	29
G.A. Bogdanović, A. Spasojević-deBiré, C. Fluteaux, V.M. Leovac ANALYSIS OF CCD DATA FOR (4-(o-DIPHENYLPHOSPHINE- $\alpha$ -ETHOXY- -BENZYL-3-METHYL-1-SALICYLIDENE-ISOTHIOSMICARBAZIDO)NICKEL(II) .....	30
Г.А. Богдановић, А. Спасојевић-деБире, С. Флутеау, В.М. Леовац АНАЛИЗА ССД ПОДАТАКА (4-(o-ДИФЕНИЛФОСФИНО- $\alpha$ -ЕТОКСИ-БЕНЗИЛ)- -МЕТИЛ-1-САЛИЦИДЕН-ИЗОТИОСМИКАРБАЗИДО)НИКЛА(II) .....	31
Ž. Bugarčić, K. Lövqvist, A. Oskarsson <i>Cis</i> - AND <i>trans</i> -INFLUENCE IN PLATINUM(II) COMPLEXES. CRYSTAL STRUCTURE OF <i>cis</i> - AND <i>trans</i> -DICHLORO-BIS(1,4-THIOXANE)PLATINUM(II) .....	32
Ж. Бугарчић, К. Lövqvist, А. Оскарсон <i>Цис</i> - И <i>транс</i> -УТИЦАЈ У КОМПЛЕКСИМА ПЛАТИНЕ(II). КРИСТАЛНА СТРУКТУРА <i>цис</i> - И <i>транс</i> -ДИХЛОРО-БИС(1,4-ТИОКСАН)ПЛАТИНА(II) .....	33
M. Vučinić, A. Kapor, N. Furmanova THE REFINEMENT OF THE SINGLE CRYSTAL STRUCTURE THE SOLID SOLUTION $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .....	34
M. Вучинић, А. Капор, Н. Фурманова УТАЧЊАВАЊЕ СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛА ЧВРСТОГ РАСТВОРА $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ .....	35
J. Blanuša, Z. Marković, D. Rodić CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{C}_{60}$ FULLERENE .....	36
Ј. Блануша, З. Марковић, Д. Родић КРИСТАЛНА СТРУКТУРА ФУЛЕРЕНА $\text{C}_{60}$ .....	37
A. Đorđević, M. Vojinović-Miloradov, J. Čanadi, D. Lazar, B. Ribár, N. Petranović, A. Devečerski WATER-SOLUBLE FULLERENE DERIVATIVES .....	38
А. Ђорђевић, М. Војиновић-Милорадов, Ј. Чанади, Д. Лазар, Б. Рибар, Н. Петрановић, А. Девечерски ВОДОРАСТВОРНИ ДЕРИВАТИ ФУЛЕРЕНА .....	39
B. Čabrić, S. Arnout, T. Pavlović CRYSTALLIZATION IN A CHAMBER FURNACE .....	40
Б. Чабрић, С. Арноут, Т. Павловић КРИСТАЛИЗАЦИЈА У КОМОРНОЈ ПЕЋИ .....	41

D.Ž. Obadović, M. Stančić, M. Glogarova X-RAY DIFFRACTION STUDY OF A NEW FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALS .....	42
Д.Ж. Обадовић, М. Станчић, М. Глогарова МЕТОДА ДИФРАКЦИЈЕ Х-ЗРАКА ЗА ИСПИТИВАЊЕ НОВИХ ТЕЧНИХ КРИСТАЛНИХ СУПСТАНЦИЈА ФЕРОЕЛЕКТРИЧНОГ ТИПА .....	43
Z. Stojanović, M. Dramičanin, N. Bibić MORPHOLOGICAL CHANGES OF $\gamma$ IRRADIATED AND ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE .....	44
З. Стојановић, М. Драмићанин, Н. Бибић МОРФОЛОШКЕ ПРОМЕНЕ У ЗРАЧЕНОГ И ОРИЈЕНТИСАНОГ ИЗОТАКТИЧКОГ ПОЛИПРОПИЛЕНА .....	45
J. Đorđević, A. Kremenović, R. Dimitrijević, V. Dondur, M. Tomašević-Čanović THERMALLY INDUCED STRUCTURAL EVOLUTION OF THE AMORPHOUS $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$ ( $x=0, 0.15$ ) PRODUCTS .....	46
J. Ђорђевић, А. Кременовић, Р. Димитријевић, В. Дондур, М. Томашевић-Чановић ТЕРМАЛНО ИНДУКОВАНА СТРУКТУРНА ЕВОЛУЦИЈА $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$ ( $x=0, 0.15$ ) АМОРФНИХ ПРОДУКАТА .....	47
A. Kremenović, R. Dimitrijević, P. Norby, V. Dondur APPLICATION OF LANDAU THEORY ON THE STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF THE $\alpha \leftrightarrow \beta$ HEXACELSIAN PHASE TRANSFORMATION .....	48
А. Кременовић, Р. Димитријевић, Р. Норби, В. Дондур ПРИМЕНА ЛАНДАУОВЕ ТЕОРИЈЕ НА СТРУКТУРНА ИСПИТИВАЊА ФАЗНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ $\alpha \leftrightarrow \beta$ ХЕКСАЦЕЛЗИЈА .....	49
B. Gaković, B. Marinković, S. Zec, T. Nenadović MICROSTRUCTURE OF TiN FILMS AFTER INTERACTION WITH LASER BEAM .....	50
Б. Гаковић, Б. Маринковић, С. Зец, Т. Ненадовић МИКРОСТРУКТУРА ТАНКИХ СЛОЈЕВА TiN ПОСЛЕ ДЕЛОВАЊА ЛАСЕРСКОГ СНОПА .....	51
B. A. Marinković THE DURBIN-WATSON STATISTIC AS A RELIABILITY FACTOR IN MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF MATERIALS .....	52
Б. А. Маринковић ДАРБИН-ВОТСОНОВА СТАТИСТИКА КАО ФАКТОР ПОУЗДАНОСТИ У МИКРОСТРУКТУРНОЈ АНАЛИЗИ МАТЕРИЈАЛА .....	53
A. Spasojević, E. Zhurova, M. Dunlop, J.-M. Kiat, G. Baldinozzi, P. Rajmankova, H. Graafsma, A. Kvick PRELIMINARY RESULTS OF THE STUDY OF THE POLAR ORDER/DISORDER IN $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ USING THE SYNCHROTRON RADIATION FACILITY .....	54
A. Kremenović, A. Spasojević-de Biré, Ph. Sciau, R. Dimitrijević, U. Mioč, V. Stamenković, Z. Nedić THE INVESTIGATION OF THE THERMALLY INDUCED STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES AND THERMAL EXPANSION OF THE $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ HETEROPOLYACID .....	56
A. Kremenović, A. Spasojević-de Biré, Ph. Sciau, Р. Димитријевић, У. Миоч, В. Стаменковић, З. Недић ИСПИТИВАЊЕ ТЕРМАЛНО ИНДУКОВАНИХ СТРУКТУРНИХ И МИКРОСТРУКТУРНИХ ПРОМЕНА И ТЕРМАЛНЕ ЕКСПАНЗИЈЕ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ХЕТЕРОПОЛИКИСЕЛИНЕ .....	57

D. Rodić, M. Mitrić, R. Tellgren, H. Rundolf, A. Kremenović THE CATION DISTRIBUTION AND MAGNETIC STRUCTURE OF $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$	58
Д. Родић, М. Митрић, Р. Теллгрен, Х. Рундольф, А. Кременовић РАСПОДЕЛА КАТЈОНА И МАГНЕТНА СТРУКТУРА $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$	59
M. Rakočević, V.I. Češljević, V.M. Leovac, V. Divjaković EFFECT OF SOLVENT ON CRYSTAL STRUCTURE FORMATION OF THE Ni(II) COMPLEX WITH ACETYLACETONE <i>bis</i> (S-PROPYLISOTHOSEMICARBAZONE)	60
М. Ракочевић, В.И. Чешљевић, В.М. Леовац, В. Дивјаковић УТИЦАЈ РАСТВАРАЧА НА ФОРМИРАЊЕ КРИСТАЛНЕ РЕШЕТКЕ КОМПЛЕКСА Ni(II) СА <i>бис</i> (S-ПРОПИЛИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ) АЦЕТИЛАЦЕТОНА	61
Z.V. Žakula, B. Marinković, S. Đurić THE INFLUENCE OF TRIBOPHYSICAL ACTIVATION ON CHANGES OF MICROSTRUCTURAL PARAMETERS OF THE SINTERED $ZnO-Cr_2O_3$ SYSTEM	62
З.В. Жакула, Б. Маринковић, С. Ђурић УТИЦАЈ ТРИБОФИЗИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ НА ПРОМЕНУ МИКРОСТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТАРА У СИНТЕРОВАНОМ СИСТЕМУ $ZnO-Cr_2O_3$	63
B.D. Stojanović, V. Pavlović, B. Marinković, T. Srećković, S. Đurić, M.M. Ristić INFLUENCE OF TRIBOPHYSICAL ACTIVATION ON CRYSTAL STRUCTURE OF BARIUM-TITANATE	64
Б.Д. Стојановић, В. Павловић, Б. Маринковић, Т. Срећковић, С. Ђурић, М.М. Ристић УТИЦАЈ ТРИБОФИЗИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ НА КРИСТАЛНУ СТРУКТУРУ БАРИЈУМ-ТИТАНАТА	65
F. Koczo, M. Đurendić, D. Lazar, S. Stanković DETERMINATION OF THE PHYSICAL PARAMETERS OF SOME POLYCRYSTAL STEROIDS	66
Ф. Косцо, М. Ђурендић, Д. Лазар, С. Станковић ОДРЕЂИВАЊЕ ФИЗИЧКИХ ПАРАМЕТАРА СЕРИЈЕ ПОЛИКРИСТАЛЧНИХ СТЕРОИДА	67
D. Poleti, Lj. Karanović, J. Petrović PREPARATION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF $\gamma$ - $Bi_2O_3$	68
Д. Полети, Љ. Каравановић, Ј. Петровић ДОБИЈАЊЕ И СТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ $\gamma$ - $Bi_2O_3$	69
B.A. Marinković, Z. Rakočević EVOLUTION OF CRYSTALLITE PARAMETERS OF COLD SINTERED COBALT POWDER EVALUATED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY	70
Б.А. Маринковић, З. Ракочевић ЕВОЛУЦИЈА КРИСТАЛИТА КОБАЛТА ТОКОМ ХЛАДНОГ СИНТЕРОВАЊА ПРАЋЕНА СКАНИРАЈУЋОМ ТУНЕЛСКОМ МИКРОСКОПИЈОМ	71

## **PLENARY LECTURES**

**ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА**

## COLORED SYMMETRY

**S. V. Jablan**

*Faculty of Philosophy, Department of Mathematics, 18000 Niš*

As an intuitive concept, antisymmetry is present from the very beginnings of ornamental art, appearing with Neolithic "black-white" ceramics. In ornamental art the color change mentioned introduces a space component, a suggestion of relations "in front-behind", "up-down", "above-below", or even a time component ("day-night"). From Neolithic art originate examples of the most of antisymmetry friezes and ornaments, to be probably completely exhausted by the ancient and some later civilizations and cultures (e.g. Moorish), obtaining the 17 antisymmetry friezes and 46 antisymmetry ornaments. Every antisymmetry ornament can be considered as a regular desymmetrization of some symmetrical (generating) ornamental motif with the symmetry group  $G$ , resulting in its subgroup  $H$  of index 2.

Regarded from the point of view of the general  $N$ -colored symmetry, antisymmetry is its simplest case ( $N=2$ ). Beginning from polychromatic ceramics, during the history of colored symmetry only few possibilities are empirically investigated by artists and artisans, mostly that with a restricted number of colors ( $N=3,4$ ). In such a colored symmetry group (or colored desymmetrization) we can simply visually distinguish the generating symmetry group  $G$ , its color-preserving subgroup  $H_1$  of index  $N$  and the symmetry subgroup  $H$  - the final result of this colored desymmetrization. If  $H_1$  is a normal subgroup of  $G$ , then  $H=H_1$ .

As a scientific concept, the theory of antisymmetry is the acquirement of the XX century mathematics (or, more precisely, of the mathematical crystallography). It is the result of a practical need for the visual interpretation of 3-D symmetry groups (of bands  $G_{321}$  or layers  $G_{32}$ ) in a 2-D plane. The idea of a more sophisticated dimensional transition (from  $G_{30}^{'}$  to  $G_{430}^{'}$ ; from  $G_3^{'}$  to  $G_{43}$ ) arised naturally and resulted in one of the first and most remarkable pioneeric results of H.Heesch - in the approximated number of  $G_{43}$  (less than 2000). Their correct number (1651  $G_{43}$ ) is obtained for the first time, more than 30 years later, by A.M.Zamorzaev in 1953. Hence, so-called Shubnikov groups  $G_3^{'}$  are partly derived by H.Heesch in 1930 (lower singonies), completely by A.M.Zamorzaev in 1953, and somewhat later by N.V.Belov, N.N.Neronova, T.S.Smirnova in 1955, but never by A.V.Shubnikov.

Let a symmetry group  $G$  and the permutation group  $P=C_2$  generated by the antiidentity transformation  $e_1=(0\ 1)$  satisfying the relation  $e_1^2=E$  and commuting with all elements of the group  $G$ , be given. If  $S$  is an element of  $G$ ,  $S'=e_1S=Se_1$  is the antisymmetry transformation derived from  $S$ . Every group  $G'$  derived from  $G$ , which contains at least one antisymmetry transformation is called the antisymmetry group, and the group  $G$  is called its generating group. All antisymmetry groups derived from  $G$ , consisting of a family, can be divided into the two types: senior groups of the form  $GxC_2$  and junior groups  $G' \sim G$ . Every junior antisymmetry group  $G'$  is uniquely defined by its group/subgroup symbol  $G/H$ , where  $H$  is the symmetry subgroup of  $G'$ ,  $G/H \sim C_2$  and  $[G:H]=2$ .

The antiidentity transformation  $e_1$  gives different possibilities for its interpretation. The first and most natural is a color-change "black-white", introducing a space component mentioned before: the representation of 3-D symmetry groups in a 2-D plane. Its mathematical

generalization, the established relation between the antisymmetry groups  $G_{r...}^l$  and symmetry groups  $G_{(r+1)r...}$  of the  $(r+1)$ -dimensional space, introduced by H.Heesch for the derivation of 4-D symmetry groups was the origin of the theory of antisymmetry. In that case  $e_i$  is identified with a hyper-plane reflection in invariant 3-D hyperplane. In a general sense, the antiidentity transformation  $e_l$  can be interpreted as a change of any bivalent geometrical or non-geometrical (e.g. physical) property commuting with symmetries of the generating symmetry group  $G$  (e.g. (+ -), ( $S N$ ), (*yes no*), (*convex concave*)...), and from this resulted the different applications of antisymmetry in mathematical crystallography.

The natural extension of the (simple) antisymmetry is the multiple antisymmetry, introduced by A.M.Zamorzaev in 1957 [1]. Besides a generating symmetry group  $G$  there is the permutation group  $P=C_2^l$  generated by  $l$  antiidentity transformations  $e_i$  ( $i=1,2,\dots,l$ ) satisfying the relations  $e_i^2=E$ , commuting between themselves and with all elements of  $G$ . In a similar way, we have the senior ( $S^k$ -), middle ( $S^k M^m$ -) and junior ( $M^m$ -type) multiple antisymmetry groups, where only the last ones, isomorphic to  $G$ , are non-trivial in the sense of derivation. If the groups  $C_2$  (the components of  $P$ ) are considered as the same group, we have compound groups introduced by A.L.Mackay in 1957.

Multiple antisymmetry groups and compound groups illustrate the different equality criterions for antisymmetry (or colored symmetry) groups. Here we may have three different equality criterions: (1) "strong" criterion in the sense of multiple antisymmetry, this means  $G/(H_1, H_2)/H \neq G/(H_2, H_1)/H$  ( $H_1 \neq H_2$ ); (2) "middle" criterion in the sense of Mackay compound groups, this means  $G/(H_1, H_2)/H = G/(H_2, H_1)/H$ ; (3) "weak" criterion  $G/H$ . For example, according to (1), (2) or (3), there are, respectively, 10080  $G_{321}^4$ , 444  $G_{321}^4$ , or the only one  $G_{321}^4$ .

During the 30 years, mostly by the contribution of Kishinev school, the theory of multiple antisymmetry has become an integral part of mathematical crystallography and acquired the status of a complete theory extended to all categories of isometric symmetry groups of the space  $E'$  ( $r < 4$ ), different kinds of non-isometric symmetry groups (of similarity symmetry, conformal symmetry...) and  $P$ -symmetry groups (( $p$ )-, ( $p'$ )-, ( $p2$ )- symmetry groups). The most important results from that period are: the derivation of 1191 junior  $G_3^l$ , 9511  $G_3^2$ ,  $G_2^l$  and  $G_{32}^l$ . However, some problems (e.g. the derivation of  $G_3^l$  at  $l=3$ ), because of a large number of the multiple antisymmetry groups exceeding even possibilities of computers, remain unsolved. This and many other problems are solved using antisymmetric characteristic ( $AC$ ) of a discrete symmetry group  $G$ , introduced by S.V.Jablan in 1984 [2]. Using the  $AC$ -method and the notion of the  $AC$ - type, 109139  $G_3^3$ , 1640955  $G_3^4$ , 28331520  $G_3^5$  and 419973120  $G_3^6$  multiple antisymmetry groups of the  $M^m$ -type, are derived and given in a partial catalogue. The  $AC$ -method can be also used for a derivation of  $(P, l)$ -symmetry groups from  $P$ -symmetry groups. Some of the most important results, obtained jointly with A.F.Palistrant, are: the number of non-enantiomeric  $G_3^l$ ,  $G_{31}^l$ , and the derivation of the junior  $M^m$ -type groups  $G_3^{l,p}$  from the groups  $G_3^p$  ( $p=3,4,6$ ): 4840(4134)  $G_3^{1,p}$ , 40996(29731)  $G_3^{2,p}$ , 453881(260114)  $G_3^{3,p}$ , 5706960(2048760)  $G_3^{4,p}$  and 59996160(1249920)  $G_3^{5,p}$ , where the numbers of complete  $(p, l)$ -symmetry groups are given in parentheses. Finally, the use of such a generalized  $AC$  makes possible the reduction of the theory of multiple antisymmetry to the theory of simple antisymmetry and the derivation of different combinatorial formulas for the number of multiple antisymmetry groups. So, after the 30 years we are coming back to the roots of the theory of multiple antisymmetry - to the simple antisymmetry, but knowing today some more about the first.

The idea of colored (polyvalent) symmetry is a natural extension of antisymmetry (bivalent symmetry). Since its first results obtained by N.V.Belov, E.N.Belova, T.N.Tarhova in 1956-1957 - the plane colored groups  $G_2^p$  ( $p=3,4,6$ ) with a cyclic permutation of colors - are derived as the generalized projections of space groups  $G_3$  with  $3_1$ ,  $3_2$ ,  $4_1$ ,  $4_3$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_4$ ,  $6_5$ -screw axes, the crystallographic restriction ( $p=3,4,6$ ) on the number of colors is a natural consequence. Unfortunately, in spite of the fact that the same authors discerned its mathematical unnecessity discussing non-crystallographic colored symmetries, this restriction remains to be a constant of the Russian theory of colored symmetry. On other hand, this restriction has made possible its orientation to the more concrete problems to be solved.

In the next ten years, besides the already existing simple and multiple antisymmetry and Belov ( $p$ )-symmetry mentioned, some new colored symmetries are introduced: simple and multiple cryptosymmetry by A.Niggli, H.Wondratschek, O.Wittke, ( $p, l$ )- colored antisymmetry by N.N.Neronova, N.V.Belov, Pawley ( $p'$ )-symmetry, needing for an exact theoretical background and classification. It is announced by B.L.Van der Waerden, J.J.Burckhardt in 1961, to be developed in the general theory of  $P$ -symmetry by A.M.Zamorzaev in 1967.

By the concept of  $P$ -symmetry (permutation symmetry) introduced by A.M.Zamorzaev [3,4], all the colored symmetries mentioned before are included in the general theory of  $P$ -symmetry. If  $P=C_2^l$  we have the simple ( $l=1$ ) and multiple ( $l=2$ ) antisymmetry groups. In the case of the Belov ( $p$ )-symmetry (or  $(C_p)$ -symmetry), the group  $P=C_p$  is cyclic permutation group, in the case of the Pawley ( $p'$ )- symmetry (or  $(D_{p(2p)})$ -symmetry), the group  $P=D_{p(2p)}$  is the regular dihedral permutation group in the case of the ( $p2$ )- symmetry (or  $(D_p)$ -symmetry), the group  $P=D_p$  is the irregular dihedral permutation group, etc.

The indices ascribed to the points of a figure with the  $P$ -symmetry group have an extrageometric sense with respect to the space in which the figure is considered. In additional dimensions such index permutations can be geometrically interpreted, making possible the investigation of multi-dimensional symmetry groups by means of  $P$ -symmetry groups. This is reflected in the classification of  $P$ -symmetries, which goes from the abstract group-theoretical, through the concret group-theoretical, to the geometrical classification in which to every symmetry group  $G_r$  corresponds one  $P$ -symmetry. Such a connection between  $P$ -symmetry ( $p=3,4,6$ ) and multidimensional crystallography is abundantly used by A.F.Palistrant, A.M.Zamorzaev for the derivation of multidimensional subperiodic crystallographic groups.

During the twenty years  $P$ -symmetry ( $p=3,4,6$ ) is extended to all categories of two- and three-dimensional isometric crystallographic groups (e.g.  $G_{r...}^{p,l}$ ,  $r=2,3$ ;  $G_{r...}^{p',l}$ ,  $G_{r...}^{p2,l}$ ,  $r=2$ ), similarity symmetry and conformal symmetry groups. Further generalizations of the theory of colored symmetry,  $W$ - and  $Q$ -symmetry, are introduced by A.V.Koptsik, I.N.Kotsev, Z.Kozukeev in 1974, and discussed by A.P.Lungu. Dealing with the most general concept of colored symmetry: all possible colorings of a symmetrical figure,  $Q$ -symmetry may be used for analyzing some structures (e.g. the analysis of defect crystals, needing uneven use of colors) exceeding the domain of  $P$ -symmetry.

After B.L.Van der Waerden, J.J.Burckhardt, the first results of the Western school of colored symmetry, monographs published by C.H.Macgillavry in 1965 and by A.L.Loeb in 1971, in a certain measure are influenced by "Colored Symmetry" of A.V.Shubnikov, N.V.Belov et al.

Representative works by S.O.Macdonald, P.O.Street on  $N$ -colored frizes  $G_{2l}$  and ornaments  $G_2$ , J.D.Jarratt, R.L.E.Schwarzenberger on  $N$ -colored ornaments  $G_2$  ( $N<16$ ), D.Harker on 3-colored space groups  $G_3$  (i.e.  $G_3^3$  and  $G_3^{32}$ ) and monograph by T.W.Wieting [5] on

$N$ -colored ornaments ( $N < 60$ ) point out their common theoretical background resulting in the characterization of colored symmetry groups by the (restricted) number of colors  $N$ , using the "weak" criterion and without discussing the structure of quotient-groups  $G/H$ . By taking as a basis of the classification the number of colors  $N$ , some very distinct colored symmetry groups are included in the same class, and certain similar groups in different classes. For example, in the class of four-colored groups of ornaments are included  $P$ -symmetry groups with  $P \sim C_4$ ,  $C_2^2$ ,  $D_4$ ,  $A_4$ . On other hand, each  $N$ -colored symmetry group  $pI/pI \sim C_N$  belongs to the different class.

The first investigations of group/subgroup relationships between the symmetry groups of ornaments  $G_2$ , realized by W.O.J.Moser in 1957 resulted in the table of minimal indexes of the subgroups in groups. Analogous results for the symmetry groups of friezes  $G_{2l}$  are obtained by S.V.Jablan and H.S.M.Coxeter. The further analysis of group-subgroup relations proceeded by K.J.Köhler and M.Senechal have opened some promising perspectives for a future development of colored symmetry theory, by discovering its connections with the theory of numbers.

The derivation of colored symmetry groups, completed only for the friezes  $G_{2l}$  by J.D.Jarratt, R.L.E.Schwarzenberger, is supplemented with a group-theoretical comment by H.S.M.Coxeter [6], using the "weak" criterion and considering the stucture of quotient groups  $G/H$  for the classification of colored symmetry groups obtained.

The main characteristics of the Western theory of colored symmetry - the classification of colored symmetry groups according to the number of colors  $N$ , and by using exclusively the "weak" criterion, the connection established between the colored symmetry and the number theory, etc. - are pointed out in a concise history of colored symmetry by R.L.E.Schwarzenberger [7].

- [1] Заморзаев, А.М., *Теория простой и кратной антисимметрии*, Штиинца, Кишинев, 1976.
- [2] Jablan, S.V., Algebra of Antisymmetric Characteristics, *Publ. Inst. Math.* 47 (1990), p. 39-55.
- [3] Заморзаев, А.М., Палистрант, А.Ф., Галлярский, Е. И., *Цветная симметрия, ее обобщения и приложения*, Штиинца, Кишинев, 1979.
- [4] Заморзаев, А.М., Карпова, Ю. С., Лунгу, А.П., Палистрант, А.Ф., *П-симметрия и ее дальнейшее развитие*, Штиинца, Кишинев, 1986.
- [5] Wieting,T.W.: *The Mathematical Theory of Plane Chromatic Ornaments*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- [6] Coxeter, H.S.M., Simple Introduction to Colored Symmetry, *I.J.Quantum Chemistry* XXXI (1987), p. 455-461.
- [7] Schwarzenberger, R.L.E.: Colour Symmetry, *Bull. London Math. Soc.* 16 (1984), p.209-240.

## КОЛОРНА СИМЕТРИЈА

С. В. Јаблан

Филозофски факултет, Група за математику, 18000 Ниш

Као интуитивни концепт, антисиметрија је присутна од самих почетака орнаменталне уметности, јављајући се са неолитском "црно-белом" керамиком. Поменута промена боје је у орнаменталну уметност увела просторну компоненту, сугестију односа "испред-иза", "горе-доле", "изнад-испод", или чак временску компоненту ("дан-ноћ"). Из неолитске уметности потичу примери већине антисиметричних бордура и орнамената, који ће у потпуности бити реализовани у оквиру древних или нешто познијих цивилизација и култура (нпр. маварске), где су остварени примери свих 17 група антисиметрије бордура и 46 група антисиметрије орнамената. Сваки антисиметријски орнамент може бити разматран као правилна десиметризација (генеришућег) орнаменталног мотива са групом симетрије  $G$ , којом се добија њена подгрупа  $H$  индекса 2.

Посматрана са тачке гледишта опште  $N$ -колорне симетрије, антисиметрија је њен најпростији случај ( $N=2$ ). Почев од појаве вишебојне керамике, током историје колорне симетрије само су извесне могућности које колорна симетрија нуди емпиријски истражене од стране уметника и занатлија, претежно оне са веома ограниченим бројем боја ( $N=3,4$ ). У оквиру добијених група колорне симетрије (или колорно-симетријских десиметризација) директно можемо уочити генеришућу групу симетрије  $G$ , њену стационарну подгрупу  $H$ , индекса  $N$  која чува појединачне боје и симетријску подгрупу  $H$  - коначни резултат ове колорне десиметризације. Ако је  $H$ , нормална подгрупа групе  $G$ , тада је  $H=H_1$ .

Као научни концепт, теорија антисиметрије је достигнуће математике XX века (или, тачније, математичке кристалографије). Она је проистекла из практичне потребе за визуелним интерпретирањем група симетрије тродимензионог простора (ленти  $G_{321}$  или слојева  $G_{32}$ ) у дводимензионој равни. Идеја сложенијег димензионог прелаза (са  $G_{30}^I$  на  $G_{430}$  са  $G_3^I$  на  $G_{43}$ ) јавила се природно и довела је до једног од првих и назначајнијих пионирских резултата Х.Хееша - апроксимативне процене броја група категорије  $G_{43}$  (испод 2000). Њихов тачан број (1651  $G_{43}$ ) је добијен по први пут тек након 30 година у радовима А.М.Заморзајева 1953. год. На тај начин, тзв. Шубњиковске групе  $G_3^I$  су делимично изведене код Х.Хееша 1930-те године (ниже сингоније), комплетно у радовима А.М.Заморзајева 1953. год., и нешто касније код Н.В.Белова, Н.Н.Неронове, Т.С.Смирнове 1955. год., али никад од стране А.В.Шубњикова.

Нека је дата група симетрија  $G$  и група пермутација  $P=C_2$  генерисана трансформацијом антиидентитета  $e_I=(0 \ 1)$ , која задовољава релацију  $e_I^2=E$  и комутира са свим елементима групе  $G$ . Ако је  $S$  елемент групе  $G$ ,  $S'=e_IS=S e_I$  је трансформација антисиметрије изведена из  $S$ . Свака група  $G'$  изведена из  $G$ , која садржи бар једну трансформацију антисиметрије назива се групом антисиметрија,

а група  $G$  се назива њеном генеришућом групом. Све групе антисиметрије изведене из  $G$  које образују фамилију, могу бити подељене на два типа: старије групе облика  $GxG_2$  и млађе групе  $G'$  изоморфне са  $G$ . Свака млађа група антисиметрије  $G'$  је једнозначно дефинисана својим група/подгрупа симболом  $G/H$ , где је  $H$  симетријска подгрупа у  $G'$ ,  $G/H = G_2$  и  $[G:H]=2$ .

Трансформација антиидентитета  $e_1$  пружа различите могућности интерпретације. Прва и најприроднија је промена боје "црно-бело", која уводи већ поменуту просторну компоненту: могућност приказа тродимензионих група симетрије у равни. Њена математичка генерализација, изражена успостављањем везе између група антисиметрије  $G_{r\dots}^l$  и група симетрије  $G_{(r+l)\dots}$  ( $r+1$ )-димензионог простора, уведена од стране Х.Хееша у циљу извођења 4-димензионих група симетрије, била је зачетак теорије антисиметрије. У таквом случају трансформација  $e_1$  игра улогу хипер-раванске рефлексије у односу на инваријантну хипер-раван. У општем случају, трансформацију антиидентитета  $e_1$  можемо интерпретирати као промену било ког двовалентног геометријског или ван-геометријског (нпр. физичког) својства које комутира са симетријама генеришуће групе симетрије  $G$  (нпр. (+ -), ( $S\ N$ ), (да не), (испупчено удубљено)...), те из овога проистичу различите примене антисиметрије у математичкој кристалографији.

Природно уопштење (просте) антисиметрије је вишеструка антисиметрија, уведена од стране А.М.Заморзајева 1957. год [1]. Овде се поред генеришуће групе симетрија  $G$  јавља група пермутација  $P=G_2^l$  коју генеришу трансформације антиидентитета  $e_i$  ( $i=1,2,\dots,l$ ) које задовољавају релације  $e_i^2=E$ , комутирају међу собом и са свим елементима из  $G$ . На сличан начин, разликујемо старије ( $S^k$ -), средње ( $S^kM^m$ -) млађе ( $M^m$ -типа) групе вишеструке антисиметрије, при чему су једино последње, изоморфне са групом  $G$ , нетривијалне у погледу извођења. Ако групе  $G_2$  (компоненте групе  $P$ ) посматрамо као исту групу, као резултат имамо "сложене групе" (compound groups) које је увео А.Л.Макеј 1957. год.

Групе вишеструке антисиметрије и сложене групе илуструју различите критеријуме једнакости група антисиметрије (или колорне симетрије). При томе, разликујемо три различита критеријума једнакости: (1) "јаки" критеријум у смислу група вишеструке антисиметрије, тј.  $G/(H_1,H_2)/H \neq G/(H_2,H_1)/H$  ( $H_1 = H_2$ ); (2) "средњи" критеријум у смислу Макејевих сложених група, тј.  $G/(H_1,H_2)/H = G/(H_2,H_1)/H$ ; (3) "слаби" критеријум  $G/H$ . На пример, у складу са (1), (2) или (3), разликујемо, редом  $10080\ G_{321}^4$ ,  $444\ G_{321}^4$ , или само једну  $G_{321}^4$ .

Током 30 година, претежно захваљујући доприносу кишињевске школе, теорија вишеструке антисиметрије постала је саставни део математичке кристалографије и стекла статус потпуне теорије проширене на све категорије изометријских група симетрије простора  $E^r$  ( $r<4$ ), на различите врсте неизометријских група симетрије (симетрије сличности, конформне симетрије...) и групе  $P$ -симетрије (( $p$ )-, ( $p'$ )-, ( $p2$ )-симетрије). Најзначајнији резултати из овог периода су: извођење 1191 млађе групе  $G_3^l$ , 9511  $G_3^2$ ,  $G_2^l$  и  $G_{32}^l$ . Међутим, захваљујући енормном броју група вишеструке антисиметрије, чије је извођење превазилазило чак и могућности рачунара, извесни проблеми (нпр. извођење  $G_3^l$  за  $l>3$ ) остали су нерешени.

Овај и многи други проблеми решени су применом антисиметријске карактеристике ( $AK$ ) дискретне групе симетрије  $G$ , коју је увео С.В. Јаблан 1984.

год [2]. Користећи *AK*-метод и појам типа *AK* изведено је редом 109139  $G_3^3$ , 1640955  $G_3^4$ , 28331520  $G_3^5$  и 419973120  $G_3^6$  група вишеструке антисиметрије  $M^m$ -типа, приказаних помоћу парцијалне каталогизације. Метод *AK* може се такође користити за извођење група  $(P,l)$ -симетрије из група *P*-симетрије. Неки од најзначајнијих резултата, добијених у сарадњи са А.Ф.Палистрантом су: број не-енантиоморфних група  $G_3^l$ ,  $G_{3l}^{l'}$ , и извођење млађих група  $M^m$ -типа  $G_3^{l,p}$  из група  $G_3^p$  ( $p=3,4,6$ ): 4840(4134)  $G_3^{1,p}$ , 40996(29731)  $G_3^{2,p}$ , 453881(260114)  $G_3^{3,p}$ , 5706960(2048760)  $G_3^{4,p}$  и 59996160(1249920)  $G_3^{5,p}$ , где је број група потпуне  $(p,l)$ -симетрије дат у загради. На крају, примена овакве уопштене *AK* омогућава свођење теорије вишеструке антисиметрије на теорију просте антисиметрије и извођење различитих комбинаторних формула за израчунавање броја група вишеструке антисиметрије. На тај начин, након тридесет година враћамо се поново коренима теорије вишеструке антисиметрије - простој антисиметрији, али знајући данас много више о њој.

Идеја колорне (поливалентне) симетрије је природно проширење антисиметрије (дволавентне симетрије). Пошто су први резултати Н.В.Белова, Е.Н.Белове, Т.Н.Тархове из 1956-1957. год. - раванске групе колорне симетрије  $G_2^p$  ( $p=3,4,6$ ) са цикличном пермутацијом боја, добијене као уопштене пројекције просторних група  $G_3$  са завојним осама  $3_1^-$ ,  $3_2^-$ ,  $4_1^-$ ,  $4_3^-$ ,  $6_1^-$ ,  $6_2^-$ ,  $6_4^-$ ,  $6_5$ , кристалографско ограничење ( $p=3,4,6$ ) броја боја је природна последица. Нажалост, без обзира на то што су извесни аутори истакли да је ово ограничење непотребно са математичке тачке гледишта, прихватавајући и некристалографске колорне симетрије, ово ограничење представља константу руске теорије колорне симетрије. Са друге стране, такво ограничење је омогућило оријентацију ка решавању конкретних проблема.

Током наредних десет година, поред постојеће просте и вишеструке антисиметрије и поменуте  $(p)$ -симетрије Бјелова, уведене су и неке нове колорне симетрије: проста и вишеструка криптосиметрија А.Ниглија, Х.Вондрачека и О.Виткеа,  $(p,1)$ -колорна антисиметрија Н.Н.Неронове и Н.В.Бјелова и Полијева ( $p'$ )-симетрија, које су захтевале егзактно теоријско заснивање и класификацију. Теорија колорне симетрије најављена у радовима Б.Л.Ван дер Вердена и Ј.Ј.Буркхарта 1961. год., прерасла је у општу теорију *P*-симетрије А.М.Заморзајева 1967. год.

Концептом *P*-симетрије (пермутационе симетрије) који уводи А.М.Заморзајев [3,4], све поменуте колорне симетрије су укључене у општу теорију *P*-симетрије. За  $P=C_2^l$  имамо просту ( $l=1$ ) и вишеструку ( $l>1$ ) антисиметрију. У случају Бјеловске  $(p)$ -симетрије (или  $(C_p)$ -симетрије), група  $P=C_p$  је циклична група пермутација, у случају Полијеве  $(p')$ -симетрије (или  $(D_{p(2p)})$ -симетрије), група  $P=D_{p(2p)}$  је регуларна диедарска група пермутација, у случају  $(p2)$ -симетрије (или  $(D_p)$ -симетрије), група  $P=D_p$  је нерегуларна диедарска група пермутација, итд.

Индекси који се додељују тачкама лика који задовољава неку групу *P*-симетрија имају ван-геометријски смисао у односу на простор у коме лик посматрамо. У додатним димензијама такве пермутације индекса могу бити интерпретиране и геометријски, омогућавајући на тај начин истраживање више-димензионих група симетрије уз помоћ група *P*-симетрије. То се одражава и кроз класификацију *P*-симетрија, која полази од апстрактно-групне, и преко конкретно-групне води до

геометријске класификације у којој свакој групи симетрија  $G_{r0}$  одговара једна  $P$ -симетрија. Таква веза између  $P$ -симетрија ( $p=3,4,6$ ) и вишедимензионалне кристалографије је богато коришћена у радовима А.Ф.Палистранта и А.М.Заморзајева за извођење вишедимензионих субпериодичних кристалографских група.

Током двадесет година  $P$ -симетрија ( $p=3,4,6$ ) је проширена на све категорије дво- и тро-димензионих изометријских кристалографских група (нпр.  $G_{r...}^{p,l}$ ,  $r=2,3$ ;  $G_{r...}^{p',l}$ ,  $G_{r...}^{p2,l}$ ,  $r=2$ ), група симетрије сличности и конформне симетрије. Наредне генерализације теорије колорне симетрије,  $W$ - и  $Q$ -симетрија, које уводе А.В.Копцик, И.Н.Коцев, З.Кожукеев 1974. год., разматра А.П.Лунгу. Радећи са најопштијим концептом колорне симетрије: свим могућим бојењима симетричног лика,  $Q$ -симетрија може послужити за анализу различитих структура (нпр. анализу дефеката код кристала, код којих се јавља неравномерна употреба боја), које излазе ван домена  $P$ -симетрије.

Након Б.Л.Ван дер Вердена и Ј.Ј.Буркхарта, први резултати западне школе теорије колорне симетрије су монографије К.Х.Макгилаври из 1965. год. и А.Л.Леба из 1971. год., у извесној мери настале под утицајем "Колорне симетрије" А.В.Шубњикова, Н.В.Белова и др.

Репрезентативни радови С.О.Макдоналд и П.О.Стрит о  $N$ -колорним бордурама  $G_{21}$  и орнаментима  $G_2$ , Ј.Д.Жараа, Р.Л.Е.Шварценбергера о  $N$ -колорним орнаментима  $G_2$  ( $N < 16$ ), Д.Харкера о 3-бојним просторним групама  $G_3$  (тј.  $G_3^3$  и  $G_3^{32}$ ) и монографија Т.В.Виетинга [5] о  $N$ -колорним орнаментима ( $N < 60$ ) указују на њихову заједничку теоријску основу која проистиче из карактеризације група колорне симетрије на основу (ограниченог) броја боја  $N$ , уз коришћење "слабог" критеријума и без разматрања структуре фактор-група  $G/H$ . Узимајући за основ класификације број боја  $N$ , неке веома различите групе колорне симетрије укључене су у исту класу, а извесне међусобно сличне групе у различите класе. На пример, у класу исту четворобојних група симетрије орнамената укључене су све групе  $P$ -симетрије са  $P=C_4, C_2^2, D_4, A_4$ . Са друге стране, свака  $N$ -колорна група симетрије  $pI/pI=C_N$  припада различитој класи.

Прво истраживање односа група/подгрупа међу групама симетрије орнамената  $G_2$ , које је извршио В.О.Ј.Мозер 1957. год. резимирано је у табели минималних индекса подгрупа у групама. Аналогни резултат за групе симетрије бордура  $G_{21}$  добили су С.В.Јаблан и Х.С.М.Коксетер. Даља анализа односа група-подгрупа коју дају К.Ј.Келер и М.Сенешал отвара даљу перспективу за будући развој колорне симетрије, откривањем њених веза са теоријом бројева.

Извођење група колорне симетрије, остварено у потпуности само за бордуре  $G_{21}$  у радовима Ј.Д.Јараа и Р.Л.Е.Шварценбергера, допуњено је групно-теоретским коментаром Х.С.М.Коксетера [6], уз коришћење "слабог" критеријума и разматрање структуре фактор група  $G/H$  за класификацију добијених група колорне симетрије.

Опште карактеристике западне школе теорије колорне симетрије - класификација група колорне симетрије на основу броја боја  $N$ , и искључиво уз коришћење "слабог" критеријума, везе успостављене између колорне симетрије и теорије бројева, итд., јасно су подвучене у концизном историјату развоја колорне симетрије Р.Л.Е.Шварценбергера [7].

## FULLERENES-BASIC PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

**D. Koruga<sup>a</sup> and M. Vojinović-Miloradov<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Molecular Machine Research Center, University of Belgrade, 27. marta 80, 11000 Beograd, Yugoslavia

<sup>b</sup> Faculty of Sciences, Institute of Chemistry, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Yugoslavia

Molecule of fullerene C<sub>60</sub> is a third allotropic modification of carbon. Fullerenes are the whole class of closed spherical carbon clusters of C<sub>20+2n</sub> type. Molecule C<sub>60</sub> is the most important representative of fullerenes, the whole family of carbon structures organized into nanotubes, onion-like carbon shells and capsules.

The discovery of molecule C<sub>60</sub> for the science is one of the most important, which is illustrated by the fact that for long the scientists were assured that the symmetry group with fivefold axis is of no importance for physics, and for science in general, since according to the crystallography laws (translation symmetry in face) the structure with fivefold axis cannot exist. The appearance of molecule C<sub>60</sub> caused what is in science called Copernicus turnover; science and technology on the basis of fivefold axis (crystallization around point) was born.

In 1978 during investigations of biomolecular information processes it was discovered that two structures, microtubes and clathrin, play an important role in the information processes of a cell. Later (1985) it was shown that clathrin possesses the same symmetry (the structure and electronic, vibrational and rotational processes) as the molecule C<sub>60</sub>. Besides, in 1991 it was shown that the family of clathrins and fullerenes is completely identical (they both form structures consisting of 12 pentagons and variable number of hexagons on the spherical surface), while microtubes are identical with fullerene nanotubes (hexagonal packing on the spherical surface). Molecule C<sub>60</sub> gives a form which is on the higher level of symmetry than other two forms of carbon (diamond and graphite), which crystallize within 32 crystallographic classes. For the crystallization around point the fivefold axis is necessary. This molecule possesses the fivefold axis (pentagons), threefold axis (hexagon), twofold axis (double bond) and center of symmetry. The symmetry of the molecule is icosahedral (I<sub>h</sub>) while the crystals are cubic (T<sub>h</sub>). Since it contains the fivefold axis its structural and energetic states (T<sub>1g</sub>, T<sub>2g</sub>, T<sub>1u</sub>, T<sub>2u</sub>) are determined by the golden ratio law.

## Icosahedral symmetries

Symbol	A set of generators	Order	Comments
I	$C_3, C_5$	60	Rotations of regular icosahedron or dodecahedron into itself; angle between $C_3$ and $C_5$ is 37,38.
$I_h$	$C_3, C_5, i$	120	All operations including reflection and inversion, that take a regular icosahedron or dodecahedron into itself.

120 operations: E, 12  $C_5$ , 12  $C_5^2$ , 15  $C_2$ ,  $i$ , 12  $S_{10}$ , 12  $S_{10}^3$ , 20  $S_6$ , 15  $\sigma$

$C_{60}$  molecule:

- 60 carbon atoms
- 12 pentagons
- 20 hexagons
- 30 double bonds

Angle between a double bond and adjacent pentagonal face:

$$\psi = \cos^{-1}\left(\frac{1}{2}\cos\frac{3\pi}{5}\right)$$

Angle between two adjacent hexagonal faces:

$$\phi = \cos^{-1}\left[\frac{8}{3}\left(\sin\frac{3\pi}{10}\right)^2 - 1\right]$$

Angle between adjacent hexagonal and pentagonal faces:

$$\theta = \frac{1}{2}(\pi - \phi) - \psi$$

- [1] Koruga, D., Hameroff, S., Withers, J., Loutfy, R., Sundareshan, M., Fullerene  $C_{60}$ : History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993.

## ФУЛЕРЕНИ - ОСНОВНЕ ФИЗИЧКО-ХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ

**Ђ. Коруга<sup>a</sup> и М. Војиновић-Милорадов<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Центар за молекуларне машине, Машински факултет у Београду,  
27. марта 80, 11000 Београд, Југославија

<sup>b</sup> Природно-математички факултет, Институт за хемију, Трг Доситеја  
Обрадовића 3, 21000 Нови Сад, Југославија

Молекул фулерена  $C_{60}$  је трећа алотропска модификација угљеника, откријена 1985. године. Фулеренима се назива читава класа затворених сферичних угљеникових структура типа  $C_{20+2n}$ . Молекул  $C_{60}$  је најизразитији представник фулерена, читаве фамилије угљеникових структура, које могу бити организоване у виду наноцеви, љуски угљеника или капсула.

За науку, откриће молекула  $C_{60}$  сврстава се у ред најзначајнијих, а илустровано је чињеницом да су научници били на становишту да симетријска група са осом петог реда нема значаја за физику, па и за науку шире, јер по законима кристалографије (транслационе симетрије у равни) структура са осом петог реда не може да постоји. Међутим, појавом молекула  $C_{60}$  додатило се нешто што је у науци познато као коперникански обрт; наука и технологија на бази осе петог реда (кристализација око тачке) је рођена.

Још 1978. године у току истраживања биомолекуларних информационих процеса пронађено је да две структуре, микротубуле и клатрин имају веома важну улогу у информационим процесима ћелије. Касније се показало (1985.) да клатрин има исту симетрију (уређеност структуре и законитост електронских, вибрационих и ротационих процеса) као и молекул  $C_{60}$ . Поред тога 1991. године показано је да је фамилија клатрина и фулерена потпуно подударна (обе класе молекула праве мрежу од 12 пентагона и различитог броја хексагона по површини сфере), док су микротубуле подударне са фулеренским наноцевима (хексагонално паковање по површини цилиндра). Молекул  $C_{60}$  гради форму која је на вишем нивоу уређености од друге две форме угљеника (дијамант и графит), које кристалишу у оквиру 32 кристалографске класе. За кристализацију око тачке мора се формирати оса петог реда. Овај молекул поседује осу петог реда, која се односи на пентагоне, осу трећег реда (хексагон) и осу другог реда (двостврука веза), као и центар симетрије. Симетрија молекула је икосаедарска ( $I_h$ ), док су кристали кубични ( $T_h$ ). Због осе петог реда, његова структурна и енергетска стања ( $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$ ) одређена су законима златног пресека. Ово је веома важно јер је по први пут у историји људског рода створена материјална супстанца са енергетским својствима која поседује закон златног пресека.

Икосаедарска симетрија:

Симбол	Скуп ротационих трансформација	Ред	Коментар
I	$C_3, C_5$	60	Одговарајућа ротација правилног икосаедра или додекаедра око своје осе.
$I_h$	$C_3, C_5, i$	120	Све операције укључујући рефлексију и инверзију

120 операција: E, 12  $C_5$ , 12  $C_5^2$ , 15  $C_2$ ,  $i$ , 12  $S_{10}$ , 12  $S_{10}^3$ , 20  $S_6$ , 15  $\sigma$

$C_{60}$  молекул: 60 угљеникових атома,  
12 пентагона,  
20 хексагона,  
30 двоструких веза

Угао између двоструке везе и њене суседне пентагоналне пљосни:

$$\psi = \cos^{-1}\left(\frac{1}{2}\cos\frac{3\pi}{5}\right)$$

Угао између две суседне хексагоналне пљосни:

$$\phi = \cos^{-1}\left[\frac{8}{3}\left(\sin\frac{3\pi}{10}\right)^2 - 1\right]$$

Угао између суседних хексагоналних и пентагоналних пљосни:

$$\theta = \frac{1}{2}(\pi - \phi) - \psi$$

- [1] Koruga, Đ., Hameroff, S., Withers, J., Loutfy, R., Sundareshan, M., Fullerene  $C_{60}$ : History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1993.



**ORAL PRESENTATIONS**

**САОПШТЕЊА**

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE 2-METHOXYESTRA- -2,5(10)-DIENE-1,4,17-TRIONE

**B.Ribar <sup>a</sup>, A.Kapor <sup>a</sup>, D.Milić <sup>b</sup>, B.Šolaja <sup>b</sup> and M.Gašić <sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Physics, Faculty of Sciences, Trg D.Obradovića 4, 21000 Novi Sad

<sup>b</sup> Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 16, P.O.Box 158, 11000 Belgrade

Within the systematic analysis of steroid natural product - like compounds containing 1,4-quinone moiety, we have analyzed the process of the synthesis of steroidal ring A p-quinones in order to expand our knowledge of the structure - activity relationships. Biochemical analyses have shown that steroidal quinone exhibits much more pronounced cytotoxicity in the lethality assay than the corresponding natural product *avarone* [1] and that it is the most toxic unsubstituted derivative in this series. In this work we present the structure of 2-methoxy derivative whose yellow needle – shaped crystals were obtained from MeOH solution.

Data from single crystal samples of the dimensions 0.8 x 0.2 x 0.1 mm were collected on the RIGAKU AFC6 diffractometer with graphite monochromator, using CuK $\alpha$  radiation. 1894 independent reflections were recorded. The crystal belongs to the orthorombic system with unit cell parameters  $a=8.483(2)$ ,  $b=29.053(3)$ ,  $c=6.675(3)$  Å, space group  $P2_12_12_1$ . The structure was solved by the direct method (SHELXS86) and refined (SHELXL93) anisotropically up to final  $R$ -factor 0.0627 for 1890 reflections and 210 parameters ( $S=0.959$ ). The positions of hydrogen atoms were generated from the assumed geometry, verified in the difference Fourier map and refined isotropically with common displacement parameter  $U=0.062(9)$  Å<sup>2</sup>. For methyl hydrogens the common isotropic displacement parameters was calculated with the final value of  $U=0.085(19)$  Å<sup>2</sup>. The maximum and minimum of the electron density in the  $\Delta\rho$  map is 0.399 and  $-0.504$  eÅ<sup>-3</sup>, respectively.

The analysis of the geometry indicates good agreement with the theoretical values of the chemical bond lengths in the similar compounds. There exist three double C = O bonds (O2-C1=1.209(12) Å, O3-C4=1.237(11) Å, O4-C17=1.22(2) Å) and two C (sp<sup>2</sup>) – C (sp<sup>2</sup>) double bonds (C2-C3=1.330(14) Å, C5-C10=1.350(13) Å). The conformation of the A ring is *screw-boat* <sup>1</sup>S<sub>6</sub>, B ring is *half-chair* <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, C ring is ideal *chair* <sup>4</sup>C<sub>1</sub>, while D ring is in the usual *half-chair* conformation.

[1] Šolaja, B.A., Milić, D.R., Gašić, M.J., *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996), p. 3765-3768

## КРИСТАЛНА СТРУКТУРА 2-МЕТОКСИЕСТРА- -2,5(10)-ДИЕНА-1,4,17-ТРИОНА

Б.Рибар <sup>a</sup>, А.Капор <sup>a</sup>, Д.Милић <sup>b</sup>, Б.Шолаја <sup>b</sup> и М.Гачић <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт за физику, Природно-математички факултет, Трг Д.Обрадовића 4,  
21000 Нови Сад

<sup>b</sup>Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 16, п.п. 158,  
11001 Београд

У оквиру систематске анализе стероидних једињења која су слична природним продуктима са 1,4-хинонском групом, анализиран је процес синтезе стероидалног А прстена *p*-хинона у циљу даље анализе релације структуре-активност. Биохемијске анализе су показале да стероидални хинон показује много израженију цитотоксичност у тесту леталности, него одговарајући природни продукт *аварон* [1] и да је у тој серији најтоксичнији несубституисани дериват. У овом раду је решена структура 2-метокси деривата чији су жути игличasti кристали добијени из раствора MeOH.

Монокристални узорак димензије 0,8 x 0,2 x 0,1 mm снимљен је на дифрактометру RIGAKU AFC6 са графитним монохроматором, коришћењем CuKα радијације. Сакупљене су 1894 независне рефлексије. Кристал припада орторомбичном систему са параметрима елементарне ћелије  $a=8,483(2)$ ,  $b=29,053(3)$ ,  $c=6,675(3)$  Å, просторне групе  $P2_12_12_1$ . Структура је решена директном методом (SHELXS86) и утачњена (SHELXL93) анизотропно до коначног *R*-фактора 0,0627 за 1890 рефлексија и 210 параметара (*S*=0,959). Положаји водоничних атома су генери сани из постојеће геометрије, проверени у диферентној Фурије мапи и утачњени изотропно са заједничким параметром неодређености положаја  $U = 0,062(9)$  Å<sup>2</sup>. Издвојен је заједнички изотропни фактор метилних водоника, чија је крајња вредност  $U = 0,085(19)$  Å<sup>2</sup>. Максимум и минимум електронске густине у Δρ мапи је 0,399 и -0,504 e Å<sup>-3</sup>.

Анализом геометрије уочено је добро слагање са теоријским дужинама хемијских веза у сличним једињењима. Постоје три двоструке C = O везе (O2-C1=1,209(12) Å, O3-C4 = 1,237(11) Å, O4-C17=1,22(2) Å) и две C(sp<sup>2</sup>) - C(sp<sup>2</sup>) двоструке везе (C2-C3 = 1,330(14) Å, C5-C10=1,350(13) Å). Конформација прстена А је *уврнута-реветаста* <sup>1</sup>S<sub>6</sub>, прстена Б је *полу-столичаста* <sup>3</sup>H<sub>4</sub>, прстена Ц идејно *столичаста* <sup>4</sup>C<sub>1</sub>, док је Д прстен у уобичајеној *полу-столичастој* конформацији.

[1] Шолаја, Б.А., Милић, Д.Р., Гашић, М.Ј., *Tetrahedron Lett.*, 37 (1996), p. 3765-3768

## STRUCTURE OF 17-METHYL-16-NITRILE-16,17-SECO-4-ANDROSTENE-3,17-DIONE

**D. Lazar, S. Stanković, P. Radivojević, K. Penov-Gaši, O. Árcson**

*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*

The investigations on structure-activity relationships of potential anti-estrogens and anti-androgens were continued by the synthesis and structure determination of 17-methyl-16-nitrile-16,17-seco-4-androstene-3,17-dione. The compound was synthesized from  $3\beta$ -hydroxi-16-oximino-5-androstene-17-one in several steps.

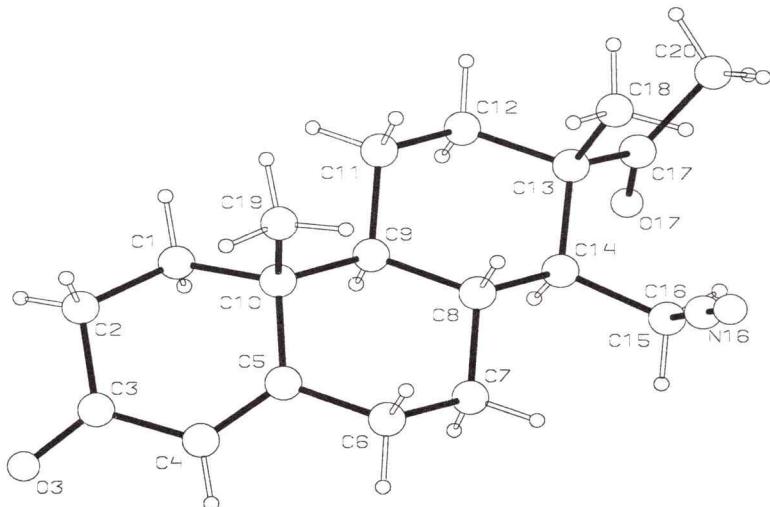
The structure was solved by the direct method using SHELX76 [1] and refined by the SHELXL93 [2]. Crystal data: orthorhombic system,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8.929(2)$ ,  $b = 10.022(3)$ ,  $c = 19.651(9)$  Å,  $Z = 4$ ,  $R = 0.044$ .

The energy minimum conformation was determined by the molecular-mechanics calculations.

Preliminary investigations showed that the compound represents potential androgen biosynthesis inhibitor.

[1] Sheldrick, G. M., *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, England (1976)

[2] Sheldrick, G. M., *SHELXL93, Program for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Germany (1993)



## СТРУКТУРА 17-МЕТИЛ-16-НИТРИЛ-16,17-СЕКО-4-АНДРОСТЕН-3,17-ДИОНА

Д. Лазар, С. Станковић, П. Радивојевић, К. Пенов-Гаши,  
O. Arcson

Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја  
Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

Истраживања зависности структура-активност код потенцијалних антиестрогена и антиандрогена настављена су синтезом и одређивањем структуре 17-метил-16-нитрил-16,17-секо-4-андростен-3,17-диона. Једињење је синтетизовано из  $3\beta$ -хидрокси-16-оксимино-5-андростен-17-она у неколико корака.

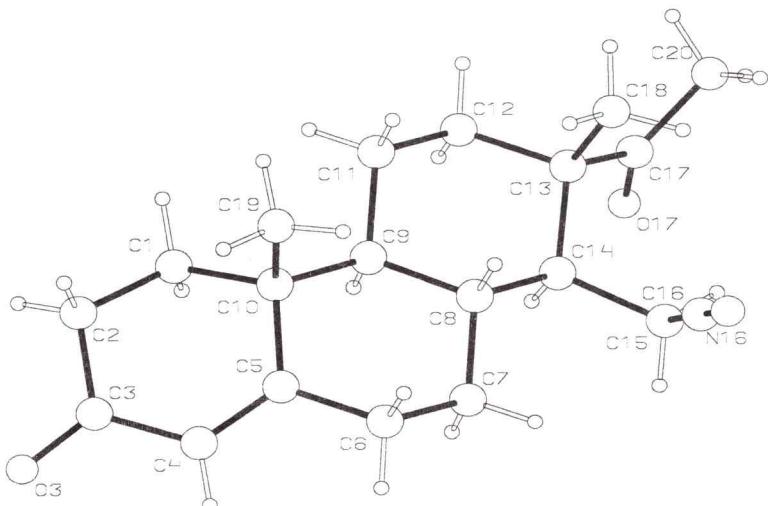
Структура је решена директном методом помоћу SHELX76 [1] и утачњена помоћу SHELXL93 [2]. Кристалографски подаци: орторомбични систем,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8,929(2)$ ,  $b = 10,022(3)$ ,  $c = 19,651(9)$  Å,  $Z = 4$ ,  $R = 0,044$ .

Конформације са минимумом енергије одређене су помоћу молекуларно-механичских прорачуна.

Прелиминарна истраживања показала су да једињење представља потенцијални инхибитор биосинтезе андрогена.

[1] Sheldrick, G. M., *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, England (1976)

[2] Sheldrick, G. M., *SHELXL93, Program for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Germany (1993)



## STRUCTURE OF $3\beta$ -ACETOXY-17-KETO-METHYL-16-NITRILE-16,17-SECO-5-ANDROSTENE

**D. Lazar, S. Stanković, P. Radivojević, K. Penov-Gašić, E. Djurendić**

*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad*

$3\beta$ -acetoxy-17-keto-methyl-16-nitrile-16,17-seco-5-androstene was obtained in three steps from dehydroepiandrosteroneacetate, whose absolute configuration has been known for a long time.

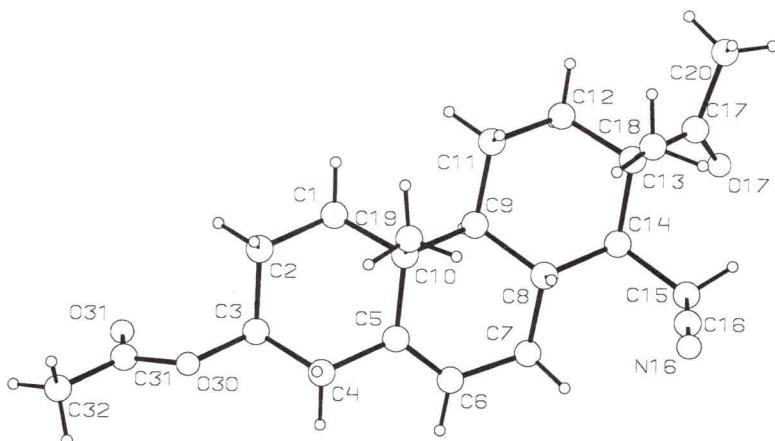
The structure was solved by the direct method using SHELX76 [1] and refined by SHELXL93 [2]. Crystal data: orthorhombic system,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 5.946(2)$ ,  $b = 16.120(2)$ ,  $c = 20.746(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $R = 0.047$ .

Molecular mechanics calculations were performed to determine the energy minimum conformation.

Preliminary investigations showed that the compound represents potential androgen biosynthesis inhibitor.

[1] Sheldrick, G. M., *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, England (1976)

[2] Sheldrick, G. M., *SHELXL93, Program for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Germany (1993)



## СТРУКТУРА 3 $\beta$ -АЦЕТОКСИ-17-КЕТО-МЕТИЛ-16-НИТРИЛ-16,17-СЕКО-5-АНДРОСТЕН

Д. Лазар, С. Станковић, П. Радивојевић, К. Пенов-Гаши,  
Е. Ђурендић

Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја  
Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

Једињење 3 $\beta$ -ацетокси-17-кето-метил-16-нитрил-16,17-секо-5-андростен је добијено у три корака из дехидроепиандростеронацетата, чија је апсолутна конфигурација већ одавно позната.

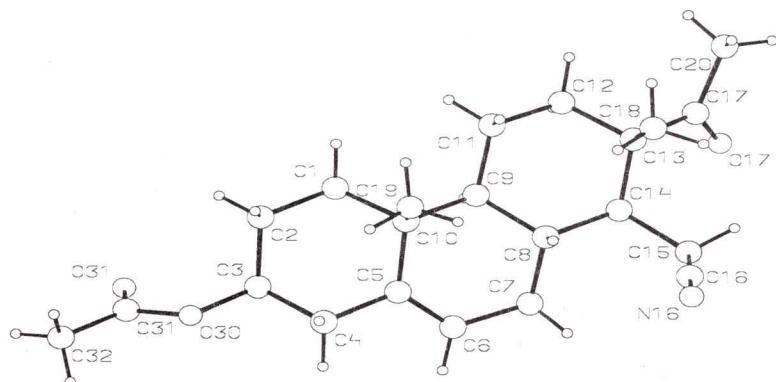
Структура је решена директном методом помоћу SHELX76 [1] и утачњена помоћу SHELXL93 [2]. Кристалографски подаци: орторомбични систем,  $P2_12_12_1$ ,  $a = 5,946(2)$ ,  $b = 16,120(2)$ ,  $c = 20,746(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $R = 0,047$ .

Молекуларно-механички прорачуни су изведени да би се одредиле конформације са минимумом енергије.

Прелиминарна истраживања су показала да једињење представља потенцијални инхибитор биосинтезе андрогена.

[1] Sheldrick, G. M., *SHELX76, Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge, England (1976).

[2] Sheldrick, G. M., *SHELXL93, Program for Crystal Structure Refinement*. University of Göttingen, Germany (1993).



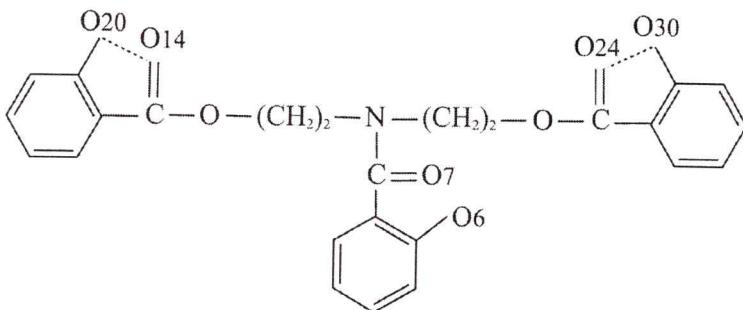
# STRUCTURAL, SPECTRAL AND ENERGETICAL INVESTIGATIONS OF 2,2'-BIS(SALICYLOYLOXY)-N- -SALICYLOYL-DIETHYLAMINE

**S. Stanković<sup>a</sup>, D. Lazar<sup>a</sup>, A. Kálmán<sup>b</sup>, Gy. Argay<sup>b</sup>, E. Đurendić<sup>a</sup>,  
K. Penov Gaši<sup>a</sup>, I. Gut<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad,  
Yugoslavia

<sup>b</sup> Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Hungary

The title compound has been obtained by transesterification of methyl-salicylate and ethanoldiamine in the basic catalysed conditions at 150 °C during 2.5 hours. On the basis of the preliminar investigations it seems that 2,2'-bis(salicyloyloxy)-N-salicyloyl-diethylamine could be used in the Fe<sup>3+</sup>-ion formation.



The compound has been subjected to X-ray structural analysis. Crystal data: C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>, monoclinic, P2<sub>1</sub>/a, MoKα, *a* = 10.803(3), *b* = 14.026(3), *c* = 15.966(2) Å, β = 105.52(1)°, final *R* = 0.047. Hydrogen bonds found in the crystal:

D - H ... A	H ... A (Å)	D ... A (Å)	DHA (°)
O6 - H6 ... O7 (0.5+x,0.5-y,z)	1.852(3)	2.672(3)	178.8(9)
O20-H20...O14 (intramolec.)	1.879(2)	2.600(3)	146.0(2)
O30-H30...O24 (intramolec.)	1.893(3)	2.581(5)	141.1(3)

Molecular mechanics calculations were performed to determine minimum energy conformation. Electron spectra of the compound in solid state and frozen solution was also performed and analysed.

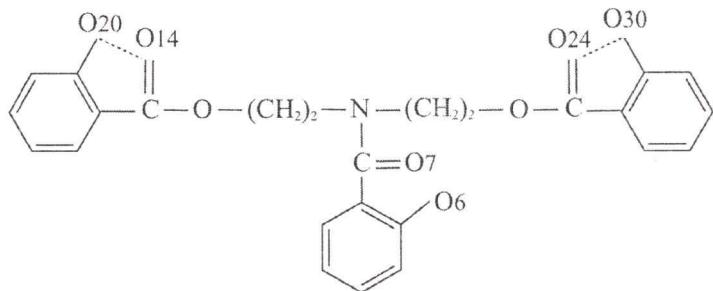
# СТРУКТУРНА, СПЕКТРАЛНА И ЕНЕРГЕТСКА ИСПИТИВАЊА 2,2'-БИС(САЛИЦИЛОИЛОКСИ)-N-САЛИЦИЛОИЛ-ДИЕТИЛАМИНА

**С. Станковић<sup>a</sup>, Д. Лазар<sup>a</sup>, А. Kalmán<sup>b</sup>, Gy. Argay<sup>b</sup>,  
Е. Ђурендић<sup>a</sup>, К. Пенов Гаши<sup>a</sup>, И. Гут<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја Обрадовића 4, 21000 Нови Сад, Југославија

<sup>b</sup> Централни истраживачки институт за хемију, Мађарска академија наука,  
Мађарска

Реакцијом трансестерификације метил-салацилата и етанолдиамина при базно-катализованим условима у присуству одговарајућег натријум-алкооксида на 150<sup>0</sup>C у току 2,5 часа добијено је једињење 2,2'-бис(салацилоилокси)-N-салацилоил-диетиламина. Једињење показује особину комплексирања са Fe<sup>3+</sup>-јоном.



Једињење је подвргнуто рендгеноструктурној анализи. Кристалографски подаци: C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>8</sub>, моноклински систем, P2<sub>1</sub>/a, MoKα, *a* = 10,803(2), *b* = 14,026(3), *c* = 15,966(2) Å, β = 105,52(1)<sup>0</sup>, коначна вредност *R* = 0,047. Водоничне везе нађене у кристалу:

D - H ... A	H ... A (Å)	D ... A (Å)	DHA (°)
O6 - H6 ... O7 (0,5+x;0,5-y;z)	1,852(3)	2,672(3)	178,8(9)
O20-H20...O14 (интрамолек.)	1,879(2)	2,600(3)	146,0(2)
O30-H30...O24 (интрамолек.)	1,893(3)	2,581(5)	141,1(3)

На податке добијене рендгеноструктурном анализом примењени су молекуларно-механички прорачуни у циљу добијања конформације једињења при енергетском минимуму. Такође су снимљени и анализирани електронски спектри једињења у чврстом стању и замрзнутом раствору.

**COMPARISON OF THREE DATA SETS OF  
[BENZOYLACETONE S-METHYLISO-  
THIOSEMICARBAZONATO(2-)]-  
-PYRIDINENICKEL(II) AND STRUCTURE OF THIS  
COMPLEX**

**G. A. Bogdanović <sup>a,b</sup>, A. Spasojević-de Biré <sup>b</sup>, V. Češljević <sup>c</sup>,  
V. M. Leovac <sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Lab.020/2, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

<sup>b</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS,  
Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>c</sup> Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad

The title compound, [Ni(L)Py] (L is the dianion benzoylacetone S-methylisothiosemicarbazone,  $C_{17}H_{18}N_4OS$ ) was prepared by reaction between warm ethanolic solution  $[Ni(HL)NH_3]I$  (HL is the monoanion benzoylacetone S-methylisothio-semicarbazone) and pyridine. The nickel atom has a square-planar coordination.

Dark red crystals of the complex crystallize in the monoclinic system, space group  $P2_1/c$ . Structure was solved by program SHELXS86. Parameters were refined using program SHELXL93 for 217 parameters. H atoms were placed at calculated positions. We have measured three data sets on Enraf-Nonius CAD4 diffractometer using different single crystals and different experimental conditions:

1. 5630 independent reflections, 2811 observed for  $F \geq 4\sigma(F)$ , resolution  $\geq 0.59 \text{ \AA}$ , maximum time limit for a final scan=120 s,  $R1=0.054$

2. 4140 independent reflections, 2402 observed for  $F \geq 4\sigma(F)$ , resolution  $\geq 0.74 \text{ \AA}$ , maximum time limit for a final scan=90 s,  $R1=0.045$

3. 5011 independent reflections, 2982 observed for  $F \geq 4\sigma(F)$ , resolution  $\geq 0.70 \text{ \AA}$ , maximum time limit for a final scan=70 s,  $R1=0.041$

Other crystal data for [Ni(L)Py] complex are:  $NiC_{17}H_{18}N_4OS$ ,  $M=385.12$ ,  $D_c=1.484 \text{ g/cm}^3$ ,  $F(000)=800$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=1.258 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\omega/2\theta$  scan.

On the example of the [Ni(L)Py] complex will be discussed the differences of the final results of x-ray structure analysis for mentioned three data sets. The influence of the choice of crystals and parameters for the data collection on the quality of the final parameters of the structure (such as interatomic distances and angles) will be also discussed.

# ПОРЕЂЕЊЕ ТРИ ГРУПЕ ПОДАТАКА [S-МЕТИЛ-ИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОНБЕНЗОИЛ-АЦЕТОНАТО (2-)]-ПИРИДИННИКЛА(II) И СТРУКТУРА ОВОГ КОМПЛЕКСА

Г. А. Богдановић<sup>a,б</sup>, А. Spasojević-de Biré<sup>б</sup>, В. Чешљевић<sup>в</sup>,  
В. М. Леовац<sup>в</sup>

<sup>a</sup> Институт за нуклеарне науке "Винча", Лаб. 020/2, п. п. 522, 11001 Београд

<sup>б</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS,

Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>в</sup> Институт за хемију, ПМФ, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад

Наведени комплекс,  $[Ni(L)Py]$  (L је дианјон S-метилизотиосемикарбазон бензоилацетона,  $C_{17}H_{18}N_4OS$ ) је добијен реакцијом топлог етанолног раствора  $[Ni(HL)NH_3]I$  (HL је моноајон S-метилизотиосемикарбазон бензоилацетона) и пиридина. Атом никла има квадратно-планарну координацију.

Тамно црвени кристали комплекса кристалишу у моноклиничном систему у просторној групи  $P2_1/c$ . Структура је решена програмом SHELXS86 а 217 параметара је утачњено коришћењем програма SHELXL93. Атоми H су постављени на израчунатим положајима.

Ми смо измерили три групе података на Enraf-Nonius CAD4 дифрактометру користећи различите монокристале и различите експерименталне услове:

1. 5630 независних рефлексија од којих 2811 опажених за  $F \geq 4\sigma(F)$ , резолуција  $\geq 0,59$ , максимално време за финално скенирање=120 s,  $R1=0,054$
2. 4140 независних рефлексија од којих 2402 опажених за  $F \geq 4\sigma(F)$ , резолуција  $\geq 0,74$ , максимално време за финално скенирање=90 s,  $R1=0,045$
3. 5011 независних рефлексија од којих 2982 опажених за  $F \geq 4\sigma(F)$ , резолуција  $\geq 0,70$ , максимално време за финално скенирање=70 s,  $R1=0,041$

Остали кристалографски подаци за  $[Ni(L)Py]$  су:  $NiC_{17}H_{18}N_4OS$ ,  $M_r=385,12$ ,  $D_c=1,484$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000)=800$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=1,258$  mm<sup>-1</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073$  Å,  $\omega/2\theta$  скенирање.

На примеру комплекса  $[Ni(L)Py]$  биће дискутоване разлике финалних резултата рендген-структурне анализе за поменуте три групе података. Такође, биће дискутован утицај избора кристала и експерименталних услова на квалитет параметара структуре (као што су дужине веза и углови веза).

# CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF FIVE-COORDINATED COPPER(II) COMPLEX WITH 2,6-BIS[1-(METHOXCARBO-NYL)METHYLHYDRAZONO]ETHYL]PYRIDINE

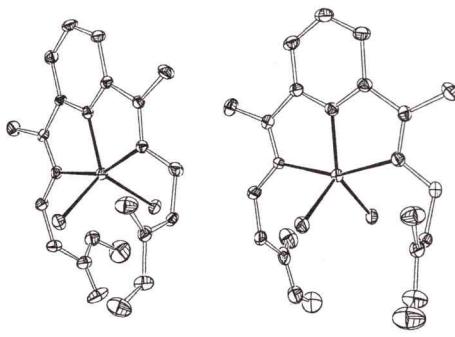
**K. Andelković<sup>a</sup>, D. Poleti<sup>b</sup>, S.R. Niketić<sup>a</sup>, R. Tellgren<sup>c</sup>, D. Sladić<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, POB 158, 11001 Belgrade, Yugoslavia

<sup>b</sup> Faculty of Technology and Metallurgy, POB 494, 11001 Belgrade, Yugoslavia

<sup>c</sup> Inorganic Chemistry, Ångström Laboratory, Uppsala University, POB 538, S-751 21 Uppsala, Sweden

The complex di-{dichloro(2,6-bis[1-(methoxycarbonylmethylhydrazono)ethyl]pyridine)-copper(II)} monohydrate,  $[\text{CuCl}_2\text{L}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , was obtained by a template synthesis from copper(II) chloride, 2,6-diacylpyridine and ethylhydrazinoacetate in a molar ratio of 1:1:2 in methanol. The structure analysis of  $[\text{CuCl}_2\text{L}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  has shown that Cu(II) is in a trigonal bipyramidal environment. The ligand L is coordinated as a tridentate through pyridine and two hydrazono nitrogen ligator atoms occupying an equatorial and two apical positions. Other two equatorial positions are occupied by chloride ions.



©

Crystal data:  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_9$ ,  $M_r = 957.64$ , monoclinic, space group  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 10.906(5)$ ,  $b = 18.199(6)$ ,  $c = 16.641(6)$  Å,  $\beta = 107.18(3)$  °,  $V = 4024(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_x = 1.581$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 293(2)$  K,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0.71069$  Å,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.385$  mm<sup>-1</sup>,  $N_o = 4242$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R = 0.066$ ,  $R_w = 0.140$ ,  $S = 0.951$ .

# КРИСТАЛНА И МОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА БАКАР(II) КОМПЛЕКСА СА 2,6-БИС[1-(МЕТОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛХИДРАЗОНО) ЕТИЛ]- ПИРИДИНОМ КООРДИНАЦИОНОГ БРОЈА 5

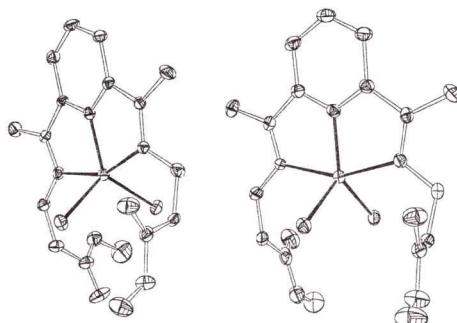
**К. Анђелковић<sup>a</sup>, Д. Полети<sup>б</sup>, С.Р. Никетић<sup>a</sup>, R. Tellgren<sup>b</sup>,**  
**Д. Сладић<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Хемијски факултет, п. пр. 158, 11001 Београд

<sup>б</sup> Технолошко-металуршки факултет, п. пр. 494, 11001 Београд

<sup>b</sup> Inorganic Chemistry, Ångström Laboratory, Uppsala University, POB 538,  
S-751 21 Uppsala, Sweden

Темплатном синтезом из бакар(II)-хлорида, 2,6-диацетилпиридина и этилхидразиноацетата (у молском односу 1:1:2, у метанолу) добијен је комплекс ди-дихлоро{2,6-бис[1-метоксикарбонилметилхидразоно]етил}пиридинобакар(II)-монохидрат,  $[\text{CuCl}_2\text{L}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Рендгенска структурна анализа комплекса  $[\text{CuCl}_2\text{L}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  показала је да се Cu(II) налази у тригонално-бипирамидалном окружењу, да је лиганд координиран као тридентат преко пиридинског и два хидразонска азота, који заузимају екваторијални и два апикална положаја. Два преостала екваторијална места заузимају хлорид-јони.



©

Кристалографски подаци:  $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_9$ ,  $M_r = 957,64$ , моноклиничан, просторна група  $P2_1/c$  (бр. 14),  $a=10,906(5)$ ,  $b=18,199(6)$ ,  $c=16,641(6)$  Å,  $\beta = 107,18(3)$ °,  $V=4024(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $d_x = 1,581$  g cm<sup>-3</sup>,  $T = 293(2)$  K,  $\lambda(\text{Mo K}\alpha) = 0,71069$  Å,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1,385$  mm<sup>-1</sup>,  $N_o = 4242$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R = 0,066$ ,  $R_w = 0,140$ ,  $S = 0,951$ .

# GEOMETRY ANALYSIS OF THE SINGLE CRYSTAL STRUCTURE OF SOLID SOLUTIONS $(Al_{1-x}Cr_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

**A. Kapor**<sup>a</sup>, **S. Rakić**<sup>a</sup>, **M. Vučinić**<sup>a</sup> and **N. Furmanova**<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 4,  
21 000 Novi Sad*

<sup>b</sup>*Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Within the framework of the systematic analysis of the series of solid solutions of the type  $(Al_{1-x}Cr_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ , the single crystal structure of the samples obtained from the aqueous solutions of initial components Al and Cr nitrate nonahydrate [1,2] formed in the mass ratio 75:25 and 50:50 was refined. X-ray diffraction method on the crystal powder was previously used to prove that the compounds are isostructural. During the structure refinement based on the reflections collected by the diffractometer CAD - 4F, using the programme SHELXL - 93, the initial input were the known parameters for non-hydrogen atoms for  $[Al(H_2O)_6](NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ . The positions of hydrogen atoms were found in the difference Fourier map and refined isotropically. Essentially the variable parameter was the occupancy factor of the heavy ions in the special positions  $K_1(0,0,0)$  and  $K_2(1/2,0,1/2)$  which was refined starting from the value 0.75 (Al) and 0.25 (Cr) for the compound I and 0.50 (Al) and 0.50 (Cr) for the compound II, respectively. The final values of the R-factor were 0.038 for 3245 reflections (I) and 0.046 for 3098 reflections (II).

The structure of the studied compounds was used for the analysis of their geometry. The distribution of  $Cr^{3+}$  ions at the crystallographic site  $K_1$  is 0.112(2) I, 0.126(3) II and at the site  $K_2$  is 0.233(2) I, 0.270(3) II, indicating to the preferential occupation of the position  $K_2$  by the Cr ions of larger radius. This could be explained by the existence of the larger octahedral hole in the initial compound Al nitrate nonahydrate at the position  $K_2$ . Analysing the lengths of chemical bonds between the central ion and the O-atom from the water molecule in the octahedral environment, one notices the linear increase depending on the value of the occupational factor. There are no substantial changes of the values of valence angles in the octahedron.

The existence of the hydrogen bond network of the type O-H...O was also noticed. There appear four kinds of these hydrogen bonds:  $O_W\cdots H\cdots O_W$ ,  $O_W\cdots H\cdots O_N$ ,  $O_M\cdots H\cdots O_W$ ,  $O_M\cdots H\cdots O_N$  where  $O_W$  is the oxygen from the crystalline water,  $O_M$  - the oxygen from the octahedral environment of the metallic ion,  $O_N$  - the oxygen from the nitrate group. Largest changes were detected in the hydrogen bonds along crystallographic a-axis which can be explained by the largest expansion of the crystal lattice in that direction with the increase of concentration of  $Cr^{3+}$  ions.

[1] Lazar D., Ribar B., Prelesnik B., *Acta Cryst.*, C47 (1991), p. 2282-2285

[2] Lazar D., Ribar B., Divjaković V., Meszaros Cs., *Acta Cryst.*, C47 (1991), p.1060-1062

# АНАЛИЗА ГЕОМЕТРИЈЕ СТРУКТУРЕ ЧВРСТИХ РАСТВОРА $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

А. Капор<sup>a</sup>, С. Ракић<sup>a</sup>, М. Вучинић<sup>a</sup> и Н. Фурманова<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт за физику, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Д. Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

<sup>b</sup>Институт за кристалографију руске академије наука, Москва, Русија

У оквиру систематске анализе серије чврстих растворова типа  $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  утачњена је кристална структура монокристалних узорака добијених из водених раствора полазних компоненти Al и Cr нитрата нохаидрата [1,2] формираних у масеном односу 75:25 и 50:50. Претходно је утврђено, методом праха, да се ради о изоструктурним једињењима. Приликом утачњавања структуре на основу рефлексија снимљених дифрактометром CAD-4F, а коришћењем програма SHELXL-93 кренуло се од познатих координата за неводоничне атоме  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  као полазних. Из диферентне Фуријеове мапе нађени су положаји водониковых атома који су утачњени изотропно. Једини битно променљиви параметар је био окупациони фактор тешког атома у специјалним положајима  $K_1(0,0,0)$  и  $K_2(1/2,0,1/2)$  који је утачњаван полазећи од вредности 0,75 (Al), 0,25 (Cr) за једињење I, и 0,50 (Al), 0,50 (Cr) за једињење II. Коначне вредности  $R$ -фактора су биле 0,038 (I) односно 0,046 (II) за 3245 (I) и 3098 (II) рефлексија.

На основу структуре испитаних једињења извршили смо анализу геометрије. Дистрибуција јона  $\text{Cr}^{3+}$  на кристалографском месту  $K_1$  је 0,112(2) I, 0,126(3) II, а на месту  $K_2$  је 0,233(2) I, 0,270(3) II, указује на преферентну окупацију положаја  $K_2$  јонима  $\text{Cr}^{3+}$  који су већег радијуса. Ова чињеница се може објаснити постојањем веће октаедарске шупљине у полазном једињењу Ал нитрата нохаидрата на положају  $K_2$ . Упоређивањем дужине хемијских веза између централног јона и кисеоника из молекула воде у октаедарском окружењу уочава се линеарно повећање у зависности од величине окупационог фактора. Нема значајних промена у вредностима валентних углова у октаедру. Уочена је и мрежа водоничних веза типа  $\text{O}-\text{H}...\text{O}$ . Постоји четири врсте ових водоничних веза:  $\text{O}_W-\text{H}...\text{O}_W$ ,  $\text{O}_W-\text{H}...\text{O}_N$ ,  $\text{O}_M-\text{H}...\text{O}_W$ ,  $\text{O}_M-\text{H}...\text{O}_N$ , где је  $\text{O}_W$  кисеоник из кристалне воде,  $\text{O}_M$  кисеоник из октаедарског окружења металног јона,  $\text{O}_N$  кисеоник из нитратне групе. Највеће промене трпе водоничне везе које леже у правцу а-кристалографске осе што се може објаснити највећим ширењем кристалне решетке у том правцу услед повећања концентрације јона  $\text{Cr}^{3+}$ .

[1] Lazar D., Ribar B., Prelesnik B., *Acta Cryst.*, C47 (1991), p. 2282-2285

[2] Lazar D., Ribar B., Divjaković V., Meszaros Cs., *Acta Cryst.*, C47 (1991), p. 1060-1062

**ANALYSIS OF CCD DATA FOR [4-(o-DIPHENYL-PHOSPHINE- $\alpha$ -ETHOXY-BENZYL)-3-METHYL-1-SALICYLIDENE-ISOTHOSEMICARBAZIDO]NICKEL(II)**

**G. A. Bogdanović**<sup>a,b</sup>, **A. Spasojević-de Biré**<sup>b</sup>, **C. Fluteaux**<sup>c</sup>,  
**V. M. Leovac**<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Lab. 020/2, P. O. Box 522, 11001 Belgrade

<sup>b</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS,  
 Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Structures Electroniques et Modélisation,  
 Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>d</sup> Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad

The title compound, NiL (L is the dianion 4-(o-diphenylphosphine- $\alpha$ -ethoxy-benzyl)-3-methyl-1-salicylidene-isothiosemicarbazide, C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SP) was prepared by template reaction of salicylaldehyde S-methylisothiosemicarbazone with 2-(diphenylphosphino)-benzaldehyde.

We have used a Siemens CCD-based SMART diffractometer system equipped with a Mo-target sealed-tube X-ray source (operated at 2000 watts) to collect data set on a single-crystal specimen of NiL complex at room temperature. Detector was placed at a distance of 5 cm from the crystal. First part of 6400 frames of data was collected with 50 second exposure time (on 14° in 2θ swing angle) and 0.1° frame widths in ω. Second part of frames was collected with 160 second exposure time (on 28° in 2θ swing angle) and 0.1° frame widths in ω.

The frames were integrated with Siemens SAINT 3D software package. The integration of data using a centrosymmetric triclinic unit cell yielded a total of 13857 reflections, of which 8390 were independent and 7561 (90%) were greater than 4σ(F). The final cell constants for P1 unit cell of dimensions  $a=9.1720(2)$ ,  $b=12.2492(3)$ ,  $c=12.9400(3)$  Å,  $\alpha=90.7376(5)$ ,  $\beta=104.7757(4)$ ,  $\gamma=101.3404(6)$ °, were obtained from the refinement of full data set.

Parameters were refined using program SHELXL93 till the final result R1=0.048 for 7561 reflections and 343 parameters (R1=0.028 for 4900 reflections). These results and results of X-ray structure analysis will be compared with the previously reported analysis.

Other crystal data for NiL complex are: NiC<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SP,  $M_r=584.29$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073$  Å,  $D_c=1.411$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000)=608$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.872$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{rms}}=0.052$  e/Å<sup>3</sup>,  $\omega$  scan, resolution≥0.64 Å.

# АНАЛИЗА CCD ПОДАТАКА [4-(o- ДИФЕНИЛФОСФИНО- $\alpha$ -ЕТОКСИ-БЕНЗИЛ)- МЕТИЛ-1-САЛИЦИДЕН- ИЗОТИОСЕМИКАРБАЗИДОЈНИКАЛ(II)]

Г. А. Богдановић<sup>a,b</sup>, А. Spasojević-de Biré<sup>b</sup>, C. Fluteaux<sup>b</sup>,  
В. М. Леовац<sup>г</sup>

<sup>a</sup> Институт за нуклеарне науке "Винча", Лаб. 020/2, п. п. 522, 11001 Београд

<sup>b</sup> PCM, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>b</sup> SEM, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>г</sup> Институт за хемију, ПМФ, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад

Наведено једињење, NiL (L је дианјон 4-(o-дифенилфосфино- $\alpha$ -етокси-бензил)-3-метил-1-салицилиден-изотиосемикарбазида,  $C_{30}H_{28}N_3O_2SP$ ) добијено је темплатном реакцијом S-метилизотиосемикарбазона салицилалдехида са 2-(дифенил фосфино)бензалдехидом.

Коришћењем Siemens SMART дифрактометра са CCD детектором и молибденским извором рендгенског зрачења (на радном режиму од 2000 W), прикупили смо податке за монокристал NiL комплекса на собној температури. Детектор је био постављен на 5 см растојања од кристала. Први део од 6400 групе података ( $2\theta$  угао од  $14^\circ$ ) био је прикупљен са временом експозиције од 50 s и ширином од  $0,1^\circ$  између две групе података. Други део података ( $2\theta$  угао од  $14^\circ$ ) био је измерен са временом експозиције од 160 s и ширином од  $0,1^\circ$  између две групе података.

Подаци су обрађени на Siemens SAINT 3D програмском пакету. Интеграцијом података добијено је укупно 13857 рефлексија од којих 8390 независних односно 7561 (90%) рефлексија за које је  $F \geq 4\sigma(F)$ . Финалне димензије  $P-1$  јединичне ћелије одређене су утачњавањем свих података и оне су:  $a=9,1720(2)$ ,  $b=12,2492(3)$ ,  $c=12,9400(3)$  Å,  $\alpha=90,7376(5)$ ,  $\beta=104,7757(4)$ ,  $\gamma=101,3404(6)^\circ$ .

Параметри су утачњавани коришћењем програма SHELXL93 до коначног резултата  $R1=0,048$  за 7561 рефлексија и 343 параметара ( $R1=0,028$  за 4900 рефлексија). Ови резултати и резултати рендгено-структурне анализе ће бити упоређени са предходно већ објављеним резултатима. Остали кристалографски подаци за NiL комплекс су:  $NiC_{30}H_{28}N_3O_2SP$ ,  $M_r=584,29$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0,71073$  Å,  $D_c=1,411$  g/cm<sup>3</sup>,  $F(000)=608$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=0,872$  mm<sup>-1</sup>,  $\rho_{\text{rms}}=1,411$  e/Å<sup>3</sup>,  $\omega$  скенирање, резолуција  $\geq 0,64$  Å.

***Cis- AND trans-INFLUENCE IN PLATINUM(II)  
COMPLEXES. CRYSTAL STRUCTURES OF  
cis- AND trans-DICHLORO-BIS(1,4-  
-THIOXANE)PLATINUM(II)***

**Ž. Bugarčić<sup>a</sup>, K. Lövqvist<sup>b</sup> and A. Oskarsson<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> University of Kragujevac, Faculty of Science, Department of Chemistry, P. O. Box 60,  
34000 Kragujevac

<sup>b</sup> Inorganic Chemistry I, Chemical Center, University of Lund, P. O. Box 124, S-221 00  
Lund, Sweden

The bond distances to Pt in a square-planar complex [PtLXYZ] are mainly determined by intramolecular forces, i.e. the affinity of Pt to the donor atoms as well as the relative positions of the ligands in the complex (the *cis-trans* influence). This approximation has been used previously to discuss *cis-trans* influences in Pt(II) complexes [1,2]. In order to study the affinity of Pt to S in different types of ligands we have synthesized and determined the crystal structures of the analogous compounds of 1,4-thioxane. We have also compiled literature data of geometries for complex [PtS(thioether)XYZ] in order to analyze the *cis-* and *trans*-influence of different ligands on the Pt-S(thioether) distance.

The crystal structures of *cis*- and *trans*-[dichloro-bis(1,4-thioxane)platinum(II)] have been determined from X-ray intensity data collected at room temperature on a CAD 4 diffractometer with  $\lambda$  (Mo K $\alpha$ ) = 0.7107 Å. The *cis* compound crystallizes in the space group  $P2_1/n$  with  $Z = 4$ ,  $a = 10.614(2)$ ,  $b = 11.283(2)$ ,  $c = 11.015(2)$ ,  $\beta = 93.33(1)^\circ$  and  $V = 1316.9(2)$  Å<sup>3</sup>. The refinement converged to  $R = 0.057$ . The *trans* compound crystallizes in  $Pbca$  with  $Z = 4$ ,  $a = 7.959(5)$ ,  $b = 8.972(1)$ ,  $c = 18.590(6)$  Å,  $V = 1327.5(6)$  Å<sup>3</sup> and  $D_x = 2.37$  g cm<sup>-3</sup>. The refinement converged to  $R = 0.031$ . The coordination geometry is square-planar in both compounds. In the *cis* compound the Pt-Cl distances are in the range 2.321 - 2.327 Å and the Pt-S distances are both 2.273 Å. In the *trans* compounds the Pt-Cl and Pt-S distances are 2.300(2) and 2.298(2) Å, respectively. A literature survey of platinum thioether compounds gives the following *trans* influence series on the Pt-S(thioether) bond distances: Cl < S < C.

- [1] Norén, B., Oskarsson, A., Svensson, C., Elding, L. I., *Acta Crystallogr., B* 46 (1990), p. 748-750.
- [2] Bugarčić, Ž., Norén, B., Oskarsson, A., Stalhandske, C., Elding, L. I., *Acta Chem.Scand.* 45 (1991), p. 361-365

***Cis- И trans-УТИЦАЈ У КОМПЛЕКСИМА  
ПЛАТИНЕ(II). КРИСТАЛНА СТРУКТУРА cis- И  
trans-ДИХЛОРО-БИС(1,4-ТИОКСАН)ПЛАТИНА(II)***

**Ж. Бугарчић<sup>a</sup>, К. Lövqvist<sup>b</sup> и Å. Oskarsson<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Природно-математички факултет, Институт за хемијске науке, П. П. 60,  
34000 Крагујевац

<sup>b</sup> Неорганска хемија 1, Хемијски Центар, Универзитет у Лунду, П. П. 124,  
C-221 00 Лунд, Шведска

Дужина везе према Pt у квадратно-планарном комплексу [PtLXYZ] одређена је интрамолекулским силама и афинитетом Pt према донорном атому, а такође зависи и од положаја лиганада, LXYZ, у комплексу (*cis-trans* утицај). Ово је раније било узето за дискусију *cis-* и *trans*-утицаја у комплексима платине(II) [1,2]. У циљу изучавања афинитета Pt према S из различитих типова лиганада, синтетизовали смо и одредили кристалну структуру геометријских изомера *cis*- и *trans*-дихлоро-бис(1,4-тиоксан)платина(II) комплекса. При одређивању *cis*- и *trans*-утицаја различитих лиганада на дужину везе Pt-S(тиоетри), коришћени су и литературни подаци за комплексе типа [PtS(тиоетар)XYZ].

Структура кристала *cis*- и *trans*-дихлоро-бис(1,4-тиоксан)платина(II) одређена је дифракцијом рендгенских зрака  $\lambda$  (Mo K $\alpha$ ) = 0,7107 Å на собној температури помоћу CAD-4 дифрактометра. За *cis* комплекс нађени су следећи параметри: просторна група  $P2_1/n$ , Z=4,  $a = 10,614(2)$ ,  $b = 11,283(2)$ ,  $c = 11,015(2)$ ,  $\beta = 93,33(1)^\circ$ ,  $V = 1316,9(2)$  Å $^3$  и  $R = 0,057$ . За *trans*- изомер нађени су следећи параметри:  $Pbca$ , Z = 4,  $a = 7,959(5)$ ,  $b = 8,972(1)$ ,  $c = 18,590(6)$  Å,  $V = 1327,5(6)$  Å $^3$  и  $R = 0,031$ . Код оба изомера координација око Pt је квадратно-планарна. Дужина везе Pt-Cl код *cis*-изомера је у опсегу 2,321 - 2,327 Å, а Pt-S 2,273 Å. Код *trans*-изомера дужина Pt-Cl везе је 2,300(2) Å, а Pt-S 2,298(2) Å. Предложен је следећи низ *trans*-утицаја Pt-S(тиоетар): Cl < S < C.

[1] Norén, B., Oskarsson, Å., Svensson, C., Elding, L. I., *Acta Crystallogr.*, B46 (1990). p. 748 - 750

[2] Bugarčić, Ž., Norén, B., Oskarsson, Å., StÅlhandske, C., Elding, L. I., *Acta Chem. Scand.* 45 (1991). p. 361-365

**THE REFINEMENT OF THE SINGLE CRYSTAL  
STRUCTURE OF THE SOLID SOLUTION  
 $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

**M. Vučinić<sup>a</sup>, A. Kapor<sup>a</sup> and N. Furmanova<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D.Obradovića 4,  
21 000 Novi Sad*

<sup>b</sup>*Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

The series of solid solutions  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  with various ratios of the concentrations ( $x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00$ ) was synthesized from the initial components Al and Fe nitrate nonahydrate [1,2]. Single crystal sample was separated from the solid solution  $x = 0.50$  and sealed in a quartz capillary due to high sample hygroscopicity. Two sets of reflections (2936(I), 2571(II)) were collected by the diffractometer CAD-4F. A Patterson synthesis (SHELX-86) confirmed that heavy atoms occupy two independent sets of special position in  $P2_1/c$ ,  $K_1 (0,0,0)$  and  $K_2 (1/2,0,1/2)$  both of site symmetry. It was confirmed that the compounds are isostructural with initial components. The refinement of the structure was performed using the programme SHELXL-93. The occupancy factor of the ions  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  was refined starting from the value 0.5 for both ions. The positions of H-atoms were found in the difference Fourier map and then refined isotropically. The final R-factor was 0.0477 for 2747 reflections and  $S=1.045$  with  $\Delta\rho_{\min}=-0.77 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  and  $\Delta\rho_{\max}=0.76 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . The refinement was performed for both groups of the recorded reflection intensities, but it lead to a much better result for the first group for which the variation of the intensity  $R_{\text{int}}=0.034(33)$  is much less than the one for the second group of data ( $R_{\text{int}}=0.111(33)$ ).

The final cation distribution in the special positions  $K_1=0.074(2)$  and  $K_2=0.246(2)$  shows an expressed preferential occupation of the position  $K_2$  by  $\text{Fe}^{3+}$  ions which was to be expected due to large difference in the ionic radii of  $\text{Al}^{3+}$  ( $0.57\text{\AA}$ ) and  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.67\text{\AA}$ ).

[1] Lazar, D., Ribar, B., Prelesnik, B., *Acta Cryst.*, C47 (1991), p. 2282-2285

[2] Hair, N.J., Beattie, J.K., *Inorg. Chem.*, 16 (1977), p. 245-250

# УТАЧЊАВАЊЕ СТРУКТУРЕ МОНОКРИСТАЛА ЧВРСТОГ РАСТВОРА $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

**М. Вучинић <sup>a</sup>, А. Капор <sup>a</sup> и Н. Фурманова <sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Институт за физику, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Д. Обрадовића 4, 21000 Нови Сад

<sup>b</sup> Институт за кристалографију Руске академије наука, Москва, Русија

Серија чврстих растворова  $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  различитих односа концентрација ( $x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00$ ) синтетизована је од полазних компоненти Al и Fe нитрата нонахидрата [1,2]. Монокристални узорак издвојен је из чврстог раствора  $x = 0,50$  и затворен у квартну капилару због велике хигроскопности. Две групе рефлексија (2936(I), 2571(II)) су измерене дифрактометром CAD-4F. Патерсонова синтеза (SHELX-86) потврдила је да тежак атом заузима специјалне положаје у просторној групи  $P2_1/c$  ( $K_1 (0,0,0)$  и  $K_2 (1/2,0,1/2)$ ). Сукцесивна Фуријеова синтеза потврдила је да се ради о једињењу изоструктурном са полазним компонентама. Извршено је утачњавање структуре коришћењем програма SHELXL-93. Окупациони фактори јона  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  су утачњавани полазећи од вредности 0,5 за оба јона. Положаји атома водоника нађени су у диферентној Фуријеовој мапи и утачњени изотропно. Коначни  $R$ -фактор је 0,0477 за 2747 рефлексија,  $S=1,045$  и  $\Delta\rho_{\min}=-0,77 \text{ e}\AA^{-3}$   $\Delta\rho_{\max}=0,76 \text{ e}\AA^{-3}$ . Утачњавање је извршено за обе групе снимљених интензитета рефлекса али је добијен много бољи резултат за прву групу, за коју је варијација интензитета  $R_{\text{int}}=0,034(33)$ , знатно мања од оне за другу групу података ( $R_{\text{int}}=0,111(33)$ ).

Коначна дистрибуција катиона у специјалним положајима  $K_1=0,074(2)$  и  $K_2=0,246(2)$  показује изразиту преферентну окупацију положаја  $K_2$  јонима  $\text{Fe}^{3+}$  што је због велике разлике у јонским радијусима  $\text{Al}^{3+}(0,57)$  и  $\text{Fe}^{3+}(0,67)$  могло и да се очекује.

- [1] Lazar, D., Ribar, B., Prelesnik, B., *Acta Cryst.*, C47 (1991), p. 2282-2285  
[2] Hair, N.J., Beattie, J.K., *Inorg. Chem.*, 16 (1977), p, 245-250

## CRYSTAL STRUCTURE OF C<sub>60</sub> FULLERENE

**J.Blanuša, Z.Marković, D.Rodić**

*Institute for Nuclear Science "Vinča", P.O.Box 522, 11001 Belgrade*

Polycrystalline fullerene sample was obtained by arc discharge method. Extraction of fullerene from reactor dust was done with benzene C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. It was estimated, from mass spectroscopic measurements, that sample contains 89 % of C<sub>60</sub> and 11 % of C<sub>70</sub>. Diffraction pattern was taken in 2θ region 5°-120°, at powder diffractometer PHILIPS with Ni filtered CuKα radiation and  $\lambda_1=1.5406 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2=1.5444 \text{ \AA}$  wavelengths. The step lenght was 0.05° and exposure time 2s. It was found that the sample crystallizes in fcc lattice (space group Fm3m) with the lattice constant of 14.21 Å. The refinement was done according to the model, which seems to be the best, proposed by Peter W. Stephens et al.[1]. According to this model two carbon atoms occupy 192 *l* positions and one carbon atom occupies 96 *j* position, all positions are 50 % occupied. 14 parameters were refined: zero point, scale factor, lattice constant and mixing parametar; two parameters for halfwidths, three for background and five for atomic coordinates. It was noticed that after several months a spontaneous change of structure takes place. The various models of structure have been discussed.

[1] Stephens, P.W., et al., *Nature*, 351 (1991), p. 632-634

## КРИСТАЛНА СТРУКТУРА ФУЛЕРЕНА C<sub>60</sub>

Ј.Блануша, З. Марковић, Д.Родић

*Институт за нуклеарне науке "Винча", п.п. 522, 11001 Београд*

Поликристални узорак фулерена добијен је методом лучног пражњења. Екстракција фулерена из реакторског талога рађена је бензеном.

Масеном спектроскопском анализом утврђено је да је у праху присутно 89 % C<sub>60</sub> и 11 % C<sub>70</sub>. Узорак је сниман на дифрактометру за поликристале PHILIPS са CuK $\alpha$  зрачењем таласне дужине  $\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2=1,5444 \text{ \AA}$  са Ni филтером у интервалу од 5° до 120° 2θ и кораком од 0,02° и временом експозиције од 2 s.

Нађено је да добијени узорак C<sub>60</sub> кристалише у површински центрираној кубној решетки у просторној групи Fm3m. Константа решетке износи a=14,21 Å. Утачњавање је рађено према моделу који се најбоље показао, а који су предложили Peter W. Stephens и др [1]. Према овом моделу два атома угљеника заузимају опште 192 l положаје док се један атом угљеника налази у 96 j положају, сви положаји су заузети 50%. Утачњено је укупно 14 параметара: по један за нулу бројача, фактор скале, константу решетке и параметар мешања, два за полуширине линија, три за позадину и пет координата атома угљеника. Примећено је да после вишемесечног стајања долази до спонтане промене структуре.

Дискутовани су и различити модели структуре фулерена C<sub>60</sub>.

[1] Stephens, P.W., et al., *Nature*, 351 (1991), p. 632-634

## WATER-SOLUBLE FULLERENE DERIVATIVES

**A.Đorđević<sup>a</sup>, M. Vojinović-Miloradov<sup>a</sup>, J. Čanadi<sup>a</sup>, D. Lazar<sup>b</sup>,  
B. Ribar<sup>b</sup>, N. Petranović<sup>c</sup>, A. Devečerski<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Faculty of Science, Institute of Chemistry, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

<sup>b</sup> Faculty of Science, Institute of Physics, Novi Sad

<sup>c</sup> Faculty of Physical Chemistry, Beograd

Molecule C<sub>60</sub> is a new, third allotropic modification of carbon with 0D dimensionality, which is chemically reactive and thus opposite of diamond and graphite [1,2]. By nucleophilic, electrophilic and radical reactions a variety of functional groups can be attached to fullerene molecule and make it water soluble [3]. In this paper methods for obtaining water-soluble polyhydroxy derivatives of fullerene were described. Two adducts were synthesized starting from bromo-derivatives. Substitution of bromine atoms by hydroxy groups in water and non-water medium, yields water-soluble products. These materials were investigated by IR, UV/VIS and NMR spectroscopy, and also X-ray powder analysis of the starting bromine adducts and final water-soluble derivatives of C<sub>60</sub> was performed. Bromine adduct obtained in catalytic synthesis was determined by TG analysis and it was found that 24 bromine atoms are symmetrically distributed over the fullerene sphere. From <sup>13</sup>C NMR spectra (D<sub>2</sub>O) of water-soluble derivatives ( $\delta = 77.7$  ppm for C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> and  $\delta = 168.9$  ppm for C<sub>60</sub>H<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>) it was concluded that the addends are symmetrical. Polyhydroxy derivatives can be used for further derivatization and synthesis of new compounds with potential biological activities [4].

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, San Diego (1996)
- [2] Đ. Koruga, S. Hameroff, M. Sundaresan, R. Loutfy, J. Withers, Fullerene C60 History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology, Amsterdam (1993)
- [3] A. Hirsh, *The Chemistry of Fullerenes*, Stuttgart, New York, Thieme, (1994)
- [4] G. Bogdanović, M. Vojinović-Miloradov, V. Kojić, A. Đorđević, J. Čanadi, Đ. Koruga, V. Vit. Baltić, D. Tabš, *Archive of Oncology*, 5 (1997)

## ВОДОРАСТВОРНИ ДЕРИВАТИ ФУЛЕРЕНА

А. Ђорђевић<sup>a</sup>, М. Вojиновић-Милорадов<sup>a</sup>, Ј. Чанади<sup>a</sup>,  
 Ђ. Лазар<sup>b</sup>, Б. Рибар<sup>b</sup>, Н. Петрановић<sup>b</sup>, А. Девечерски<sup>b</sup>

<sup>a</sup> ПМФ, институт за хемију, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад

<sup>b</sup> ПМФ институт за физику, Нови Сад

<sup>b</sup> ПМФ Факултет физичке хемије, Београд

Молекул  $C_{60}$  је нова, трећа аллотропска модификација угљеника 0D димензионалности, хемијски реактиван, за разлику од графита и дијаманта [1,2]. Нуклеофилним, електрофилним и радикалским реакцијама се може адирати на фулеренски молекул низ функционалних група и на тај начин учинити молекул водорастворним [3]. У овом раду су описане методе за добијање водорастворних, полихидроксилованих деривата  $C_{60}$ . Синтетисана су два водорастворна адукта  $C_{60}$  полазећи од бромних деривата фулерена. Супституцијом атома брома хидроксилним групама, у воденој и неводеној средини добијени су водорастворни производи фулерена. Ови материјали су снимљени IR, UV/Vis и NMR спектроскопијом а урађена је и рендгенска анализа праха полазних бромних адуката и крајњих водорастворних производа  $C_{60}$ . Бромни адукт добијен катализитичком синтезом је детерминисан TG анализом и установљено је да се на сferи молекула  $C_{60}$  налази 24 симетрично распоређених атома брома. На основу  $^{13}S$  NMR спектара ( $D_2O$ ) водорастворних деривата  $C_{60}$  ( $\delta=77,7$  ppm  $C_{60}(OH)_{24}$  и  $\delta=168,9$  ppm  $C_{60}Hx(OH)y$ ), установљено је да се ради о симетрично рааспоређеним адендима по сфери  $C_{60}$ . Полихидроксиловани дериват  $C_{60}$  може послужити за даљу дериватизацију у циљу синтезе нових супстанци које би имале потенцијалну биолошку активност [4]. Овај молекул би могао послужити као транспортер активних принципа и радиоактивних елемената кроз ћелијску мембрانу.

- [1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, San Diego (1996)
- [2] Đ. Koruga, S. Hameroff, M. Sundareshan, R. Loutfy, J. Withers, Fullerene C60 History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology, Amsterdam (1993)
- [3] A. Hirsh, *The Chemistry of Fullerenes*, Stuttgart, New York, Thieme, (1994)
- [4] G. Bogdanović, M. Vojinović-Miloradov, V. Kojić, A. Đorđević, J. Čanadi, Đ. Koruga, V. Vit. Baltić, D. Tabš, *Archive of Oncology*, 5 (1997)

## CRYSTALLIZATION IN A CHAMBER FURNACE

**B. Čabrić,<sup>a</sup> S. Arnaut<sup>a</sup> and T. Pavlović<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Faculty of Sciences, P.O. Box 60, 34000 Kragujevac, Yugoslavia

<sup>b</sup> Faculty of Philosophy, P.O. Box 92, 18000 Niš, Yugoslavia

We have modeled and installed an air cooler for simultaneously regulating different crystallization rates in a series of Tamman test tubes in a laboratory chamber furnace, (Fig.1) with the purpose of obtaining crystals, a family of compounds with unknown crystallization rates.

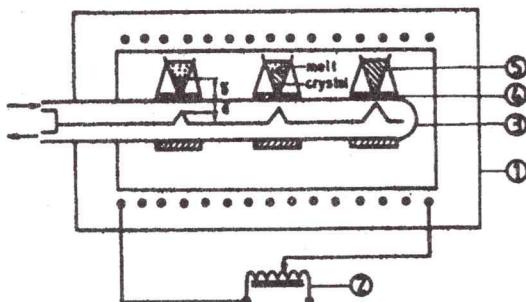


Fig.1. Crystallization apparatus: (1) laboratory chamber furnace; (2) continuously changeable transformer; (3) air cooler (cold finger); (4) moving rings; (5) Tamman test tubes.

The crystallization rate in each test tube is regulated by the cross-section of the air flow i.e. the position of the test tube ring (1). The temperature gradient is regulated by the distance of the cooler from the furnace top. An expanded cooler can be modeled for regulating different temperature gradients (different distances of the cooler from the furnace top). Using several coolers (a family group in the chamber) the crystallization tests can be expanded to a matrix: test tubes with various shapes and dimension crystallization rate for obtaining crystals. This apparatus was applied for obtaining crystals of  $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$  (2).

(1) Čabrić, B., Pavlović, T., Žižić, B., Z. Kristallogr., 210 (1995), p.56

(2) Čabrić, B., Žižić, B., Napijalo, M.Lj. and Pavlović, T., Fizika (Yugoslavia) 22 (1990), p. 497-501

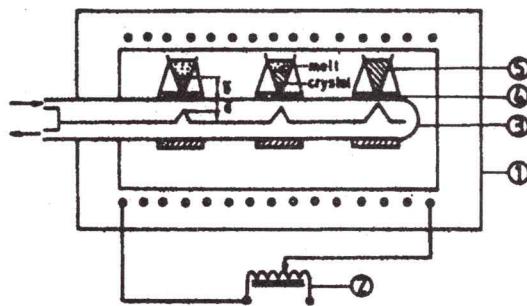
## КРИСТАЛИЗАЦИЈА У КОМОРНОЈ ПЕЋИ

**Б. Чабрић<sup>а</sup>, С. Арнаут<sup>а</sup> и Т. Павловић<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Природно-математички факултет, п.фах 60, 34000 Крагујевац

<sup>б</sup> Филозофски факултет, п.фах 92, 18000 Ниш

За добијање кристала фамилије једињења чије брзине кристализације не знамо, у лабораторијској коморној пећи, моделирали смо и инсталерили ваздушни хладњак за регулацију симултано различитих брзина кристализације у низу Tamman-ових епрувeta (Сл.1).



Сл.1. Кристализациона апаратура: (1) Лабораторијска коморна пећ; (2) Континуално променљиви трансформатор; (3) Ваздушни хладњак (хладан прст); (4) Покретни прстенови; (5) Tamman-ове епрувете

Помоћу пресека ваздушне струје, тј. положаја прстенова са епруветама, регулише се брзина кристализације у свакој епрувети (1). Температурски градијент се регулише помоћу растојања хладњака од плафона пећи. За регулацију различитих температурских градијената (различита растојања хладњака од плафона пећи) може се моделирати разгранати хладњак. Са неколико хладњака (ансамбл фамилије у комори), пробе кристализације се могу проширити на матрицу епрувета различитих облика и димензија. То омогућава симултану пробу различитих Tamman-ових епрувета и брзина кристализације за добијање кристала. Ова апаратура је примењена за добијање кристала  $\text{BaNi}_2(\text{PO}_4)_2$  (2).

- (1) Чабрић, Б., Павловић, Т., Жижић, Б., Z. Kristallogr., 210 (1995), стр.56
- (2) Чабрић, Б., Жижић, Б., Напијало М.Љ. и Павловић, Т., Fizika (Yugoslavia) 22 (1990), стр. 497-501

## X-RAY DIFFRACTION STUDY OF A NEW FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALS

D.Ž. Obadović <sup>a</sup>, M. Stančić <sup>b</sup> and M. Glogarova <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad

<sup>b</sup> Technical Faculty "M. Pupin", Zrenjanin

<sup>c</sup> Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague, Czech Republic

X-ray diffraction study of two liquid crystal substances from two series of new chiral substances with 2-alkoxypropionate chiral groups has been conducted at various temperatures. The compounds exhibit very wide ferroelectric SmC phases with a high spontaneous polarization. The study was undertaken with the aim of identifying the unknown phase SmN. Using X-ray diffraction data on the crystalline powder of unoriented samples, we have identified the unknown phase as SmB for both compounds. The phase transitions in cooling are I 130 BP 127 N 125 SmC 56 SmB and I 132 SmC 66 SmB. We have also determined the temperature dependence of the molecular parameters, the layer spacing (d) and the average intermolecular distances (D).

[1] M. Kašpar, M. Glogarova, V. Hamplova, H. Sverenyak and S.A. Pakhomov, *Ferroelectrics*, 148 (1993), p. 103-110

# МЕТОДА ДИФРАКЦИЈЕ Х-ЗРАКА ЗА ИСПИТИВАЊЕ НОВИХ ТЕЧНИХ КРИСТАЛНИХ СУПСТАНЦИЈА ФЕРОЕЛЕКТРИЧНОГ ТИПА

Д. Ж. Обадовић <sup>а</sup>, М. Станчић <sup>б</sup> и М. Глогарова <sup>в</sup>

<sup>а</sup> Институт за физику, Природно-математички факултет, Трг Д. Обрадовића 4,  
Универзитет у Новом Саду

<sup>б</sup> Технички факултет "М. Пупин", Зрењанин

<sup>в</sup> Академија Наука Републике Чешке, Праг, Република Чешка

Испитивање течно кристалне супстанције из серије новосинтетизованих хиралних течних кристала са 2-алкоксипропионатном хиралном групом извршено је методом дифракције рендгенских зрака. Испитивана супстанција поседује у веома широкој температурској области фероелектричну SmC фазу са високом спонтаном поларизацијом [1]. Испитивање је вршено у циљу идентификације непознате SmN фазе која се формира у процесу хлађења из Sm хиралне фазе. На бази података дифракције рендгенских зрака на кристалном праху неоријентисаног узорака извршена је идентификација непознате фазе као највероватније SmB фазе. Утврђен је фазни дијаграм ове супстанције у хлађењу: I 130 BP 127 N 125 SmC 56 SmB и I 132 SmC 66 SmB. Такође су одређени молекуларни параметри, дебљина смектичких слојева (d) и средње међураванско растојање (D) као и њихова температурска промена.

[1] M. Kašpar, M. Glogarova, V. Hamplova, H. Sverenyak and S.A. Pakhomov, *Ferroelectrics*, 148 (1993), p. 103-110

## MORPHOLOGICAL CHANGES OF $\gamma$ IRRADIATED AND ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE

Z. Stojanović, M. Dramićanin, N. Bibić<sup>a</sup>

Institute for Nuclear Sciences Vinča,

Laboratory for irradiation chemistry and physics of condensed matter 030,

<sup>a</sup> Laboratory for atomic physics 040,

P. P. 522, 11001 Beograd

A commercial granulate of the isotactic polypropylene (iPP) *Neste* type *VC1064 V* was pressed into a films with thickness approximate 0.7 mm. Samples were oriented in temperature chamber of a tensile test machine, on the temperature of 110 °C and drawing rate 10 mm/min. For the morphological characterisations, samples were prepared with draw ratios  $\lambda=1, 3, 5.5, 8$  and  $11.5$ . Samples were irradiated with  $\gamma$  rays  $^{60}\text{Co}$  up to the integral doses of 25, 50, 100 and 200 kGy.

From microphotographs obtained by the optical microscope, a little morphological changes are shown on the supermolecular structure (spherulites and bundles of fibrils) under the influence of irradiation dose of the 200 kGy. After irradiation, surfaces of the unoriented samples iPP shows less significant borders between spherulites and increase bending of a radial lamellas, but on a surfaces of the oriented samples only point defects are visible.

Nanophotographs from the atomic force microscope reveal supramolecular level of ordering lamellas in unoriented and fibers in oriented samples. Almost parallel layers lamellas with fine structure of the thin lamellas and grain of single crystal blocks, after irradiation becomes more bend, thin lamellas disappear, and dimensions of the single crystal blocks are smaller. Besides, in unoriented samples irradiation induce broad and deepening borders between spherulites. In oriented samples, bundles of micro fibrils poses well define structure consisting of nano fibrils with small grain of single crystal blokes. After irradiation, the mean grains of single crystals blocks decrease, resulting in smaller insight of a nano fibrils. As a conclusion, it can be said that the structure of fibrils have more invariant behavior then lamellas under 200 kGy dose of the  $\gamma$  irradiation.

Wide angle X-ray scattering shows a little changes in all types of samples iPP. Namely,  $\gamma$  irradiation up to the 200 kGy do not produce changes in a dimensions and a symmetry of a unit cell, nor a values in distances between diffraction planes and dimensions of crystal sizes normal on the incident direction of diffraction. Small decreasing on degree of crystallinity in unoriented samples and increasing on oriented samples was noticed.

# МОРФОЛОШКЕ ПРОМЕНЕ $\gamma$ ЗРАЧЕНОГ И ОРИЈЕНТИСАНОГ ИЗОТАКТИЧКОГ ПОЛИПРОПИЛЕНА

З. Стојановић, М. Драмићанин, Н. Бибић <sup>а</sup>

Институт за нуклеарне науке Винча,

Лабораторија за радијациону хемију и физику чврстог стања 030,

<sup>а</sup> Лабораторија за атомску физику 040,

П. П. 522, 11001 Београд

Гранулат комерцијалног изотактичког полипропилена (iPP) *Neste* типа *VC1064 V* је пресован у фолије приближних дебљина од 0,7 mm. Фолије су оријентисане у температурској комори кидалице на 110 °C и брзином извлачења од 10 mm/min. За морфолошке карактеризације припремљени су узорци са степенима оријентације  $\lambda=1; 3; 5,5; 8$  и  $11,5$ . Узорци су излагани  $\gamma$ -зрачењу  $^{60}\text{Co}$  до интегралних доза од 25, 50, 100 и 200 kGy.

Микрофотографије са оптичког микроскопа показују мале морфолошке промене супермолекуларне структуре (сферолита и спонова влакана) под утицајем доза зрачења до 200 kGy. Након зрачења површине неоријентисаних узорака iPP показују мање изражене границе сферолита и повећање увијености радијалних ламела, а оријентисани појаву већег броја тачкастих дефеката влакана након њиховог зрачења.

Нанофотографије са *Atomic force* микроскопа откривају надмолекуларни ниво уређености ламела код неоријентисаних и влакана у случају оријентисаних узорака. Скоро паралелни слојеви ламела са финим структурним танких ламела и зриастом грађом једнокристалних блокова, постаје након зрачења изувијано, нестају фине структуре тањих ламела, а димензије једнокристалних блокова се смањују. Поред тога, код неоријентисаних узорака зрачењем изазива ширење и продубљивање граница између сферолита. У случају оријентисаних узорака спонови микро влакана поседују добро дефинисану структуру састављену од нановлакана, унутар којих се очава зриаста грађа једно кристалних блокова. Након зрачења долази до уситњавања једнокристалних блокова, што за последицу има смањивање уочљивости нановлакана. Сумарно, влакнасту структуру показује већу инваријантност приликом зрачења до доза од 200 kGy, него ламеле неоријентисаних узорака.

Широкоугаона дифракција рендгенских зрака даје незннатне промене структуре свих типова узорака iPP. Наиме,  $\gamma$ -зрачење до 200 kGy не производи промене у димензијама и симетрији јединичне ћелије, као ни у вредностима растојања између дифракционих равни и величинама кристалита нормалних на упадни правца дифракције. Примећено је благо опадање степена кристалиничности неоријентисаних узорака, а повећање код оријентисаних.

## THERMALLY INDUCED STRUCTURAL EVOLUTION OF THE AMORPHOUS $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$ ( $x=0, 0.15$ ) PRODUCTS

**J. Đorđević<sup>a</sup>, A. Kremenović<sup>b</sup>, R. Dimitrijević<sup>b</sup>, V. Dondur<sup>a</sup>,  
M. Tomašević-Čanović<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

<sup>b</sup>*Faculty of Mining and Geology, Djusina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

<sup>c</sup>*Institute for Technology of Nuclear and Other Raw Materials, Franše de Perea 86, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

The thermally induced structural evolution and crystallization kinetics of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$  ( $x=0, 0.15$ ) amorphous products, prepared from Ba-LTA and Ba-FAU zeolites as precursors [1], were investigated by the X-Ray Powder Diffraction method. The structure evolution of amorphous samples annealed between 800-950 °C, were tested by the radial distribution function [2] and refinement of normalized interference function methods [3] (Rietveld method for amorphous materials). The structure data, that were obtained from literature, on Ba-aluminosilicate phases: hexacelsian, paracelsian and celsian were used to test structural models of investigated amorphous products. The kinetic of crystallization was investigated by the analyze of the XRPD diagrams. The degrees of crystallization were calculated from the intensities of the diffraction lines and analyze of X-ray line broadening [4] (Warren-Averbach and Vogel-Hass-Hosemann methods). The kinetic parameters were calculated by the Johnson-Mehl-Avrami equitation.

- [1] V.Dondur, R.Dimitrijević, A.Kremenović, U.Mioč, R.Srejić, M.Tomašević-Čanović In: Adv.Sci.Technol., 3, part B, Ed: P.Vicenzini, Techna, Faenza (1995), p. 687
- [2] Petkov, V., *J.Appl.Cryst.*, 22 (1989), p. 387
- [3] LeBail, A., Jacoboni, C., De Pape, *J.Phys. (Paris) Coll. C8* (1985), p. 163
- [4] Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley, New York, 1974

# ТЕРМАЛНО ИНДУКОВАНА СТРУКТУРНА ЕВОЛУЦИЈА $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$ ( $x=0; 0,15$ ) АМОРФНИХ ПРОДУКАТА

Ј. Ђорђевић <sup>a</sup>, А. Кременовић <sup>b</sup>, Р. Димитријевић <sup>b</sup>, В. Дондур <sup>a</sup>,  
М. Томашевић-Чановић <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Факултет за физичку хемију, Студентски Трг 16, 11000 Београд, Југославија

<sup>b</sup> Рударско-геолошки факултет, Бушина 7, 11000 Београд, Југославија

<sup>b</sup> Институут за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Фрашче  
де Переа 86, 11000 Београд, Југославија

Термално индукована структурна еволуција и кинетика кристализације  $\text{Ba}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$  ( $x=0; 0,15$ ) аморфних продуката, добијених из Ba-LTA и Ba-FAU зеолита као прекурсора [1], испитивана је методом рендгенске дифракције са поликристалних узорака. За праћење структурних промена ових аморфних продуката, који су индуковани током одгревања на температурата између 800-950 °C, примењене су методе радијалне расподеле [2] и утачњавања нормализоване интерференционе функције [3] (Ритвелдова метода за аморфне материјале). За тестирање структурних модела испитиваних аморфних продуката коришћени су литературуни подаци за Ва-алумосиликате: хексацелзијан, парациелзијан и целзијан. Кинетика кристализације је испитивана помоћу анализе дифрактограма. Степен кристалинитета је одређиван из интензитета дифракционих линија и на основу анализе ширења дифракционих линија помоћу метода Warren-Averbach-а и Vogel-Hass-Hosemann-а [4]. Кинетички параметри су израчунати помоћу John-Mehl-Avrami-јеве једначине.

[1] Dondur, V., Dimitrijević, R., Kremenović, A., Mioč, U., Srejić, R., Tomašević-Čanović, M., Adv.Sci.Technol., 3, part B, Ed: P.Vicenzini, Techna, Faenza (1995), p.687

[2] Petkov, V., J.Appl.Cryst., 22 (1989), p. 387

[3] LeBail,A., Jacoboni, C., De Pape, J.Phys. (Paris) Coll. C8 (1985), p. 163

[4] Klug, H.P., Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley, New Yourk, 1974

## APPLICATION OF LANDAU THEORY ON THE STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF THE $\alpha \leftrightarrow \beta$ HEXACELSIAN PHASE TRANSFORMATION

**A. Kremenović<sup>a</sup>, R. Dimitrijević<sup>a</sup>, P. Norby<sup>b</sup>, V. Dondur<sup>c</sup>,**

<sup>a</sup>*Faculty of Mining and Geology, Department of Crystallography, Djusina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

<sup>b</sup>*Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY 11794, USA*

<sup>c</sup>*Faculty of Physical Chemistry, Studentski Trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

The hexacelsian, synthesized from LTA and FAU zeolites by the ZTIT route [1], were investigated by the X-Ray Powder Diffraction (XRPD) method from polycrystalline materials. The synchrotron radiation (X7B, Brookhaven) [2] was applied. The structure changes induced by the temperature increase in the temperature interval from 25-700°C were investigated. The 32 sets of XRPD data for Ba-LTA as well as Ba-FAU, which were collected in the "real-time" regime at every 2 minutes with increasing temperature for approximately 25° C per two minutes, were refined by the Rietveld method [3]. The structure was refined in the space group P 3 (147) [2]. From the results of structure refinement Q and Q<sub>t</sub> ordering parameters [4] were calculated. The results of investigation on structural, microstructural and physical properties [2] point at the nonconvergent co-elastic character of the considered phase transformation [5].

- [1] Dondur, V., Dimitrijević, R., Kremenović, A., Mioč, U., Srejić, R., Tomašević-Čanović, M., *Adv.Sci.Technol.*, 3, part B, Ed: P.Vicenzini, Techna, Faenza (1995), p. 687-694.
- [2] Kremenović, A., Norby, P., Dimitrijević, R., Dondur, V., *Solid State Ionics*, accepted.
- [3] Rodriguez-Carvajal, J., *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*, Toluose, (1990), p. 127.
- [4] Salje, E.K.H., *Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993, p. 27.
- [5] Kremenović, A., Norby, P., Dimitrijević, R., Dondur, V., in preparation.

# ПРИМЕНА ЛАНДАУОВЕ ТЕОРИЈЕ НА СТРУКТУРНА ИСПИТИВАЊА ФАЗНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ $\alpha \leftrightarrow \beta$ ХЕКСАЦЕЛЗИЈАНА

**А. Кременовић<sup>a</sup>, Р. Димитријевић<sup>a</sup>, Р. Norby<sup>b</sup>, В. Дондур<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Рударско-геолошки факултет, Лабораторија за кристалографију, Ђушина 7,  
11000 Београд, Југославија

<sup>b</sup> Department of Chemistry, State University of New York at Stony Brook, Stony Brook, NY  
11794, USA

<sup>b</sup> Факултет за физичку хемију, Студентски трг 16, 11000 Београд, Југославија

Узорци хексацелзијана синтетисани ZTIT поступком [1] из LTA и FAU зеолита испитивани су помоћу дифракције рендгенских зрака са поликристалних материјала. Примењена је синхротронска радијација (X7B, Brookhaven) [2]. Праћене су структурне промене изазване порастом температуре у интервалу 25-700 °C. Ритвелдовом методом [3] утачњено је по 32 сета података за оба узорка који су прикупљани на приближно свака 2 минута. Том приликом узорак је константно грејан и приближно за 2 минута температура је расла за по 25 °C. Структуре су утачњене у просторној групи Р 3 (147) [2]. На основу резултата израчунати су параметри уређења [4] Q и Q<sub>r</sub>. Резултати испитивања структурних, микроструктурних и физичких особина [2] указују на неконвергентни и коеластични карактер испитиване фазна трансформације [5].

[1] Dondur, V., Dimitrijević, R., Kremenović, A., Mioč, U., Srejić, R., Tomašević-Čanović, M., Adv.Sci.Technol., 3, part B, Ed: P.Vicenzini, Techna, Faenza (1995), стр. 687-694.

[2] Kremenović, A., Norby, P., Dimitrijević, R., Dondur, V., Solid State Ionics, прихваћено за штампање.

[3] Rodriguez-Carvajal, J., Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toluose, (1990), p. 127.

[4] Salje, E.K.H., Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals, Cambridge University Press, Cambridge, 1993, p. 27.

[5] Kremenović, A., Norby, P., Dimitrijević, R., Dondur, V., у припреми.

## MICROSTRUCTURE OF TiN FILMS AFTER INTERACTION WITH LASER BEAM

**B. Gaković<sup>a</sup>, B. Marinković<sup>b</sup>, S. Zec<sup>a</sup>, T. Nenadović<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Nuclear sciences "Vinča", P.O.B. 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia*

<sup>b</sup>*Centre for Multidisciplinary Studies of Belgrade University, Belgrade, Yugoslavia*

Protective coatings of ceramics (TiN,TiC,TiB<sub>2</sub>), deposited in vacuum, are used for prevention of chemical reactions between material and its surrounding as well as resistance and hard material coatings. During the interaction of energetic beam on protective thin films/coatings the modification of the surface occurs [1]. The changes depend on the properties of incident beam and the target [2]. For laser beam (LB), as a power tool for deliver the large amount of energy to localised area, there is a minimum value of intensity I<sub>c</sub> to cause a damage of surface. For lower critical values than I<sub>c</sub>, depending on LB and target characteristics, there are no visible changes (optical; 100x, and SEM; 1000x). Our investigations by X-ray diffraction and scanning tunnelling microscopy (STM) show some changes in microstructure of deposited TiN layer even for I < I<sub>c</sub>.

In this work, TiN layers (thickness d<sub>TiN</sub> = 850 nm) were deposited on different substrates by reactive sputtering of Ti target by Ar<sup>+</sup> ions in N<sub>2</sub> atmosphere. A commercial equipment was used and depositing parameters were chosen in accordance with previous work to obtain monophase TiN.

For the bombardment we used the CO<sub>2</sub> laser:  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ,  $I = 2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$  for one pulse and  $v = 300 \text{ Hz}$ . Morphology change observed by STM clear indicate the grain size changes in the interaction zone.

Phase composition and microstructure characteristics of the sample were examined by X-ray powder diffraction method (CuK $\alpha$  radiation). We analysed (111), (200) and (222) reflections in TiN diffractogram. The experimental diffraction profiles were refined by computer program FullProf [3]. In addition, average crystallite size and microstrain in crystal cells were obtained by Warren-Averbach method. The dislocation densities were calculated by Williamson and Smallman method [4]. This results showed that the crystallite size of TiN layer have been reduced during laser treatment, for I < I<sub>c</sub>.

- [1] T. Nenadović, B. Gaković, B. Todorović, T. Jokić, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B*, 115 (1996), p. 523-528.
- [2] B. Gaković, T. Nenadović, B. Todorović, T. Jokić, B. Obradović, *18<sup>th</sup> SPIG*, Kotor 1996, p. 225-228.
- [3] Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS)
- [4] G.K. Williamson and R.E. Smallman, *Phyl. Mag.*, 23, (1956), p. 34-47

## МИКРОСТУКТУРА ТАНКИХ СЛОЈЕВА TiN ПОСЛЕ ДЕЛОВАЊА ЛАСЕРСКОГ СНОПА

Б. Гаковић<sup>a</sup>, Б. Маринковић<sup>b</sup>, С. Зец<sup>a</sup>, Т. Ненадовић<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт за нуклеарне науке "Винча", п.п. 522, 11001 Београд, Југославија

<sup>b</sup> Центар за мултидисциплинарне студије, Б У, Београд, Југославија

Заштитни слојеви керамике (TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>), депоноване у вакууму, спречавају хемијске реакције између материјала и окружења и служе као ватросталне и тврде превлаке. Током интеракције енергетског снопа са оваквим слојевима опажају се промене на површини [1]. Промене зависе од особина упадног снопа и особина мете [2]. За ласерски сноп (ЛС), који може локализовано да преда велику количину енергије, постоји минимална вредност интензитета зрачења  $I_c$  која изазива оштећење површине. За ниже вредности, зависно од карактеристика ЛС и мете, не уочава се видљиво оштећење (OM - 100 x и SEM - 1000 x). Наша истраживања помоћу дифракције рендгенских зрака и методе сканирајуће тунелске микроскопије (STM) су показала да су се појавиле микроструктурне промене на депонованом слоју и за интензитете  $I < I_c$ . У овом раду, TiN слојеви ( $d_{TiN} = 850$  nm) депоновани су на различите подлоге реактивним распрашивањем Ti мете са јонима Ar<sup>+</sup> у атмосфери N<sub>2</sub>. Коришћен је комерцијални уређај, а параметри депоновања су одабрани тако да се на основу предходних резултата добије монофазни слој TiN.

За бомбардовање мете ласерским снопом користили смо CO<sub>2</sub> ласер са следећим карактеристикама:  $\lambda = 10,6$  μm,  $I = 2 \cdot 10^5$  W/cm<sup>2</sup> за један импулс и  $v = 300$  Hz. Морфолошке промене уочене са STM јасно указују на промену у величини зрна у зони интеракције.

Фазни састав и микроструктурне карактеристике узорка испитани су методом дифракције рендгенских зрака (CuKα зрачење). Анализирали смо (111), (200) и (222) рефлексије у дифрактограму TiN пре и после деловања ЛС. Експериментално добијени дифракциони профили, утачњени су помоћу компјутерског програма FullProf [3]. После тога су, Warren-Averbach-овом методом, израчунате средње вредности величине кристалита и микронапрезања. Густина дислокација је израчуната помоћу Williamson-Smallman-ове методе [4]. Резултати показују да је величина кристалита у слоју TiN редукована током интеракције са ласерским зрачењем за  $I < I_c$ .

- [1] T. Nenadović, B. Gaković, B. Todorović, T. Jokić, *Nucl. Inst. and Meth. in Phys. B*, 115 (1996), p. 523-528.
- [2] B. Gaković, T. Nenadović, B. Todorović, T. Jokić, B. Obradović, 18<sup>th</sup> SPIG, Kotor 1996, стр. 225-228.
- [3] Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratorie Leon Brillouin (CEA-CNRS).
- [4] G.K. Williamson and R.E. Smallman, *Phyl. Mag.*, 23 (1956), p. 34-47.

## THE DURBIN-WATSON STATISTIC AS A RELIABILITY FACTOR IN MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF MATERIALS

**B. A. Marinković<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Center for Multidisciplinary Studies University of Belgrade, Kneza Višeslava 1A, 11000 Belgrade

For the first time the Durbin - Watson statistic has used in the study of systematic effects in determination of structure from single crystal measurements [1]. Recently, in Rietveld analysis of polycrystalline materials, the Durbin - Watson statistic began to use as a new reliability factor [2,3].

The most important problem in microstructural analysis of materials from date received from X - ray diffraction procedure is determining influence of systematic effects, more exactly defining accuracy of results. Conventional factors like weighted pattern  $R_{wp}$ , pattern  $R_p$  and goodness of fit S, obviously often give discussible values [4]. Particularly problem is existence of groups of very close overlapping diffraction lines, mutual frequently anisotropic or even different phases.

Advantages of the Durbin - Watson statistic  $d$ , in microstructural analysis of materials, were gave on the basis of researches, which were took on transition metals, cobalt and tungsten. These transition metals were selected, because they satisfy following criterions. Cobalt has two polymorphous modifications,  $\alpha$  - Co and  $\epsilon$  - Co, which are usually find in the form of an intimate two phase mixture and which the most strongest reflections are highly overlapping. Contrary to cobalt, tungsten has only one modification with isolated reflections. It should be noticed that we were used step width of  $0.02^\circ$  and counting time of  $20\text{ s step}^{-1}$ .

We were analysed cobalt diffraction pattern in the following ranges ( $41 - 42.5$ ) ; ( $43.5 - 45.5$ ) and ( $97 - 100$ ) of angles  $2\theta$ . Comparison were made between values of weighted pattern factor  $R_{wp}$ , as a most meaningful conventional factor from mathematical point of view, and values of the Durbin - Watson statistic  $d$ . Also, the Durbin - Watson statistic were compared with values of parameter  $Q$ , in intention to estimate serial correlation between adjacent least squares residuals. Reflections in the range of  $43.5 - 45.5^\circ 2\theta$ , only demonstarate serial correlation. On the other hand  $R_{wp}$  factor is surprisingly small and similar to expected  $R_e$  factor. Table 1 list values of factors mentioned above.

Tab.1. The values of reliability parameters for the cluster made of diffraction line (111) of  $\alpha$  - Co and (002) line of  $\epsilon$  - Co, for cobalt powder

$R_{wp}$ factor	$R_e$ factor	$d$ statistic	$Q$ parameter
6.58	3.44	0.6968	1.3784

- [1] Bernardinelli, G., Flack, H. D., *Acta Cryst.*, A41 (1985), p. 500-501
- [2] Hill, R.J., Madsen, I. C., *J.Appl. Cryst.*, 19 (1986), p. 10-18
- [3] Hill, R.J., Flack, H.D., *J.Appl. Cryst.*, 20 (1987), p. 356-361
- [4] Balzar, D., *J.Appl. Cryst.*, 25 (1992), p. 559-570

# ДАРБИН - ВОТСОНОВА СТАТИСТИКА КАО ФАКТОР ПОУЗДАНОСТИ У МИКРОСТРУКТУРНОЈ АНАЛИЗИ МАТЕРИЈАЛА

Б. А. Маринковић<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, Кнеза  
Вишеслава 1A, 11000 Београд

Дарбин-Вотсонова статистика први пут се помиње током проучавања утицаја систематских ефеката на одређивање структуре монокристала [1]. Код поликристалних материјала убрзо почиње да се користи као један од фактора поузданости у Ритвелдовoj анатилизи [2,3].

Проблем микроструктурне анализе материјала из података добијених рендгенском дифракцијом је одређивање утицаја систематске грешке, односно дефинисање тачности добијених резултата. Показало се да конвенционални фактори као што су профилни фактор слагања  $R_p$ , тежински профилни фактор слагања  $R_{wp}$  или ваљаност фитовања S, често дају дискутабилне резултате [4]. Нарочито велики проблем је постојање група веома блиских дифракционих линија међусобно анизотропних или чак различитих кристалних фаза.

Предности коришћења Дарбин-Вотсонове статистике, d, током микроструктурне анализе материјала, дате су на основу испитивања спроведених на прелазним металима, кобалту и волфраму. Ова два метала изабрана су јер задовољавају следеће критеријуме. Кобалт има две полиморфне модификације,  $\alpha$  - Со и  $\epsilon$  - Со, које се често јављају заједно и чије су најјаче дифракционе линије веома оштро преклопљене. За разлику од кобалта, волфрам има једну модификацију, чије су рефлексије изоловане. Треба напоменути да је током експеримента коришћен корак од  $0,02^\circ$ , док је време експозиције било 20 секунди.

За кобалт су анализирани опсези  $41 - 42,5 ; 43,5 - 45,5 ; 97 - 100^\circ$  угла  $2\theta$ . Упоређене су вредности добијене за тежински профилни фактор слагања  $R_{wp}$ , као математички најригорознији конвенционални фактор слагања, са вредностима Дарбин-Вотсонове статистике, d. Такође, Дарбин-Вотсонова статистика је поређена са вредностима добијеним за параметар Q, на основу чега је утврђивано постојање или одсуство серијске корелације. Рефлексије које се налазе у опсегу угла  $43,5 - 45,5$  једине су показивале постојање серијских корелација између суседних остатака. Насупрот томе, тежински профилни фактор слагања  $R_{wp}$  био је веома низак и близу вредности очекиваног фактора слагања  $R_p$ . Ове вредности су дате у табели 1 :

Таб.1. Вредности  $R_{wp}$ ,  $R_c$ , d, Q фактора за кластер састављен од дифракционе линије (111)  $\alpha$  - Со и дифракционе линије (002)  $\epsilon$  - Со, добијеног за прах кобалта

$R_{wp}$ фактор	$R_c$ фактор	d статистика	Q параметар
6,58	3,44	0,6968	1,3784

[1] Bernardinelli, G., Flack, H. D., *Acta Cryst.*, A41 (1985), p. 500-501

[2] Hill, R.J., Madsen, I. C., *J.Appl. Cryst.*, 19 (1986), p. 10-18

[3] Hill, R.J., Flack, H.D., *J.Appl. Cryst.*, 20 (1987), p. 356-361

[4] Balzar, D., *J.Appl. Cryst.*, 25 (1992), p. 559-570

## PRELIMINARY RESULTS OF THE STUDY OF THE POLAR ORDER / DISORDER IN $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ USING THE SYNCHROTRON RADIATION FACILITY

**A. Spasojević**<sup>a</sup>, **E. Zhurova**<sup>b,c</sup>, **M. Dunlop**<sup>b</sup>, **J.-M. Kiat**<sup>b,d</sup>,  
**G. Baldinozzi**<sup>b</sup>, **P. Rajmankova**<sup>e</sup>, **H. Graafsma**<sup>e</sup>, **Å. Kvick**<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, URA 453 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France

<sup>c</sup> Permanent position at the X-ray structure analysis Laboratory, Institute of Crystallography, 117333 Moscow, Russia

<sup>d</sup> Laboratoire Léon Brillouin, Unité mixte CEA-CNRS, CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

<sup>e</sup> ESRF, BP 220, 38043 Grenoble Cedex, France

An increasing number of studies have been done last years in the disordered polar compounds. These systems are considerably more complex than classical ferroelectric compounds but have more interesting physical properties and more potential technological applications: in particular the so-called relaxor systems are already being largely used as capacitors, transducers, etc... However, the nature of the polar state in these disordered compounds, which seems to be characterized by a short, medium or long range order, depending on temperature and/or local chemical composition, as well as its inhomogeneous nanostructure is not understood so far.

From a microscopic point of view, we want to investigate the properties associated with short and long range order arising in the system from the competition between coherent shifting of cations (as in pure  $\text{SrTiO}_3$ ) and oxygen octahedra rotation (as in pure  $\text{BaTiO}_3$ ). This should let us understand how the system passes from the Müller state (pure  $\text{SrTiO}_3$ ) to a dipolar glassy state (low concentration of Ba) and finally to different ferroelectric ordered phases (for higher substitutions).

In order to get very accurate integrated intensity measurements up to high values of  $\sin \theta/\lambda$ , we have performed different diffraction experiments using the ID11 beam line of the ESRF. We present here the results of the room temperature measurements performed for  $x=0$ ,  $x=0.02$  and  $x=0.12$  (Table). The wavelength was chosen to be very small ( $\lambda \approx 0.2 \text{ \AA}$ ) in order to minimize the absorption and extinction effects. After a 3D integration (program Saint and Sadabs) of the intensity of the peaks, anharmonic refinements (program Prometheus) has been performed and has given coherent results.

Indeed, whereas the Sr/Ba atoms lie in an harmonic potential for all investigated compositions, we have observed in the PDF maps of the oxygens a splitting of the positions along the Ti - O - Ti direction and a strong anharmonic potential maxima for the titanium atom indicating a shifting of the special position onto a disordered position along the surface of a sphere, this latter trend disappearing for the highest concentration of Ba. These

behaviours, characteristic of a positional disorder, are surprisingly interesting as pure SrTiO<sub>3</sub> is a very well known displacive system.

**Table.** Data collection parameters and reliability factors, ID11 spectrometer of the ESRF, room temperature.

	SrTiO <sub>3</sub>	Sr <sub>0.98</sub> Ba <sub>0.02</sub> TiO <sub>3</sub>	Sr <sub>0.88</sub> Ba <sub>0.12</sub> TiO <sub>3</sub>
$\lambda$ (Å)	0.214	0.214	0.214
Sample diameter (mm)	0.12	0.11	0.11
Detector-sample distance (cm)	6	6	6
$\omega$ scan, scan width (Å)	0.1	0.075	0.075
Time / frames (s)	3	4	4
sin $\theta/\lambda$ max. (Å <sup>-1</sup> )	1.94	1.94	1.94
Integration box (Å x Å x °)	2.8 x 2.8 x 0.6	2.3 x 2.3 x 0.6	2.3 x 2.3 x 1.2
No. of measured reflexions	2680	2734	3355
No. of independant reflexions ( $I > 3\sigma$ )	370	287	319
$R_{int}$ (averaged reflexions, $I > 3\sigma$ )	0.008	0.029	0.017
No. of refined parameters	13	13	13
$R_w$ (anharmonic refinement), all reflexions	0.019	0.019	0.017
Goodness of fit, $S$	2.54	2.63	2.22
Unit cell parameter, $a$ (Å)	3.9052(3)	3.9060(3)	3.9217(3)

# THE INVESTIGATION OF THE THERMALLY INDUCED STRUCTURAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES AND THERMAL EXPANSION OF THE $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ HETEROPOLYACID

**A. Kremenović<sup>a</sup>, A. Spasojević-de Biré<sup>b</sup>, Ph. Sciau<sup>c</sup>, R. Dimitrijević<sup>a</sup>,  
U. Mioč<sup>d</sup>, V. Stamenković<sup>d</sup>, Z. Nedić<sup>d</sup>**

<sup>a</sup>*Faculty of Mining and Geology, Djusina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

<sup>b</sup>*Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale (PCM), URA D1907 du  
C.N.R.S., Ecole Centrale Paris, F-92295 Châtenay-Malabry, CEDEX, France*

<sup>c</sup>*Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (CPS) Associé au C.N.R.S., U.R.A. 453, Ecole  
Centrale Paris, F-92295 Châtenay-Malabry, CEDEX, France*

<sup>d</sup>*Faculty of Physical Chemistry, Studentski Trg 16, 11000 Belgrade, Yugoslavia*

The thermally induced changes of microstructure and thermal expansion of the  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  heteropolyacid [1] in the temperature interval from 30-140°C were investigated by the X-ray Powder Diffraction (XRPD) method. The polycrystalline specimens were investigated in the high-temperature cell with the 0.2 °C/min heating/cooling rate [2]. The structure of this heteropolyacid was refined by the Rietveld method [3] from the XRPD data which were collected by the step-scan technique at the temperature  $65.0 \pm 0.2$  °C. The results of investigation of the thermal expansion indicate high sensitivity of the  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  heteropolyacid on thermal shocks. The results of the investigation of the microstructure [4] indicate that the values of dimension of crystallite domain size and root mean square strain does not change significantly until the temperature of 140 °C was reached. For the temperature higher than 155 °C fast phase transformation  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O \rightarrow H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  ( $3 \leq x \leq 6$ ) occurs.

[1] Brown, G.M., Noe-Spirlet, M.-R., Busing, W.R., Levy, H.A., *Acta Cryst.*, B33 (1977), p. 1038

[2] Bérar, J.-F., Calvarin, G., Weigel, D., *J.Appl.Cryst.*, 13 (1980), p. 201

[3] Bérar, J.-F., Garnier, P., APD 2nd Conference N.I.S.T., May 1992, Gaithersburg Md., USA. Available from the www site: <http://rx-crg1.polycnrs-gre.fr/public/xnd.html>

[4] Balzar, D., *J.Appl.Cryst.*, 25 (1992), p. 559

# ИСПИТИВАЊЕ ТЕРМАЛНО ИНДУКОВАНИХ СТРУКТУРНИХ И МИКРОСТРУКТУРНИХ ПРОМЕНА И ТЕРМАЛНЕ ЕКСПАНЗИЈЕ $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ХЕТЕРОПОЛИКИСЕЛИНЕ

**А. Кременовић<sup>a</sup>, А. Спасојевић-де Бире<sup>б</sup>, Ph. Sciau<sup>в</sup>,**

**Р. Димитријевић<sup>a</sup>, У. Миоч<sup>г</sup>, В. Стаменковић<sup>г</sup>, З. Недић<sup>г</sup>**

<sup>a</sup>Рударско-геолошки факултет, Буштина 7, 11000 Београд, Југославија

<sup>б</sup>Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale (PCM), URA D1907 du C.N.R.S., Ecole Centrale Paris, F-92295 Châtenay-Malabry, CEDEX, France

<sup>в</sup>Laboratoire de Chimie-Physique du Solide (CPS) Associé au C.N.R.S., U.R.A. 453, Ecole Centrale Paris, F-92295 Châtenay-Malabry, CEDEX, France

<sup>г</sup>Факултет за физичку-хемију, Студентски трг 16, 11000 Београд, Југославија

Термално индуковане промене микроструктуре и термална експанзија  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  хетерополикиселине [1] у температурном интервалу 30-140 °C испитиване су помоћу дифракције рендгенских зрака са поликристалног материјала. Узорци су испитивани у високо-температурној комори при брзини грејања/хлађења 0,2 °C/min [2]. Структура ове хетерополикиселине је утачињена Ритвелдовом методом [2] из података који су прикупљени степ-скан техником на температури  $65,0 \pm 0,2$  °C. Резултати испитивања термалне експанзије  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  хетерополикиселине показују високу осетљивост овог материјала на температурне шокове. Резултати испитивања микроструктуре [4] указују да до температуре 140 °C нема значајних промена у димензијама кристалита и вредностима микронапрезања. На температури изнад 155 °C долази до брзе трансформације  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O \rightarrow H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$  ( $3 \leq x \leq 6$ ).

[1] Brown, G.M., Noe-Spirlet, M.-R., Busing, W.R., Levy, H.A., *Acta Cryst.*, B33 (1977), p.1038

[2] Bérar, J.-F., Calvarin, G., Weigel, D., *J.Appl.Cryst.*, 13 (1980), p. 201

[3] Bérar, J.-F., Garnier, P., APD 2nd Conference N.I.S.T., May 1992, Gaithersburg Md., USA. Доступно на Internet адреси: <http://rx-crg1.polycnrs-gre.fr/public/xnd.html>

[4] Balzar, D., *J.Appl.Cryst.*, 25 (1992), p. 559

## THE CATION DISTRIBUTION AND MAGNETIC STRUCTURE OF $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$

**D. Rodić<sup>a</sup>, M. Mitrić<sup>a</sup>, R. Tellgren<sup>b</sup>, H. Rundlof<sup>b</sup>, A. Kremenović<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>*Institute of Nuclear Sciences "Vinča", P. O. Box 522, 11001 Belgrade*

<sup>b</sup>*Neutron Research Laboratory, Studsvik, Sweden*

<sup>c</sup>*Faculty of Mining and Geology, Belgrade University, Đušina 7, 11000 Belgrade*

The samples  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) were sintered from corresponding mixed hydroxides that were obtained by coprecipitation of mixed nitrates. The presintering was done at temperature of 950 °C. The samples were subsequently pressed under the pressure of 1.5 t/cm<sup>2</sup> and refired at 1350 °C in order to get samples of higher crystal density.

The neutron diffraction experiment was done, at all the samples, with the neutron wavelength of 1.472 Å in 2θ region 4.00-139.92°, with the step 0.08°, at room temperature and at 10 K. All the samples crystallize in the garnet structure type, in the space group *Ia*3d. The samples  $x = 0, 1, 2$  are collinear ferrimagnetics at 10 K, and the samples  $x = 0, 1$  keep the same magnetic ordering at room temperature. The magnetic structure is described in the grey group *Ia*3d'.

In the garnet structure, yttrium ions occupy dodecahedral positions, iron ions and aluminium ions occupy tetrahedral and octahedral positions. In the mixed iron-aluminium garnets appear the preferential distribution of cations in octahedral and tetrahedral positions. The distribution coefficients of iron in tetrahedral position for the samples  $x = 1, 2, 3$  and 4 are 0.20, 0.35, 0.39 and 0.44, respectively. The magnetic moments of iron ions, at 10 K, in octahedral position are  $4.1\mu_B$ ,  $4.2\mu_B$  and  $3.9\mu_B$  in the samples  $x = 0, 1$  and 2, respectively. The magnetic moments of iron ions in tetrahedral position of  $5.4\mu_B$ ,  $5.4\mu_B$  and  $4.6\mu_B$ , in the samples  $x = 0, 1$  and 2, respectively, are antiparalely oriented to the moments of iron ions in octahedral position.

## РАСПОДЕЛА КАТЈОНА И МАГНЕТНА СТРУКТУРА $Y_3 Fe_{5-x} Al_x O_{12}$

**Д. Родић<sup>a</sup>, М. Митрић<sup>a</sup>, R. Tellgren<sup>b</sup>, H. Rundlof<sup>b</sup>,**  
**А. Кременовић<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Институт за нуклеарне науке "Винча", п.п. 522, 11001 Београд

<sup>b</sup> Neutron Research Laboratory, Studsvik, Sweden

<sup>b</sup> Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7, 11000  
Београд

Узорци  $Y_3 Fe_{5-x} Al_x O_{12}$  ( $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ ) синтеровани су од одговарајућих мешовитих хидроксида који су добијени методом заједничког таложења из смешаних нитрата. Предсинтеровање је извршено на температури од 950 °C. Узорци су затим пресовани под притиском 1,5 t/cm<sup>2</sup> и поново жарени на температури 1350 °C чиме су добијени узорци веће кристалне густине.

Неутронски дифракциони експеримент је извршен на свим узорцима и то са таласном дужином неутрона 1,472 Å у  $2\theta$  распону 4,00-139,92°, са кораком 0,08° на собној температури и на 10 K. Сви узорци кристалишу у структурном типу граната, просторна група  $Ia3d$ . Узорци  $x = 0, 1, 2$  су колинеарни феримагнетици на 10 K, а узорци  $x = 0, 1$  очувавају исто магнетно уређење и на собној температури. Магнетна структура описана је у сивој групи  $Ia3d'$ .

У структури граната јони итријума заузимају додекаедарске положаје, а јони гвожђа јони алуминијума тетраедарске и октаедарске положаје. У мешовитим гранатима гвожђа и алуминијума долази до преферентне расподеле катјона у октаедарском и тетраедарском положају. Кофицијенти расподеле гвожђа у тетраедарском положају за узорке  $x = 1, 2, 3, 4$  су 0,20; 0,35; 0,39 и 0,44, респективно. Магнетни моменти јона гвожђа, на 10 K, износе у октаедарском положају  $4,1\mu_B$ ,  $4,2\mu_B$  и  $3,9\mu_B$  у узорцима  $x = 0, 1, 2$ , респективно. Њима су антипаралелно оријентисани магнетни моменти јона гвожђа у тетраедарском положају од  $5,4\mu_B$ ,  $5,4\mu_B$  и  $4,6\mu_B$ , у узорцима  $x = 0, 1, 2$ , респективно.

## EFFECT OF SOLVENT ON CRYSTAL STRUCTURE FORMATION OF THE Ni(II) COMPLEX WITH ACETYLACETONE BIS(S-PROPYLISOTHOSEMICARBAZONE)

**M. Rakočević, V.I. Češljević, V.M. Leovac and V. Divjaković**

*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3-4*

*YU-21000 Novi Sad*

The reaction of Ni(II) acetate, S-propylisothiosemicarbazidehydrogen-iodide and acetylacetone in warm methanol (MeOH) yielded the brown complex of the composition  $[Ni(HL)]I \cdot MeOH$ , where HL is the monoanion of the tetradentate ligand acetylacetone bis(S-propylisothiosemicarbazone). The obtained crystalline product is characterized by a very disturbed crystal lattice, which is suggested by the oscillation and Weissenberg patterns of X-ray diffraction. Slow recrystallization of the product from MeOH resulted in large crystals with a developed morphology of the external form, but again with a high degree of lattice disturbance, so that X-ray analysis of the obtained paracrystalline compound was not possible. However, recrystallization of the starting sample from ethanol (EtOH), isopropanol (<sup>i</sup>PrOH) and acetone (Me<sub>2</sub>CO) produced high-quality crystals of the corresponding monosolvates suitable for X-ray structure analysis. Thus, preliminary results of crystal structure of the monosolvate  $[Ni(HL)]I \cdot EtOH$  [1] was indicated the existence of  $[Ni(HL)]^+$  and I<sup>-</sup> as basic structural units. A more detailed analysis of the Fourier difference map in the final stage of structure refinement showed that the elementary cell additionally contains a free EtOH molecule. Such a result was in agreement with the results of crystal density measurement and mass loss at drying at temperatures below 100°C.

By determining crystallographic data of the new complexes obtained by recrystallization from <sup>i</sup>PrOH and Me<sub>2</sub>CO, as well as by measuring of their mass loss after drying it was found that in each case the complex contains one molecule of the corresponding solvent. Besides, the X-ray analysis data show that the monosolvates with EtOH and <sup>i</sup>PrOH are isomeric and belong to the triclinic space group  $P\bar{1}$ . The crystal lattice of  $[Ni(HL)]I \cdot Me_2CO$ , which also belongs to the triclinic system, has an approximately twice larger elementary cell (because of doubling of the period along *a* axis) compared to the one of isomorphic alcoholic monosolvates.

[1] Divjaković V., Fazlić R., Leovac V. M. and Češljević V., *IX Yugoslav Congress of Chemistry and Chemical Technology*, Abstracts of Papers II 53-a, Herceg Novi, 1992.

# УТИЦАЈ РАСТВАРАЧА НА ФОРМИРАЊЕ КРИСТАЛНЕ РЕШЕТКЕ КОМПЛЕКСА Ni(II) СА БИС(S-ПРОПИЛИЗОТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ) АЦЕТИЛАЦЕТОНА

**М. Ракочевић, В.И. Чешљевић, В.М. Леовац и В. Дивјаковић**  
*ПМФ, Универзитет у Новом Саду, Трг Д. Обрадовића 3-4, YU-21000 Нови Сад*

Реакцијом Ni(II)-ацетата, S-пропилизотиосемикарбазидхидроген-јодида и ацетилацетона у топлом метанолу (MeOH) настаје мрко обојен комплекс састава [Ni(HL)]I-MeOH, где је HL моноанјон тетрадентатног лиганда бис(S-пропилизотиосемикарбазон) ацетилацетона. Добијени комплекс одликује се веома нарушеном кристалном решетком на шта упућују осцилациони и Weissenberg-ови снимци дифракције рендгенских зрака. Спором рекристализацијом овог производа из метанола настају крупни узорци са разуђеном морфологијом хабитуса или опет високог степена нарушења кристалне решетке, услед чега рендгенска анализа добијеног паракристалног једињења није била могућа. Међутим, рекристализацијом полазног материјала из етанола (EtOH), изопропанола (<sup>i</sup>PrOH) и ацетона (Me<sub>2</sub>CO) настају квалитетни кристали одговарајућих моносолвата погодни за рендгенску структурну анализу. Тако, почетни резултати структурне анализе моносолвата [Ni(HL)]I-EtOH [1] указали су на постојање основних структурних јединица [Ni(HL)]<sup>+</sup> и Г. Детаљним разматрањем диферентне Fourier-ове мапе, на завршном стадијуму утачњавања структуре, утврђено је да се поред ових структурних јединица у елементарној ћелији кристала налази и један слободан молекул EtOH. Овакав резултат је у складу са резултатима мерења густине кристала као и губитка масе при сушењу на низким температурама (до 100 °C). Одређивањем кристалографских података нових комплекса добијених рекристализацијом из <sup>i</sup>PrOH и Me<sub>2</sub>CO као и мерењем губитка масе при сушењу, утврђено је да у њихов састав, такође, улази по један молекул одговарајућег солвента. Поред тога, кристалографски подаци показују да су моносолвати са EtOH и <sup>i</sup>PrOH изоморфни и да припадају триклиничкој просторној групи P<sub>1</sub>. Кристалну решетку [Ni(HL)]I-Me<sub>2</sub>CO, која такође припада триклиничном систему, карактерише двоструко већа елементарна ћелија (због удвајања *a* периода) у односу на елементарну ћелију изоморфних алкохолних моносолвата.

[1] Дивјаковић В., Фазлић Р., Леовац В.М. и Чешљевић В., *IX Југословенски конгрес хемије и хемијске технологије*, Херцег Нови, II 53-a, 1992.

## THE INFLUENCE OF TRIBOPHYSICAL ACTIVATION ON CHANGES OF MICROSTRUCTURAL PARAMETERS OF THE SINTERED ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

**Z.V.Žakula<sup>a</sup>, B.Marinković<sup>a</sup>, S.Đurić<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Center for Multidisciplinary Studies University of Belgrade, Kneza Višeslava 1a,  
Belgrade, Yugoslavia

<sup>b</sup>Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Dušina 7, Belgrade, Yugoslavia

The mixture of 50 mol.% ZnO and 50 mol.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders was tribophysically activated [1] in high energy vibro mill in interval of 0, 40 and 80 minutes. The obtained powders were pressed at p=1 MPa into samples of 10 mm in diameter. All samples were sintered at 900°C for 240 minutes. The presence of three crystal phases: ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were confirmed in samples sintered at 900 °C by X-ray powder diffraction (XRPD). Microstructural analysis of spinel ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was performed in crystallographic direction [110] on the basis of diffraction lines (220) and (440). The profile-fitting procedure was carried out by computer program FULLPROF [2]. Microstructural parameters, like mean crystallite sizes and its distributions, lattice microstrains and dislocation densities were calculated by BREADTH [3] and WAXS [4] computer programs.

- [1] Tkačova, K., Mechanical Activation of Minerals, VEDA, Publishing House of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, (1989), p. 109
- [2] Rodriguez-Carvajal, J., "FULLPROF: A Program for Reitveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990), p. 127
- [3] Balzar, D., *J. Res. Nat. Inst. Stand. Tech.*, 98, 3, (1993), p. 321
- [4] Enzo, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A., Polizzi, S., *J. Appl. Cryst.*, 21, (1988), p. 543

# УТИЦАЈ ТРИБОФИЗИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ НА ПРОМЕНУ МИКРОСТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТАРА У СИНТЕРОВАНОМ СИСТЕМУ $\text{ZnO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$

**З.В.Жакула<sup>a</sup>, Б.Маринковић<sup>a</sup>, С.Ђурић<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, Кнеза Вишеслава 1а, Београд, Југославија

<sup>b</sup> Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7, Београд, Југославија

Смеша прахова 50 мол.%  $\text{ZnO}$  и 50 мол.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , трибофизички је активирана [1] у високоенергетском вибрационом млину у временском интервалу од 0, 40 и 80 минута. Од добијеног праха су пресовани узорци пречника 10 mm, на  $p=1$  MPa. Сви узорци су синтетизовани на 900 °C у току 240 минута. Дифракцијом рендгенских зрака са поликристалних синтетизованих узорака утврђено је присуство три кристалне фазе:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и спинела  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Након прелиминарне анализе дифрактограма синтетизованих узорака издвојене су дифракционе линије (220) и (440), које су додатно анализиране побољшаном бројачком статистиком у циљу израчунавања микроструктурних параметара. Експериментални дифракциони профил анализираних линија утврђен је програмом FULLPROF [2]. На основу добијених вредности за ширину на полувисини дифракционих линија и удела Гаусс-ове функције рачунате су средње димензије кристалита, микронапрезања и густина дислокација коришћењем програма BREADTH [3] и WAXS [4].

- [1] Tkačova, K., Mechanical Activation of Minerals, VEDA, Publishing House of the Slovak Academy of Sciences, Bratislava, (1989), str.109
- [2] Rodriguez-Carvajal, J., "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France (1990), str.127
- [3] Balzar, D., *J. Res. Nat. Inst. Stand. Tech.*, 98, 3, (1993), str.321
- [4] Enzo, S., Fagherazzi, G., Benedetti, A., Polizzi, S., *J. Appl. Cryst.*, 21, (1988), str.543

## INFLUENCE OF TRIBOPHYSICAL ACTIVATION ON CRYSTAL STRUCTURE OF BARIUM-TITANATE

**B.D.Stojanović<sup>a</sup>, V.Pavlović<sup>a</sup>, B.Marinković<sup>a</sup>, T.Srećković<sup>a</sup>, S.Đurić<sup>b</sup>, M.M.Ristić<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Center for Multidisciplinary Studies University of Belgrade, Kneza Višeslava 1A, 11000 Belgrade*

<sup>b</sup> *Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade*

Initial powders of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> were homogenized and then tribophysically activated at different time range (0, 3, 30, 90, 180 minutes) [1]. After that, the phase composition was determinated by X - ray powder diffraction (XRPD) method. The products of reactions in solid state, after calcination of tribophysically activated powders at 700 °C for one hour, were determined by comparative analysis of X - ray powder diffractograms. The crystallographic data for barium - titanate ceramics, sintered in the range from 900 °C to 1100 °C, were evaluated on the basis of received diffraction profiles and computer program LSUCRI-87.

By a comparative analysis of obtained results, the influence of tribophysical activation on changes of parameters of the unit cells and phase composition were examined [2].

[1] Tkačova, K., Mechanical Activation of Minerals, Elsevier science publishers, Amsterdam, (1989), p. 38

[2] Stojanović, B., Pavlović, V., Živković, Lj., Branković, G., Ristić, M.M., *Sci. Sint.*, 27(1995), p. 169-173

## УТИЦАЈ ТРИБОФИЗИЧКЕ АКТИВАЦИЈЕ НА КРИСТАЛНУ СТРУКТУРУ БАРИЈУМ-ТИТАНАТА

Б.Д.Стојановић <sup>а</sup>, В.Павловић <sup>а</sup>, Б.Маринковић <sup>а</sup>, Т.Срећковић <sup>а</sup>,  
С.Бурић <sup>б</sup>, М.М.Ристић <sup>а</sup>

<sup>а</sup> Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, Кнеза  
Вишеслава 1А, 11000 Београд

<sup>б</sup> Рударско - геолошки факултет, Ђушина 7, 11000 Београд

Полазни прахови  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  су хомогенизовани, а затим трибофизички активирани у различитим временским интервалима (0, 3, 30, 90, 180 минута) [1]. После трибофизичке активације одређен је фазни састав дифракцијом рендгенских зрака. Праћење продуката реакције у чврстој фази, након калцинације на  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  у току једног часа трибофизички активираних прахова, вршено је упоредном анализом добијених дифрактограма. Кристалографски подаци за баријум - титанатну керамику, синтетовану у интервалу између  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  добијени су анализом дифракционих профиле и коришћењем компјутерског програма LSUCRI-87.

Упоредном анализом добијених резултата размотрен је утицај трибофизичке активације на промену параметара кристалне решетке и фазног састава [2].

[1] Tkačova, K., Mechanical Activation of Minerals, Elsevier science publishers, Amsterdam, (1989), p. 38

[2] Stojanović, B., Pavlović, V., Živković, Lj., Branković, G., Ristić, M.M., *Sci. Sint.*, 27 (1995), p. 169-173

## DETERMINATION OF THE PHYSICAL PARAMETERS OF SOME POLYCRYSTAL STEROIDS

**F. Koczó<sup>a</sup>, M. Đurendić<sup>b</sup>, D. Lazar<sup>b</sup>, S. Stanković<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Faculty of Civil Engineering, University of Novi Sad, Kozaračka 2a, 24000 Subotica,  
Yugoslavia

<sup>b</sup> Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Yugoslavia

For a newly synthesized steroid compounds, whose structure is under current investigation, as well as for some commercial steroids, the measurement of the physical parameters has been performed to enable the correlation with their structures.

In this work the results of the measurements of relative permittivity (1) and conductivity are presented. The densities of the compounds were measured by the gravimetric method. The specimens were prepared in the form of tablets under high pressure.

It was found for all compounds that the relative permittivity was not changed in the wide temperature range from -80 to 50 °C. For 3β-hydroxy-5-androstene-16-oximino-17-one the relative permittivity and conductivity suddenly decreases at 82 °C, probably due to partial fragmentation of the five membered D-ring of the steroid skeleton, leading to the appearance of extremely polar D-seco acid, whose structure should be confirmed by the supplemental examinations. The permittivity and conductivity of other steroidal compounds under investigations increases monotonously near by the melting point

(1) Koczó, F., Dulić, M., Horvát, L., *Acta Physica et Chemica (Szeged)*, Fasciculi 3-4 (1984).

## ОДРЕЂИВАЊЕ ФИЗИЧКИХ ПАРАМЕТАРА СЕРИЈЕ ПОЛИКРИСТАЛИЧНИХ СТЕРОИДА

**F. Koczó<sup>a</sup>, M. Ђурендић<sup>b</sup>, Д. Лазар<sup>b</sup>, С. Станковић<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Грађевински факултет, Универзитет у Новом Саду, Козарачка 2а, 24000  
Суботица, Југославија

<sup>b</sup> Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад,  
Југославија

Новосинтетизованим стероидним једињењима, чија је рендгеноструктурна анализа у току, као и неким комерцијалним стероидима мерени су и анализирани одговарајући физички параметри у циљу успостављања корелације између ових параметара и структуре.

У раду су изложени резултати мерења релативне пермеабилности (1) и проводљивости поменутих једињења у температурском интервалу од -80 до 160 °C. Густине узорака одређене су гравиметријском методом. Узорци су припремани у облику таблета под високим притиском.

Утврђено је да се код свих испитиваних једињења релативна пермеабилност не мења у широком температурном интервалу од -80 до 50 °C. Код 3β-хидрокси-5-андростен-16-оксимино-17-она на 82 °C долази до скоковитог смањења релативне пермитивности и проводљивости. Предпоставља се да долази до делимичне фрагментације петочланог D-прстена у стероидном скелету молекула при чему настаје веома поларна D-секо киселина, што би требала да потврди структурна анализа добијеног једињења после хлађења. Код осталих једињења ови параметри почињу монотоно да расту у близини тачке топљења.

- (1) Koczó, F., Dulić, M., Horvát, L., *Acta Physica et Chemica (Szeged)*, Fasciculi 3-4 (1984).

## PREPARATION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

**D. Poleti<sup>a</sup>, Lj. Karanović<sup>b</sup> and J. Petrović<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade

<sup>b</sup>Faculty of Mining and Geology, Djušina 7, 11000 Belgrade

Bismuth(III) oxide occurs in four ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  and  $\delta$ ) polymorphic modifications. One of them,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , is optically active, piezoelectric and photoconductive and has growing importance in ceramics and glass industry. The actual formula of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  should be written as  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ . One example is  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , also known as mineral Sillenite. In the body-centered structure of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (sp. gr. *I*23) there is a tetrahedral M-site, which can be partially or fully occupied by atoms with an oxidation number between +I and +V. It is believed that presence of tetrahedral atoms stabilize structure, so that existence of a pure  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  is still questionable.

In this study we have investigated possibilities to prepare  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  doped with Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, V, Sb or Pb at temperatures between 680 and 800 °C. With exception of Cr, Ni and Sb it was possible to prepare a pure, or almost pure  $\gamma$ -phase. Their cell parameters ranged from 10.10 to 10.27 Å. In the samples containing Si the coexistence of two  $\gamma$ -phases with quite different cell parameters was observed. In some cases  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  with Bi:M ratio higher than 12:1 was also obtained.

Ability to obtain  $\gamma$ -phase, measured by reaction temperature and time of thermal treatment decreases in the following order: Pb > V > Ti > Si ≈ Mn ≈ Co ≈ Zn.

If unit cell parameters of prepared  $\gamma$ -phases and some selected literature values are plotted versus  $M^{n+}$  ionic radii it is observed that the data lie on two straight lines with different slope and intercept. The upper line includes only  $M^{+V}$  elements (P, As, Sb, V) and Pb<sup>+IV</sup>.

The results will be discussed in terms of different structural models for  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , with special attention paid to the model proposed recently by Radaev and co-workers [1,2]. The existence of separate line for  $M^{+V}$  atoms confirms Radaev's suggestion that the structure of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  can accommodate excess of oxygen in the (1/2,0,0) position. For example, the sample containing V can be presented by formula  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.03}^{3+}\text{V}_{0.89}^{5+}\square_{0.08})\text{O}_{20.27}$ .

- [1] Radaev S. F., Muradyan L. A., Simonov V. I., *Acta Cryst.*, B47 (1991), p. 1
- [2] Radaev S. F., Simonov V. I., *Kristallografiya*, 37 (1992), p. 91

## ДОБИЈАЊЕ И СТРУКТУРНЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Д. Полети<sup>a</sup>, Љ. Караповић<sup>б</sup> и Ј. Петровић<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Технолошко-металуршки факултет, Карнегијева 4, 11000 Београд

<sup>б</sup> Рударско-геолошки факултет, Бушина 7, 11000 Београд

Бизмут(III)-оксид се јавља у четири ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ ) полиморфне модификације. Једна од њих,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , је оптички активна, пиезоелектрична и фотопроводна, па има све већи значај у индустрији керамике и стакла. Стварну формулу  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  требало би писати као  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ . Један пример је  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ , познат и као минерал силенит. У запремински центрираној ћелији  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (просторна група I23) постоји тетраедарски М-положај, који може бити делимично или потпуно попуњен атомима чији су оксидациони бројеви између +I и +V. Присуство атома у тетраедарским положајима вероватно стабилизује структуру, тако да је постојање чистог  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  још увек дискутабилно.

У овом раду истраживане су могућности добијања  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  допираног са Si, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, V, Sb и Pb на температурата од 680 до 800 °C. Са изузетком код Cr, Ni и Sb, било је могуће припремити чисту или скоро чисту  $\gamma$ -фазу. Параметри ћелија налазе се у опсегу од 10,10 до 10,27 Å. Код узорака који садрже Si добијене су две  $\gamma$ -фазе са врло различитим параметрима ћелија.

Могућност добијања  $\gamma$ -фазе, мерена реакционом температуром и временом термичког третмана, опада следећим редом: Pb > V > Ti > Si ≈ Mn ≈ Co ≈ Zn. Када се параметри јединичне ћелије добијених  $\gamma$ -фаза и одабране вредности из литературе прикажу у односу на јонске радијусе  $M^{n+}$  запажа се да подаци леже на две праве са различитим нагибом и одсечком. Горња права укључује само  $M^{V+}$  елементе (P, As, Sb, V) и  $Pb^{+IV}$ .

Резултати ће бити дискутовани са аспекта различитих структурних модела  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Постојање посебне праве за  $M^{V+}$  атоме, потврђује модел Радајева [1,2], по коме структура  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  може да прими вишак атома кисеоника у (1/2,0,0) положај. Узорак са ванадијумом може се представити формулом  $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0.03}^{3+}\text{V}_{0.89}^{5+}\square_{0.08})\text{O}_{20.27}$ .

[1] Radaev S. F., Muradyan L. A., Simonov V. I., *Acta Cryst.*, B47 (1991), p. 1

[2] Radaev S. F., Simonov V. I., *Kristallografiya*, 37 (1992), p. 91

## EVOLUTION OF CRYSTALLITE PARAMETERS OF COLD SINTERED COBALT POWDER EVALUATED BY SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

**B.A. Marinković<sup>a</sup>, Z. Rakočević<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Center for Multidisciplinary Studies University of Belgrade, Kneza Višeslava 1A, 11000 Belgrade

<sup>b</sup> Institute for Nuclear Sciences "Vinča", P.P. 522, 11001 Belgrade

Cold sintering is a modern metallurgical method for consolidation of advanced materials with high mechanical properties [1]. Plastic flow, as a dominant mechanism of consolidation of materials during cold sintering, is associated both with generation, motion, interaction and accumulation of dislocations and evolution of crystallite sizes and shapes. Evolution of cobalt crystallite sizes and shapes caused by pressing pressure (0.1 to 1.0 GPa) was evaluated by Scanning Tunneling Microscope (STM) NanoScope III, with Pt - Ir tip. The STM images were obtained in height and current mode, alternately. Samples were analyzed in air, at room temperature with bias voltage ranging from 4.5 to 5.1 mV and tip currents from 37 to 41 nA. It was noticed significant change in crystallite shapes with increase of pressing pressure. Also, changes of cobalt mean crystallite sizes are in good agreement with results evaluated by X - ray powder diffraction (XRPD) [2].

[1] Gutmanas, E.Y., *Powder Metallurgy Inter.*, 15 (1983), p. 129 - 132

[2] Marinković, B., Kremenović, A., Stojanović, B., Ristić, M.M., Book of Abstacts of ECM-17 Seventeenth European Crystallographic Meeting, IUCr, Lisboa, (1997)

# ЕВОЛУЦИЈА КРИСТАЛИТА КОБАЛТА ТОКОМ ХЛАДНОГ СИНТЕРОВАЊА ПРАЋЕНА СКАНИРАЈУЋОМ ТУНЕЛСКОМ МИКРОСКОПИЈОМ

**Б. А. Маринковић<sup>а</sup>, З. Ракочевић<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Центар за мултидисциплинарне студије Универзитета у Београду, Кнеза Вишеслава 1A, 11000 Београд

<sup>б</sup> Институт за нуклеарне науке Винча, П.П. 522, 11001 Београд

Хладно синтеровање је савремен металуршки метод за добијање материјала високих механичких својстава [1]. Пластично течење, као доминирајући механизам консолидације материјала током хладног синтеровања, директно је повезано са настањем, кретањем, интеракцијом и умрежавањем дислокација, односно променом димензија и облика кристалита. Ова промена кристалита кобалта у функцији притисака (од 0,1 до 1,0 GPa), праћена је сканирајућим тунелским микроскопом типа NanoScope III, са Pt-Ir електродом, коришћеном због своје инертности у ваздуху. Експеримент је урађен на собној температури коришћењем висинског и струјног мода. Микроскопирање су површине хладно синтерованог кобалта коришћењем напона тунелирања од 4,5 до 5,1 mV и струје тунелирања од 37 до 41 nA. Уочена је значајна промена облика кристалита кобалта са повећавањем притисака. Такође, промена средњих величина кристалита кобалта је у сагласности са резултатима добијеним ренгенском дифракцијом [2].

[1] Gutmanas, E.Y., *Powder Metallurgy Inter.*, 15 (1983), p. 129 - 132

[2] Marinković, B., Kremenović, A., Stojanović, B., Ristić, M.M., Book of Abstacts of ECM-17 Seventeenth European Crystallographic Meeting, IUCr, Lisboa, (1997)