

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**VII КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**
Изводи радова

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

БЕОГРАД – BELGRADE
1998

ISSN 0354-5741

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**VII КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова**

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

БЕОГРАД - BELGRADE
1998

VII КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

VII CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Издавач - Publisher:

- Српско Кристалографско Друштво,
Ђушина 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:

Љиљана Караповић – Ljiljana Karanović

Технички уредник - Technical editor:

Љиљана Караповић – Ljiljana Karanović
Александар Кременовић – Aleksandar Kremenović

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
1998

**VII КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**
Врњачка Бања, 10-12. 9. 1998.

**VII CONFERENCE
OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**
Vrnjačka Banja, 10-12. 9. 1998.

НАУЧНИ ОДБОР / SCIENTIFIC COMMITTEE:

- S. Stanković, PMF, Novi Sad
- D. Rodić, INN "Vinča", Beograd
- D. Poleti, TMF, Beograd

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР / ORGANIZING COMMITTEE:

- Lj. Karanović, RGF, Beograd
- A. Kremenović, RGF, Beograd
- K. Andđelković, HF, Beograd
- A. Kapor, PMF, Novi Sad

CONTENTS - САДРЖАЈ

PLENARY LECTURES - ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

Б. Antić, M. Mitić, D. Rodić RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURAL AND OTHER PHYSICAL PROPERTIES IN MAGNETIC BIXBYITES.....	2
Б. Антић, М. Митрић, Д. Родић ВЕЗА СТРУКТУРНИХ И ДРУГИХ ФИЗИЧКИХ ОСОБИНА У МАГНЕТНИМ БИКСБИТИМА	6

ORAL PRESENTATIONS - САОПШТЕЊА

Ž. K. Jaćimović, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, E. Z. Ivegeš, V. M. Leovac SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE $(R_3PzH)_2[Hg(SCN)_4]$, (R_3PzH) =MONOCATION OF THE 3(5)-AMINO-4-ACETYL-5(3)METHYL PYRAZOLE).....	12
Ž. K. Jaćimović, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, E. Z. Ivegeš, V. M. Leovac SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA $(R_3PzH)_2[Hg(SCN)_4]$, (R_3PzH) =MONOKATJON 3(5)-AMINO-4-ACETIL-5(3)METILPIRAZOLA).....	13
S. Novaković, Z. D. Tomić, G. A. Bogdanović, Ž. K. Jaćimović, V. M. Leovac SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[CuCl_2L]$, COMPLEX ($L=3,5$ -DIMETHYL PYRAZOLE-1-CARBOXYAMIDIN)	14
S. Novaković, Z. D. Tomić, G. A. Bogdanović, Ž. K. Jaćimović, V. M. Leovac SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA $CuCl_2$ SA 3,5-DIMETILPIRAZOL-1-KARBOKSAMIDINOM.....	15
K. Babić-Samardžija, S. Sovilj, G. Vučković, N. Matsumoto SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE UNSYMMETRIC (μ -OXALATO)-[N,N',N'',N'''-TETRAKIS(2-PYRIDYL METHYL)]-1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRADECANEDICOBALT(II)-PERCHLORATE TRIHYDRATE.....	16
K. Babić-Samardžija, S. Sovilj, G. Vučković, N. Matsumoto SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA ASIMETRIČNOG (μ -OKSALATO)-[N,N',N'',N'''-TETRAKIS(2-PIRIDIL METIL)]-1,4,8,11-TETRAAZACICLOTETRADEKANDIKOBALT(II)-PERHLORAT-TRIHIDRAT.....	17
M. Rakočević, V. Češljević, V. M. Leovac, V. Divjaković, Lj. Golič CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF <i>bis</i> (S-PROPYLISOTHOSEMICARBAZONE) ACETYLACETONATONICKEL(II) THIOCYANATE	18
M. Rakočević, V. Češljević, V. M. Leovac, V. Divjaković, Lj. Golič KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA <i>bis</i> (S-PROPILIZOTIOSEMIKARBAZON)-ACETYLACETONATONIKAL(II)-TIOCIJANATA	19

D. J. Radanović, <u>V. D. Miletić</u> , T. Ama, H. Kawaguchi STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF THE <i>trans</i> (O ₅) (-) ₅₄₆ -ISOMER OF LITHIUM (ETHYLENEDIAMINE-N,N,N'-TRIACETATO-N'-3-PROPIONATO)COBALTE(III) MONOHYDRATE, (-)546- <i>trans</i> (O ₅)-Li [Co(ed3ap)]·H ₂ O. STRAIN ANALYSIS OF [Co(EDTA-TYPE)] ⁺ CHELATES IN RELATION TO THEIR OCTAHEDRAL DISTORTION.....	20
D. J. Radanović, <u>V. Miletić</u> , T. Ama, H. Kawaguchi STRUKTURA I APSOLUTNA KONFIGURACIJA <i>trans</i> (O ₅)(-) ₅₄₆ -IZOMERA LITIJUM (ETILEN-DIAMIN-N,N,N'-TRIACETATO-N'-3-PROPIONATO)KOBALTAT(III) MONOHIDRATA, (-)546- <i>trans</i> (O ₅)-Li [Co(ed3ap)]·H ₂ O. ANALIZA NAPONA [Co(EDTA-TYP)] ⁺ KOMPLEKSA U ODNOSU NA NJIHOVU OKTAEDARSKU DISTORZIJU.....	21
I. Bernal, J. Cetrullo, J. Myrczek, B. S. Ricci, Jr., D. J. Radanović, <u>S. R. Trifunović</u> STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF K _{1/2} (H ₅ O ₂) _{1/2} {(-) _D - <i>trans</i> (O ₆) [Co(1,3-SS-pddadp)]}·H ₂ O.....	22
I. Bernal, J. Cetrullo, J. Myrczek, B. S. Ricci, Jr., D. J. Radanović, <u>S. R. Trifunović</u> STRUKTURA I APSOLUTNA KONFIGURACIJA K _{1/2} (H ₅ O ₂) _{1/2} {(-) _D - <i>trans</i> (O ₆) [Co(1,3-SS-pddadp)]}·H ₂ O.KOMPLEKSA.	23
A. Bacchi, G. Pelizzetti, <u>I. Ivanović</u> , V. M. Leovac, K. Andelković Cu(II), Ni(II) AND Fe(III) COMPLEXES WITH 2',2''-(2,6-PYRIDINDIYL DIETHYLIDENE)DIOXAMOHYDRAZIDE(H ₂ dapsox) IN A MONOANIONIC FORM. THE CRYSTAL STRUCTURE OF [Cu(Hdapsox)H ₂ O]ClO ₄	24
A. Bacchi, G. Pelizzetti, <u>I. Ivanović</u> , V. M. Leovac, K. Andelković KOMPLEKSI Cu(II), Ni(II) I Fe(III) SA 2',2''-(2,6-PYRIDINDIYL DIETILIDEN)DIOKSAMOHIDRAZIDOM(H ₂ dapsox) U MONOANJONSKOJ FORMI. KRISTALNA STRUKTURA [Cu(Hdapsox)H ₂ O]ClO ₄	25
<u>D. Rodić</u> , B. Antić, R. Tellgren THE TEMPERATURE DEPENDANCE OF STRUCTURAL PARAMETERS AND MAGNETIC MOMENTS OF Co _{3-x} Sb _x O ₄ SPINEL.....	26
<u>Д. Родић</u> , Б. Антић, R. Tellgren ТЕМПЕРАТУРСКА ЗАВИСНОСТ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРЕАРА И МАГНЕТИХ МОМЕНТАТА Co _{3-x} Sb _x O ₄ СПИНЕЛА.....	27
<u>V. Spasojević</u> , D. Rodić, V. Kusigerski, R. Tellgren CRYSTAL AND MAGNETIC STRUCTURE OF Ni _{1-x} Zn _x O SOLID SOLUTION.....	28
<u>В. Спасојевић</u> , Д. Родић, В. Кусигерски, R. Tellgren КРИСТАЛНА И МАГНЕТНА СТРУКТУРА ЧВРСТИХ РАСТВОРА Ni _{1-x} Zn _x O	29
<u>O. Filipović</u> , B. Čabrić, T. Despotović CRYSTALLIZATION TESTING IN A CYLINDRICAL FURNACE.....	30
<u>О. Филиповић</u> , Б. Чабрић, Т. Деспотовић ТЕСТИРАЊЕ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ У ЦИЛИНДРИЧНОЈ ПЕЋИ.....	31

<u>T. Despotović</u> , B. Čabrić, O. Filipović CRYSTALLIZATION COOLER IN A CRUCIBLE FURNACE.....	32
<u>Т. Деспотовић</u> , Б. Чабрић, О. Филиповић КРИСТАЛИЗАЦИОНИ ХЛАДЊАК У ТИГЛ ПЕЋИ.....	33
<u>A. Kapor</u> , N. Furmanova, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, L. Simon, G. Bernáth THE MOLECULAR STRUCTURE OF 3-PHENYL-6,7-DIMETHOXYISOQUINOLINE.....	34
<u>A. Kapor</u> , N. Furmanova, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, L. Símon, G. Bernáth MOLEKUL SKA STRUKTURA 3-FENIL-6,7-DIMETOKSIZOHINOLINA.....	35
<u>S. Stanković</u> , D. Lazar, A. Kálmán, Gy. Argay, E. Đurendić, K. Penov-Gaši, I. Gut STRUCTURAL, SPECTRAL AND ENERGETICAL INVESTIGATIONS OF 2,2',2''-TRIS(SALICYLOYLOXY)-TRIETHYLLAMINE.....	36
<u>S. Stanković</u> , D. Lazar, A. Kálmán, Gy. Argay, E. Đurendić, K. Penov-Gaši, I. Gut STRUKTURNA, SPEKTRALNA I ENERGETSKA ISPITIVANJA 2,2',2''-TRIS(SALICILOLOKS)-TRIETILAMINA.....	37
<u>D. Lazar</u> , S. Stanković, A. Kálmán, Gy. Argay, E. Đurendić, K. Penov-Gaši STRUCTURAL ENERGETICAL INVESTIGATIONS OF 2,2'-BIS(SALICYLOYLOXY)- -N-PHENYL-DIETHYLLAMINE.....	38
<u>D. Lazar</u> , S. Stanković, A. Kálmán, Gy. Argay, E. Đurendić, K. Penov-Gaši STRUKTURNA I ENERGETSKA ISPITIVANJA 2,2'-BIS(SALICILOLOKS)- -N-FENIL-DIETILAMINA.....	39
<u>Lj. Karanović</u> , D. Poleti, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré STRUCTURE OF HYDROGENPHTHALATO-BIS(1,10-PHENANTHROLINE)COBALT(II) HYDROGENPHTHALATE MONOHYDRATE.....	40
<u>Lj. Karanović</u> , D. Poleti, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré STRUKTURA BIS(1,10-FENANTROLIN)HIDROGENFTALATO-KOBALT(II) HIDROGENFTALATA- -MONOHIDRATA.....	41
<u>Lj. Karanović</u> , D. Poleti, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré STRUCTURE OF DISODIUM HEXAAQUACOBALT(II) DIHYDROGEN PYROMELLITATE TETRAHYDRATE.....	42
<u>Lj. Karanović</u> , D. Poleti, G. A. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré STRUKTURA DINATRIJUM HEKSAAKVAKOBALT(II) DIHIDROGENPIROMELITATA-TETRAHIDRATA.....	43
<u>M. Vučinić</u> , S. Rakić, A. Kapor, D. Rodić THE REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ FROM POWDER DIFFRACTION DATA.....	44
<u>M. Vučinić</u> , S. Rakić, A. Kapor, D. Rodić UTAČNJAVAњE KRISTALNE STRUCTURE $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ IZ DIFRAKCIIONIH PODATAKA PRAHA.....	45
<u>J. Blanuša</u> , D. Rodić, M. Mitrić CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Tm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$	46
<u>J. Blanuša</u> , D. Rodić, M. Mitrić KRISTALNA STRUCTURA $\text{Tm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$	47

<u>J. Rogan</u> , Lj. Karanović, D. Poleti SYNTHESIS OF γ -Bi ₂ O ₃ IN TERNARY SYSTEMS.....	48
<u>J. Rogan</u> , Lj. Karanović, D. Poleti SINTEZA γ -Bi ₂ O ₃ U TERNARNIM SISTEMIMA.....	49
<u>Z. Branković</u> , D. Poleti, Lj. Karanović, M. Zdujić, Č. Jovalekić MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF γ -BISMUTH OXIDE AND SOME COMPLEX SPINELS.....	50
<u>Z. Branković</u> , D. Poleti, Lj. Karanović, M. Zdujić, Č. Jovalekić MEHANOHEMIJSKA SINTEZA γ -BIZMUT-OXIDA I KOMPLEKSNIH SPINELA.....	51
<u>A. Kremenović</u> , R. Dimitrijević, V. Dondur THE CRYSTAL STRUCTURE OF KALSILITE POLYMORPH WITH P3 SYMMETRY, REFINED BY RIETVELD METHOD.....	52
<u>A. Kremenović</u> , R. Dimitrijević, V. Dondur KRISTALNA STRUKTURA KALISILITSKOG POLIMORFA SIMETRIJE P3, ODREĐENA RIETVELD-OVOM METODOM.....	53
<u>I. Bradarić</u> , D. Rodić SYNTHESIS AND STRUCTURAL PARAMETERS OF PEROVSKITE CaRu _{1-x} Cu _x O ₃	54
<u>И. Брадарин</u> , Д. Родић СИНТЕЗА И СТРУКТУРНИ ПАРАМЕТРИ ПЕРОВСКИТА CaRu _{1-x} Cu _x O ₃	55
<u>B. A. Marinković</u> , Z. Marinković, N. Nikolić, S. Đurić, O. Milošević MICROSTRUCTURAL ANALYSIS OF ZnO OBTAINED BY FREEZE-DRYING METHOD.....	56
<u>B. A. Marinković</u> , Z. Marinković, N. Nikolić, S. Đurić, O. Milošević MIKROSTRUKTURNA ANALIZA ZnO DOBIJENOG METODOM SUBLIMACIONOG SUŠENJA.....	57
<u>M. Vjinović-Miloradov</u> , <u>D. Lazar</u> , A. Đorđević, J. Adamov, V. Đorđević-Milić, Đ. Vujić INTERCALATION OF METHANOL, ETHANOL AND ISOPROPANOL INTO FULLERENE C ₆₀ LATTICE.....	58
<u>M. Vjinović-Miloradov</u> , <u>D. Lazar</u> , A. Đorđević, J. Adamov, V. Đorđević-Milić, Đ. Vujić INTERKALIRANI METANOL, ETANOL I IZOPROPANOL U FULERENSU C ₆₀ KRISTALNU REŠETKU.....	59
<u>B. Čabrić</u> , A. Janićijević, M. Kovačević CRYSTALLIZATION RATE PROGRAMMING ALONG A BRIDGMAN TEST TUBE.....	60
<u>Б. Чабрић</u> , А. Јанићјевић, М. Ковачевић ПРОГРАМИРАЊЕ БРЗИНЕ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ ДУЖ БРИДГМАНОВЕ ЕПРУВЕТЕ.....	61
<u>B. Čabrić</u> , A. Janićijević, T. Despotović CRYSTALLIZATION REGULATION IN A CHAMBER FURNACE.....	62
<u>Б. Чабрић</u> , А. Јанићјевић, Т. Деспотовић РЕГУЛАЦИЈА КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ У КОМОРНОЈ ПЕЋИ.....	63

PLENARY LECTURES

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

RELATIONSHIP BETWEEN STRUCTURAL AND OTHER PHYSICAL PROPERTIES IN MAGNETIC BIXBYITES

B. Antic, M. Mitric, D. Rodic

*Institute of Nuclear Sciences "Vinca", P. O. Box 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia;
bantic@rt270.vin.bg.ac.yu*

Binary and mixed magnetic oxides are important from scientific point of view and for applications. Some of their important characteristics are large Faraday rotation, big magnetoresistance, magnetic phase transitions, clusterization of magnetic ions. Interaction between electronic and magnetic subsystem is the basic mechanism at which their application is based [1]. In this paper we report the results of investigation of structural properties as well as the connection of structural and other physical properties of magnetic semiconductors, diluted magnetic semiconductors and magnetic insulators which are mixed rare earth oxides and crystallize in bixbyite structure type.

1. THE CRYSTAL STRUCTURE OF MIXED BIXBYITES

The mixed oxides $Y_{2-x}RE_xO_3$ and $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ (RE = rare earth) are obtained by sintering or by coprecipitation. X-ray diffraction confirms that samples are single phase and crystallize in bixbyite structure (C-type) [2-10].

In the C-structure type in the space group Ia3 cations occupy two nonequivalent special positions 8b (with local symmetry C_2) and 24d (local symmetry C_{3i}). The oxygen ions are in general 48e positions. The crystal structure is of layered type: the layers built from polyhedra around 24d positions follow the layers built from polyhedra around 8b and 24d positions [4].

2. DISTRIBUTION OF MAGNETIC IONS IN MIXED BIXBYITES

In order to characterize the magnetic ion distribution over cationic positions 8b and 24d (crystallographic distribution) in mixed bixbyites $Y_{2-x}RE_xO_3$ and $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ the coefficient of distribution is introduced:

$$K = \frac{N_{Y8b} N_{RE24d}}{N_{Y24d} N_{RE8b}}, \quad (1)$$

where N denotes occupancy. The distribution is random if $K=1$ and preferent if K significantly deviates from 1. The magnetic ion can fill only one position and then the K value becomes zero or infinity.

In the frame of single cationic positions distribution of magnetic ions can be homogenous or magnetic ions can form clusters. If the concentration of magnetic ions, in mixed oxides, is smaller than percolation limit the isolated clusters of magnetic ions can be formed.

The crystallographic distribution in mixed bixbyites $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ and $\text{Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ has been investigated from x-ray and neutron diffraction and magnetic measurements. The X-ray and neutron diffraction data have been used in the refinements of crystal structure by Rietveld's method. The occupancies of positions have been coupled and varied by one parameter. The rare earth ion occupancies of 8b positions in $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ are shown at Fig.1. Full line represents values for ideal random distribution. Values for $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ ($\text{RE}=\text{Eu}$, Dy , Ho , Er) show that there are no significant deviation from random distribution. In $\text{Y}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ Gd^{3+} ions, for concentration $x \leq 0.41$ exclusively fill 24d positions and, for bigger concentrations, preferentially 24d positions [4].

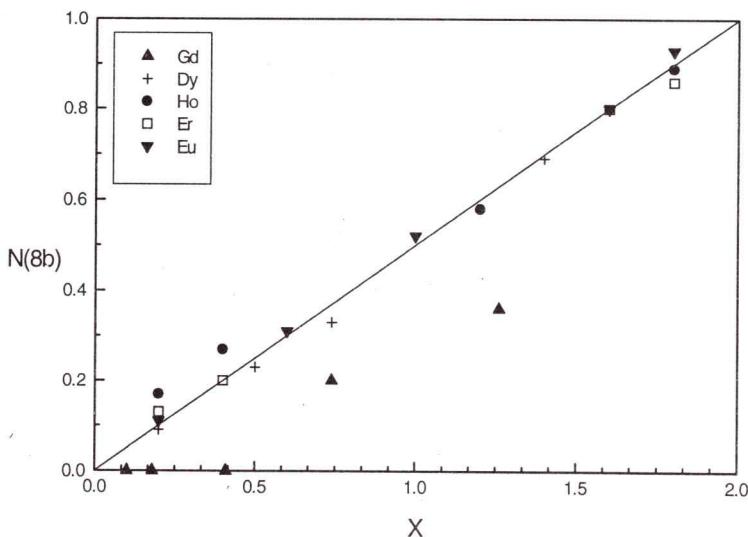


Fig. 1. The magnetic ion occupancies of 8b sites in $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_3$. The line represents theoretical values for random distribution.

Crystallographic distribution has also been determined following change of mole susceptibility of RE^{3+} ion with change of concentration, at some temperature, in the samples $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_3$. The local symmetries of 8b and 24d positions are C_2 and C_{3i} , respectively, the crystal field influence at magnetic ions is different and hence the susceptibilities of magnetic ions in two crystallographic positions are different. If an increase of susceptibilities are seen for lower concentrations distribution is preferential. Type of distribution, obtained from crystallographic measurements, is confirmed from magnetic measurements. The measurements of magnetic susceptibility have been used for determination of crystallographic distribution in samples with low concentrations where X-ray diffraction is not enough sensitive.

In mixed oxide $\text{Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ crystallographic distribution could not be investigated from X-ray diffraction due to similar scattering factors of Lu^{3+} and Gd^{3+} ions. It has been concluded,

on the basis of magnetic measurements, that Gd^{3+} ions occupy both positions, 8b and 24d. The results of low temperature susceptibility point that in the samples with $x \leq 0.40$ the preferent distribution of magnetic ions takes place [3].

Clusterization of magnetic ions in the samples $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ has been investigated applying isolated cluster model in the approximation of the nearest neighbors. The random cluster distribution has been found for the sample $x=0.06$ and the modified distribution for the sample $x=0.10$ [3].

The clusterization of magnetic ions has been also shown, in some samples of $Y_{2-x}RE_xO_3$, by comparing the values of Curie-Weiss temperatures $\theta(x)$. Nonlinear dependencies $\theta(x)$ point to the preferent crystallographic distribution or/and to the clusterization of magnetic ions. Parameter of clusterization η as a measure of clusterization can be defined:

$$\eta = \frac{\theta_{\text{exp}} - \theta_{\text{cal}}}{\theta_{\text{cal}}} , \quad (2)$$

where θ_{exp} is experimental value and θ_{cal} denotes calculated value for random distribution on the basis of $\theta(RE_2O_3)$. A maximum at $\eta(x)$ for mixed bixibyites is expected at lower concentration because at very low and high concentration clusterization does not takes place and $\eta=0$ [2].

As possible factors which influence at crystallographic distribution in mixed rare earth oxides with bixibyte structure we consider: difference of ionic radii, technology of sample preparation and firing temperature.

According to the difference between ionic radii in mixed oxides, distribution is preferent if $\delta r \geq 0.032\text{\AA}$ and random if $\delta r \leq 0.012\text{\AA}$, with exception of $Y_{2-x}Sm_xO_3$ [2]. $Y_{2-x}Sm_xO_3$ samples have been investigated only by x-ray diffraction and existence of preferent distribution in the low concentrated samples is not excluded.

The crystallographic distribution in $Y_{2-x}Eu_xO_3$ is random, what is shown from diffraction measurements and mole susceptibility measurement. The results have been compared with Grill and Schieber results (preferent distribution) [11] and Kern and Kostelecky results (random distribution) [12]. In our paper as well as in the Kern and Kostelecky paper the samples are prepared by coprecipitation of hydroxides. Coprecipitation method allows more successful replacement of cations than ceramic method. In ceramic method, probably, at first (and easier) realizes replacement in the position of lower symmetry (24d); in that way the method of sample preparation affects crystallographic distribution in bixibyites [7].

Influence of firing temperature has been followed in samples $Y_{2-x}Eu_xO_3$. It has been shown that different temperature history does not lead to the difference in crystallographic distribution [7].

3. GEOMETRY OF CRYSTAL STRUCTURE, CRYSTAL FIELD INFLUENCE ON RE^{3+} IONS AND SUPEREXCHANGE INTERACTIONS

Intending to find change of crystal field with change of magnetic ion concentration and crystal field influence at rare earth ions the first coordination around magnetic ions has been investigated. The knowledge of second coordination is important in the analysis of

superexchange interactions. It has been found that bonds important for superexchange are cation (8b)-anion-cation (24d) and cation (24d)-anion-cation (24d) [2-10].

4. CONCLUSION

Crystallographic distribution is a structural characteristic but magnetic, electrical and other physical properties depend of it. Taking this, the values of magnetic quantities have been used to obtain data on crystallographic distribution. Further more, crystallographic distribution more affects magnetic than crystallographic properties. In such cases where X-ray diffraction were insensitive to crystallographic distribution, values of magnetic parameters enable us to make appropriate conclusions. Also, the knowledge of geometry of crystal lattice is significant for analysis of exchange interactions.

Knowing factors which determine cationic distribution and connection between cationic distribution, geometry of crystal lattice and physical properties, it is possible to anticipate some properties of samples, what is important for their application.

- [1] J. Kossut, W. Dobrowolski, in: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K. H. J. Buschow, Vol. 7 (Nort-Holland, Amsterdam, 1993).
- [2] B. Antic, *Doktorska disertacija*, Fizički fakultet, Beograd, 1997.
- [3] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, Y. Zhong, Y. Artemov, S. Bogdanovich, J. R. Friedman, *Phys. Rev B*, **58** (6) (1998).
- [4] M. Mitric, P. Onnerud, D. Rodic, R. Tellgren, M. Lj. Napijalo, *J. Phys. Chem. Sol.*, **54** (1993), 967-972.
- [5] D. Rodic, B. Antic, M. Mitric, *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144** (1995), 1181-1182.
- [6] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, *J. Magn. Magn. Mat.*, **145** (1995), 349-356.
- [7] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997), 365-374.
- [8] M. Mitric, B. Antic, M. Balanda, D. Rodic, M. Lj. Napijalo, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997), 4103-4111.
- [9] B. Antic, P. Onnerud, D. Rodic, R. Tellgren, *Powder Diffraction* **8**(4) (1993), 216-220.
- [10] M. Mitric, A. Kremenovic, R. Dimitrijevic, D. Rodic, *Sol. St. Ion.*, **101-103** (1997), 495-501.
- [11] A. Grill, M. Schieber, *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 2241.
- [12] S. Kern, R. Kostelecky, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 1773-1775.

ВЕЗА СТРУКТУРНИХ И ДРУГИХ ФИЗИЧКИХ ОСОБИНА У МАГНЕТИМ БИКСБИТИМА

Б. Антић, М. Митрић и Д. Родић

Институција за јуклеарне науке "Винча", Ј. д. 522, 11001 Београд;
bantic@ rt270.vin. bg.ac.yu

Прости и мешовити магнетни оксиди су од изузетног научног и апликативног значаја. Велика Faraday-ева ротација, велика магнето-отпорност, магнетни фазни прелази, кластеријација магнетних јона, су само неке од значајних карактеристика мешовитих магнетних оксида. Интеракција електронског и магнетног подсистема је основни механизам на коме је базирана њихова примена [1]. У овом раду су приказани резултати истраживања структурних особина као и повезаност структурних и других физичких особина магнетних полупроводника, разблажених магнетних полупроводника и магнетних изолатора, који су по саставу мешовити оксиди ретких земаља и кристалишу у структури биксбита.

1. КРИСТАЛНА СТРУКТУРА МЕШОВИТИХ БИКСБИТА

Мешовити оксиди $Y_{2-x}RE_xO_3$ и $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ (RE =ретка земља) добијени су у поступку синтеровања или таложним методом. Дифракцијом рендгенских зрака показано је да су узорци једнофазни и да кристалишу у структури биксбита (С-тип) [2-10].

У просторној групи Ia3 кубичног система и С-типу структуре, катјони заузимају два нееквивалентна специјална положаја 8b (локална симетрија C_{3i}) и 24d (локална симетрија C_2). Јони кисеоника су у општим 48e положајима. Кристална структура је слојевита; наизменично се смењују слојеви изграђени од полиедара око 24d положаја са оним изграђеним од полиедара око 8b и 24d положаја [4].

2. РАСПОДЕЛА МАГНЕТИХ ЈОНА У МЕШОВИТИМ БИКСБИТИМА

Да би се окарактерисала расподела магнетних јона по катјонским положајима 8b и 24d (кристалографска расподела) у мешовитим биксбитима $Y_{2-x}RE_xO_3$ и $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ уведен је коефицијент расподеле дефинисан са:

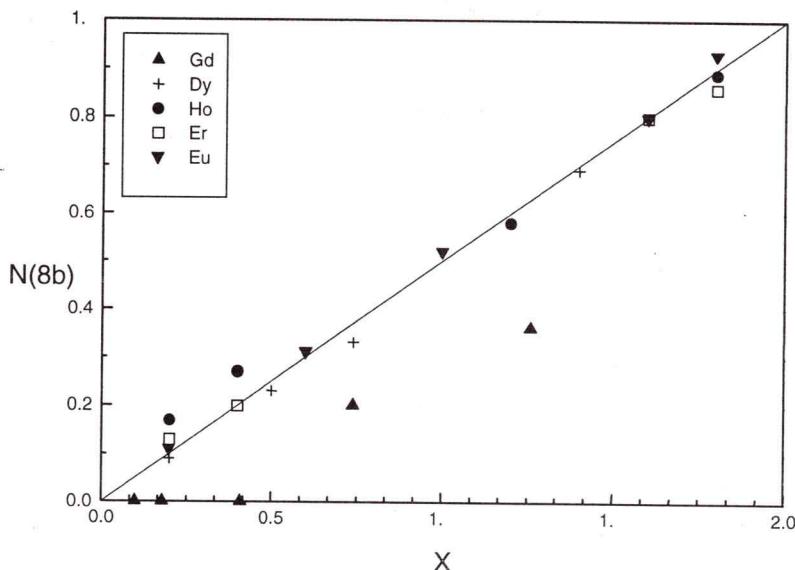
$$K = \frac{N_{Y8b} N_{RE24d}}{N_{Y24d} N_{RE8b}}, \quad (1)$$

где су са N означене вредности насељености положаја. Расподела је случајна ако је $K=1$, а преферентна уколико K значајно одступа од 1. Магнетни јони могу заузети само један положај и тада K има вредност нула или тежи бесконачности.

Магнетни јони у оквиру поједињих катјонских положаја могу да се хомогено распореде или групишу у кластере. Уколико је концентрација магнетног јона (x) у мешовитом оксиду мала долази до формирања изолованих кластера магнетних јона.

Кристалографска расподела у мешовитим биксбитима $Y_{2-x}RE_xO_3$ и $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ је истраживана из дифракције рендгенских зрака и неутрона и из магнетних мерења. Подаци из дифракције рендгенских зрака и неутрона су коришћени у поступку структурног утачњавања Rietveld-овим методом. Насељености положаја (N) су биле

купљоване и вариране једним параметром. Насељености за јоне ретких земаља у 8b положајима у $Y_{2-x}RE_xO_3$ су приказане на слици 1, [2]. Линијом су означене вредности за идеалну случајну расподелу. Вредности за Eu-, Dy-, Ho- и Er- мешовити оксид указују да нема значајног одступања од случајне расподеле. У $Y_{2-x}Gd_xO_3$ Gd^{3+} јони за концентрације $x \leq 0,41$ попуњавају искључиво 24d положаје, а за веће концентрације преферентно попуњавају 24d положаје [4].



Слика 1. Насељеност 8b положаја магнетним јонима у $Y_{2-x}RE_xO_3$. Линија представља теоријске вредности за случајну расподелу.

Други начин одређивања кристалографске расподеле био је праћење промене сусцептибилности по молу јона RE^{3+} са променом концентрације x (на одређеној температури) у узорцима $Y_{2-x}RE_xO_3$ [2-10]. Локалне симетрије положаја 8b и 24d су C_{3i} и C_2 , респективно, па је утицај кристалног поља на магнетне RE^{3+} јоне различит, тако да су и сусцептибилности катјонских положаја различите. Ако се уочава пораст вредности сусцептибилности за ниже концентрације x расподела је преферентна. Типови расподела добијени из кристалографских мерења на овај начин су потврђени из магнетних мерења. Мерењем поменуте магнетне карактеристике простих и мешовитих магнетних оксида одређивана је кристалографска расподела у узорцима ниских концентрација где дифракција рендгенских зрака није била довољно осетљива.

У мешовитом оксиду $Lu_{2-x}Gd_xO_3$ кристалографска расподела није могла бити истраживана из података дифракције рендгенских зрака због близких вредности моћи расејања јона Lu^{3+} и Gd^{3+} . На основу магнетних мерења закључено је да јони Gd^{3+} заузимају оба положаја, 8b и 24d. Резултати за нискотемпературску сусцептибилност указују да у узорцима са $x \leq 0,40$ долази до преферентне расподеле магнетних јона [3].

Кластеријација магнетних јона је истраживана у узорцима $\text{Lu}_{2-x}\text{Gd}_x\text{O}_3$ применом модела изолованих кластера у апроксимацији најближих суседа. Нађена је случајна кластерска расподела за узорак $x=0,06$ и модификована за узорак $x=0,10$ [3].

Кластеријација магнетних јона је, такође, експериментално показана у неким узорцима $\text{Y}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_3$ на основу вредности Curie-Weiss-ових температура, $\theta(x)$. Нелинеарности у $\theta(x)$ указују на преферентну кристалографску расподелу или/и на кластеријацију магнетних јона [2]. Као мера кластеријације може се увести параметар кластеријације η дефинисан са:

$$\eta = \frac{\theta_{\text{exp}} - \theta_{\text{cal}}}{\theta_{\text{cal}}} , \quad (2)$$

где је θ_{exp} експериментална вредност а θ_{cal} израчуната вредност на основу $\theta(\text{RE}_2\text{O}_3)$ [2]. У зависности $\eta(x)$ за мешовите биксбите очекује се максимум на неким низним концентрацијама, јер на врло ниским и високим концентрацијама не долази до кластеријације и $\eta=0$ [2].

Као могући фактори који утичу на кристалографску расподелу у мешовитим оксидима ретких земаља са структуром биксбита разматрају се: разлика катјонских радијуса, метод припреме узорака, температуре жарења.

Узимајући у обзир разлику радијуса магнетног и дијамагнетног катјона (δr) у мешовитим биксбитима нађено је да је расподела преферентна у узорцима са $\delta r \geq 0,032\text{\AA}$, а случајна у узорцима са $\delta r \leq 0,012\text{\AA}$, са изузетком $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_3$. Узорци $\text{Y}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_3$ испитивани су само методом дифракције ренгенских зрака па се не искључује постојање преферентне расподеле у узорцима ниских концентрација (x) где дифракција није доволно осетљива.

Кристалографска расподела у $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ је случајна, што је показано из дифракционих мерења и на основу вредности сусцептивности по молу јона. Резултати су упоређивани са оним из рада Grill-a и Schieber-a (преферентна расподела) [11] и резултатима рада Kern-a и Kostelecky-ог (случајна расподела) [12]. Поменуте разлике се приписују утицају методе припреме узорака. Узорци у раду Grill-a и Schieber-a су добијени керамичком технологијом [11]. У нашем раду и раду Kern-a и Kostelecky-ог [12] узорци су припремани заједничким таложењем одговарајућих хидроксида. Таложни метод обезбеђује успешнију катјонску замену од керамичког. У последњем, вероватно, најпре се (и лакше) остварује замена у положају ниже симетрије (24d), па тако метод припреме утиче на кристалографску расподелу у биксбитима [7].

Утицај температуре жарења на катјонску расподелу је посматран на узорцима $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$. Показује се да различити температурски третмани при припреми узорака не доводе до разлике у кристалографској расподели [7].

3. ГЕОМЕТРИЈА КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ, УТИЦАЈ КРИСТАЛНОГ ПОЉА НА RE^{3+} ЈОНЕ И СУПЕРИЗМЕНСКЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ

Истраживана је прва координациона сфера око магнетних јона у структури биксбита са намером да се утврди промена кристалног поља са променом концентрације магнетног јона и утицај кристалног поља на јоне ретких земаља. Познавање друге координационе сфере је од интереса у анализи суперизменских интеракција. Нађено

је да су за суперизмену значајне катјон (8b)-анјон-катјон (24d) и катјон (24d)-анјон-катјон (24d) везе [2-10].

4. ЗАКЉУЧАК

Кристалографска расподела је структурна карактеристика али од ње зависе магнетне, електричне и друге физичке особине материјала. Имајући ово у виду, коришћене су вредности магнетних параметара да би се дошло до података о кристалографској расподели. Шта више, кристалографска расподела магнетних катјона значајније утиче на магнетне него на структурне карактеристике. Тамо где дифракција рендгенских зрака није била довољно осетљива на кристалографску расподелу, вредности магнетних параметара омогућиле су извођење одговарајућих закључака. Такође, познавање геометрије кристалне решетке значајно је за анализу магнетних интеракција.

Знајући факторе који детерминишу катјонску расподелу и на који начин неке физичке особине зависе од ње као и од геометрије кристалне решетке, могу се унапред предвидети неке особине узорака, што је значајно за њихову примену.

- [1] J. Kossut, W. Dobrowolski, in: *Handbook of Magnetic Materials*, ed. K. H. J. Buschow, Vol. 7 (Nort-Holland, Amsterdam, 1993).
- [2] B. Antic, *Doktorska disertacija*, Fizicki fakultet, Beograd, 1997.
- [3] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, Y. Zhong, Y. Artemov, S. Bogdanovich, J. R. Friedman, *Phys. Rev B*, **58** (6) (1998).
- [4] M. Mitric, P. Onnerud, D. Rodic, R. Tellgren, M. Lj. Napijalo, *J. Phys. Chem. Sol.*, **54** (1993), 967-972.
- [5] D. Rodic, B. Antic, M. Mitric, *J. Magn. Magn. Mat.*, **140-144** (1995), 1181-1182.
- [6] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, *J. Magn. Magn. Mat.*, **145** (1995), 349-356.
- [7] B. Antic, M. Mitric, D. Rodic, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997), 365-374.
- [8] M. Mitric, B. Antic, M. Balandžić, D. Rodic, M. Lj. Napijalo, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997), 4103-4111.
- [9] B. Antic, P. Onnerud, D. Rodic, R. Telgren, *Powder Diffraction* **8**(4) (1993), 216-220.
- [10] M. Mitric, A. Kremenovic, R. Dimitrijevic, D. Rodic, *Sol. St. Ion.*, **101-103** (1997), 495-501.
- [11] A. Grill, M. Schieber, *Phys. Rev.*, **B1** (1970), 2241.
- [12] S. Kern, R. Kostelecky, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 1773.

ORAL PRESENTATIONS

САОПШТЕЊА

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE
(R₃PzH)₂[Hg(SCN)₄], (R₃PzH = MONOCATION OF THE 3(5)-
AMINO-4-ACETYL-5(3)-METHYLPYRAZOLE)**

**Ž. K. Jaćimović ^a, G. A. Bogdanović ^{b,c}, A. Spasojević-de Biré ^c,
E.Z. Ivegeš ^d, V.M. Leovac ^d**

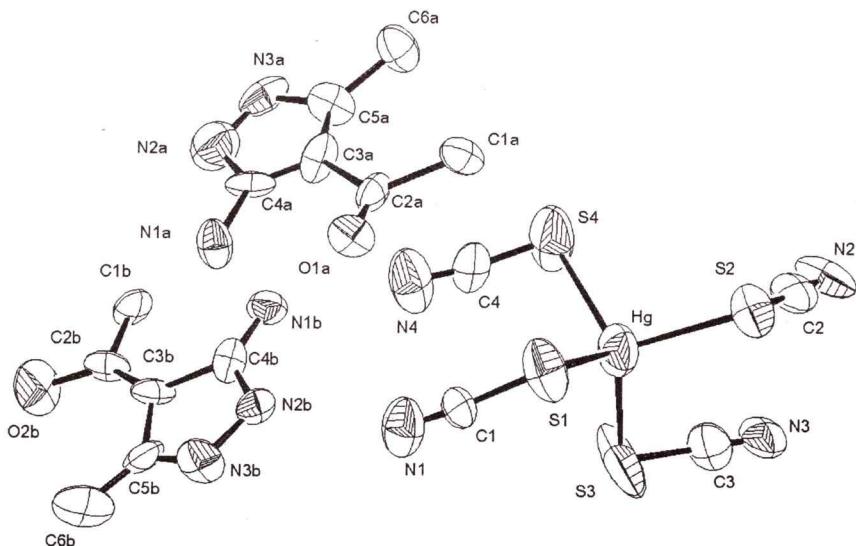
^a Faculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, 81000 Podgorica, Yugoslavia; ^b Vinča Institute of Nuclear Sciences, 11001 Belgrade, Yugoslavia; ^c PCM, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France; ^d Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Yugoslavia; goranb@rt270.vin.bg.ac.yu

The complex was obtained by the reaction of the aqueous acid solution of the mercury(II) rodanide and ammonium rodanide with alcholic solution of the 3(5)-amino-4-acetyl-5(3)-methylpyrazole.

Crystallographic data: C₁₆H₁₆O₂N₁₀S₄Hg, monoclinic, space group Cc, a=10.055(3) Å, b=10.379(3) Å, c=24.442(2) Å, β=92.50(3)°, V=2548 Å³, N_{tot}=3785, μ(MoKα)=6.402 mm⁻¹, Z=4, D_c=1.852 g/cm³, F(000)=1374.

Intesities had been corrected for absorption using numerical absorption correction method. The crystal structure was solved by Patterson and difference Fourier methods and refined using 2166 reflections leading to R=4.02% and R_w=5.72% for 298 parameters.

Asymmetric unit consist of Hg(SCN)₄²⁻ anion, with Hg coordinated by four tiocianato ligands in a distorted tetrahedral arangement, and two crystallographically independent R₃PzH⁺ cations.



**SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA
 $(R_3PzH)_2[Hg(SCN)_4]$, (R_3PzH =MONOKATJON 3(5)-AMINO-4-ACETIL-5(3)-METILPIRAZOLA)**

**Ž. K. Jaćimović^a, G. A. Bogdanović^{b,c}, A. Spasojević-de Biré^c,
 E. Z. Ivegeš^d, V. M. Leovac^d**

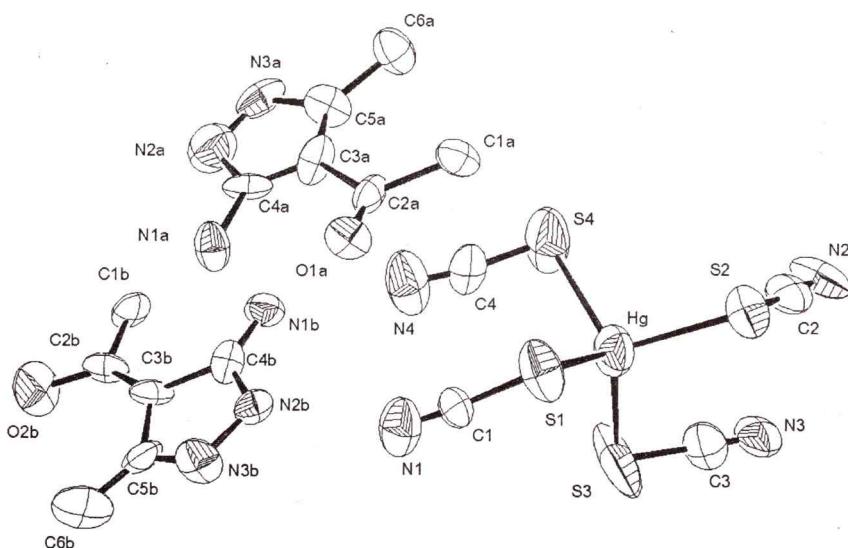
^a Metalurško-tehnološki fakultet, 81000 Podgorica, Jugoslavija; ^b Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd, Jugoslavija; ^c PCM, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France; ^d Institut za hemiju, Prirodno matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Jugoslavija; goranb@rt270.vin.bg.ac.yu

Naslovljeni kompleks je dobiven reakcijom prethodno zakiseljenog vodenog rastvora živa(II)-rodanida i amonijum-rodanida sa alkoholnim rastvorom 3(5)-amino-4-acetil-5(3)-metilpirazola.

Kristalografski podaci: $C_{16}H_{16}O_2N_{10}S_4Hg$, monoklinični, prostorna grupa Cc, $a=10,055(3)$ Å, $b=10,379(3)$ Å, $c=24,442(2)$ Å, $\beta=92,50(3)^\circ$, $V=2548$ Å 3 , $N_{tot}=3785$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=6,402$ mm $^{-1}$, $Z=4$, $D_c=1,852$ g/cm 3 , $F(000)=1374$.

Izvršena je numerička korekcija za apsorpciju. Kristalna struktura je određena primenom Patersonove metode i diferentne Furijeove sinteze, i utačnjena uz korišćenje 2166 refleksija do $R=4,02\%$ i $R_w=5,72\%$ za 298 parametara.

Asimetrična jedinica sadrži anjon $Hg(SCN)_4^{2-}$, u kom je živa koordinovana sa 4 tiocijanatna liganda koji obrazuju deformisani tetraedar, i dva kristalografski nezavisna R_3PzH^+ katjona.



SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $[\text{CuCl}_2\text{L}]$ COMPLEX ($\text{L} = 3,5\text{-DIMETHILPYRAZOLE -1- CARBOXYAMIDIN}$)

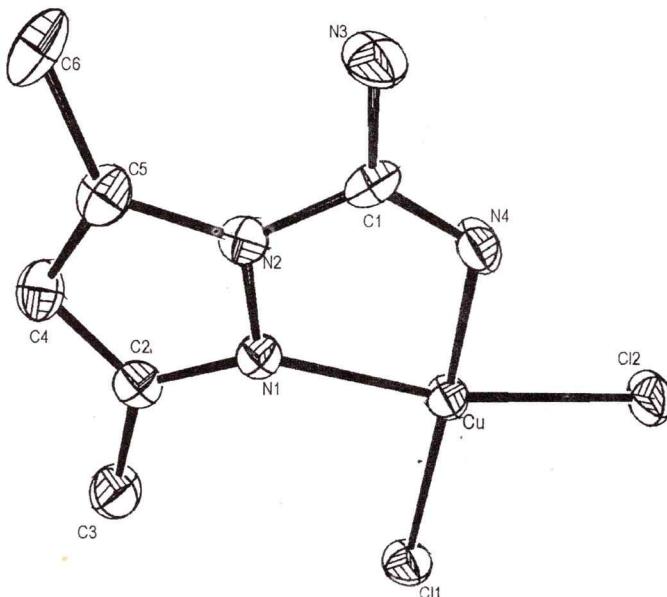
**S. Novaković^a, Z. D. Tomić^a, G. A. Bogdanović^a, Ž. K. Jaćimović^b,
V. M. Leovac^c**

^a Institute of Nuclear Sciences "Vinča", 11001 Belgrade, Yugoslavia; ^b Faculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, 81000 Podgorica, Yugoslavia;
^c Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, 21000 Novi Sad, Yugoslavia; e-mail: zorant@rt270.vin.bg.ac.yu

By the reaction of warm ethanolic solutions of CuCl_2 and 3,5-dimethylpyrazo-1-carboxyamidinnitrate ($\text{L}\cdot\text{HNO}_3$) (molar ratio 1:2) the complex $[\text{CuCl}_2\text{L}]$ was obtained.

Crystallographic data: monoclinic, space group $\text{P}2_1/c$, $a=7.316(2)$ Å, $b=16.002(2)$ Å, $c=9.202(7)$ Å, $\beta=113.15(2)^\circ$, $V=990.54(8)$ Å³, $Z=4$, $D_c=1.49$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=2.42$ mm⁻¹.

Intensities were collected on a CAD-4 diffractometer using an ω -2θ scanning technique. The crystal structure was solved by Patterson and difference Fourier methods. Full-matrix least-squares refinement with 1147 ($I>3\sigma(I)$) unique reflections yielded $R=5.63\%$ and $R_w=6.57\%$. The Cu(II) ion is coordinated by the two nitrogen from organic ligand and two chlorine in a distorted tetrahedral arrangement. The crystal structure is stabilized by the hydrogen bonds between nitrogen and chlorine ligands, and normal Van der Waals contacts.



SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA CuCl₂ SA 3,5-DIMETILPIRAZOL -1- KARBOKSAMIDINOM

S. Novaković^a, Z. D. Tomić^a, G. A. Bogdanović^a, Ž. K. Jaćimović^b, V. M. Leovac^c

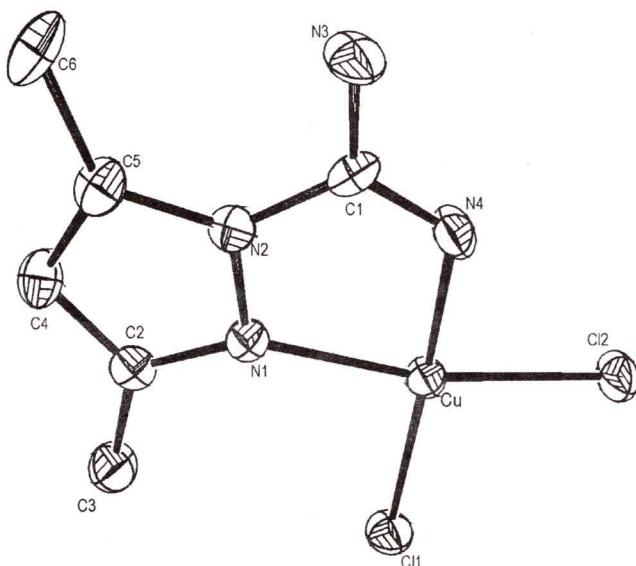
^a Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd, Jugoslavija; ^b Metalurško-tehnološki fakultet, 81000 Podgorica, Jugoslavija; ^c Institut za hemiju, Prirodno matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 21000 Novi Sad, Jugoslavija;
e-mail: zorant@rt270.vin.bg.ac.yu

Reakcijom topnih etanolnih rastvora CuCl₂ i 3,5-dimetilpirazol-1-karboksamidinnitrata (L·HNO₃) u molskom odnosu 1:2 dobijen je kompleks sastava [CuCl₂L].

Kristalografski podaci: monoklinični, prostorna grupa P2₁/c, a=7,316(2) Å, b=16,002(2) Å, c=9,202(7) Å, β=113,15(2)°, V=990,54(8) Å³, Z=4, D_c=1,49 g/cm³, μ(MoKα)=2,42 mm⁻¹.

Inteziteti su izmereni na CAD-4 difraktometru korišćenjem ω-2θ tehnike skaniranja. Kristalna struktura je određena primenom Patersonove metode i diferentne Furijeove sinteze, i utačnjena primenom metode pune matrice uz korišćenje 1147 ($I > 3\sigma(I)$) neekvivalentnih refleksija do R=5,63% i Rw=6,57%.

Centralni jon metala je koordinovan sa dva atoma azota organskog liganda i dva hlora koji obrazuju deformisani tetraedar. Kristalna struktura je stabilizovana vodoničnim vezama između atoma azota i liganada hlora i normalnim Van der Valsovim silama.



**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE
UNSYMMETRIC (μ -OXALATO)-[N,N',N'',N''']-TETRAKIS
(2-PYRIDYLMETHYL)]-1,4,8,11-TETRAAZACYCLOTETRA-
DECANEDICOBALT(II) PERCHLORATE TRIHYDRATE**

K. Babić-Samardžija ^a, S. P. Sovilj ^a, G. Vučković ^a, N. Matsumoto ^b

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, P.O. Box 158, 11001 Belgrade, Yugoslavia;

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University 33, Hakozaki, Higashiku, Fukuoka 812, Japan; e-mail: kbabic@chem.bg.ac.yu

A new dinuclear cobalt(II) complex, $[Co_2(ox)tpmc](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$, ($tpmc = N,N',N'',N'''$ -tetrakis(2-pyridylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, ox^{2-} = oxalate ion), has been synthesized and its crystal structure solved by X-ray crystallography at room temperature. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1$, with $a=9.7858(8)$ Å, $b=21.455(2)$ Å, $c=21.241(2)$ Å, $\beta=100.069(8)^\circ$, $V=4391.0(8)$ Å³, $Z=4$, $R=0.083$, $R_w=0.086$. The structure was solved by direct methods and using full-matrix least-squares refinement based on the observed reflections ($I>2.30\sigma(I)$). The crystal consists of two dinuclear molecules, A and B, four perchlorate anions, and crystal solvent molecules as a crystallographically unique unit. The two binuclear molecules, A and B, resemble each other in molecular shape and dimensions. The cationic molecule is an oxalato bridged dinuclear cobalt(II) complex, in which the dianionic oxalato group bridges two cobalt(II) ions unsymmetrically. The oxalato group functions as a tridentate ligand to form a fivemembered and a fourmembered chelate rings, respectively, producing a unique bridging mode between Co(1) and Co(2). Two cobalt ions, Co(1) and Co(2), are bonded by two oxygens O(1) and O(3) independently, and by the common oxygen atom of the oxalato group, O(2), where the distances of Co(1)-O(2) = 2.17(2) and Co(2)-O(2) = 2.29(2) Å are unequivalent. The last oxygen of the oxalato ion, O(4), remained uncoordinated. Both cobalt(II) atoms, Co(1) and Co(2), are assumed to have a distorted hexacoordinated octahedral coordination geometry with N₄O₂ donor atoms, while the Co(2)-O(2) is elongated. The oxalato plane is tilted by 10.2° to the mean plane defined by Co1, O1, O2, N4, N5 and that is also tilted by 10.2° to the best plane of Co2, O3, N3, N6. The atoms do not deviate significantly from the planes. The Co-N (2.06-2.25 Å) and Co-O (2.06-2.37 Å) bond distances are substantially longer than those reported for the analogous cobalt(III) complex [1], supplying another evidence of the oxidation state of Co(II) for this complex. The data indicate that all fivemembered chelate rings adopt an envelope conformation.

- [1]. S. P. Sovilj, G. Vučković, K. Babić, N. Matsumoto, M. Avramov-Ivić, V. M. Jovanović, *J. Coord. Chem.*, **31** (1994), pp. 167-179.

**SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA ASIMETRIČNOG
(μ -OKSALATO)-[N,N',N'',N'''-TETRAKIS(2-PIRIDILMETIL)] -
1,4,8,11-TETRAAZACIKLOTETRADEKANDIKOBALT(II) -
-PERHLORAT-TRIHIDRATA**

K. Babić-Samardžija ^a, S. P. Sovilj ^a, G. Vučković ^a, N. Matsumoto ^b

^a Hemijski Fakultet, Univerzitet u Beogradu, P.O. Box 158, 11001 Beograd, Jugoslavija;

^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University 33, Hakozaki,
Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan; e-mail: kbabic@chem.bg.ac.yu

Dobijen je novi dinuklearni kobalt(II) kompleks, $[Co_2(ox)tpmc](ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$, ($tpmc = N,N',N'',N'''$ -tetrakis(2-piridilmetil)-1,4,8,11-tetraazaciklotetradekan, ox^{2-} = oksalato ion), i odredjena je njegova kristalna struktura. Dobijeni kristali pripadaju monokliničnom sistemu, prostorna grupa $P2_1$, sa $a=9,7858(8)$ Å, $b=21,455(2)$ Å, $c=21,241(2)$ Å, $\beta=100,069(8)^\circ$, $V=4391,0(8)$ Å³, $Z=4$, $R=0,083$, $R_w=0,086$. Struktura je rešena direktnom metodom i utačnjena metodom najmanjih kvadrata ($I>2,30\sigma(I)$). Dva dinuklearna katjona, A i B, četiri perhloratna anjona i molekuli kristalne vode čine kristalografski nezavisnu jedinicu. Katjonski molekul je dinuklearni kobalt(II) kompleks sa oksalato mostom, u kome dianjon oksalata premošćeju neсиметрично оба kobaltova jona. Oksalato grupa figuriše kao tridentatni ligand formirajući petočlani i četvorotčlani helatni prsten, čineći tako jedinstveni način mostne koordinacije između Co(1) i Co(2). Dva kobaltova jona, Co(1) i Co(2), koordinovana su za dva terminalna kiseonikova atoma O(1) i O(3), kao i za O(2) iz oksalato grupe, pa su rastojanja Co(1)-O(2) = 2,17(2) i Co(2)-O(2) = 2,29(2) Å neekvivalentna. Poslednji kiseonikov atom iz oksalato jona, O(4), ostaje nekoordinovan. Oba kobaltova atoma, Co(1) i Co(2), su heksakoordinovana sa geometrijom deformisanog oktaedra i sa N_4O_2 donornim atomima i izduženom vezom Co(2)-O(2). Oksalato ravan je nagnuta za $10,2^\circ$ u odnosu na srednju ravan koja je definisana atomima Co1, O1, O2, N4, N5 i za isto toliko nagnuta u odnosu na ravan odredjenu atomima Co2, O3, N3, N6. Atomi ne odstupaju značajno od srednjih ravnih. Rastojanja Co-N (2,06-2,25 Å) i Co-O (2,06-2,37 Å) su duža nego kod već opisanog kobalt(III) kompleksa [1], potvrđujući i oksidaciono stanje Co(II) u ovom kompleksu. Podaci ukazuju da su svi petočlani helatni prstenovi u konformaciji "koverte".

[1]. S. P. Sovilj, G. Vučković, K. Babić, N. Matsumoto, M. Avramov-Ivić, V. M. Jovanović, *J. Coord. Chem.*, **31** (1994), str. 167-179.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF bis(S-PROPYLISOTHOSEMICARBAZONE)- ACETYLACETONATONICKEL(II) THIOCYANATE

M. Rakočević ^a, V. Češljević ^a, V. M. Leovac ^a, V. Divjaković ^a, Lj. Golič ^b

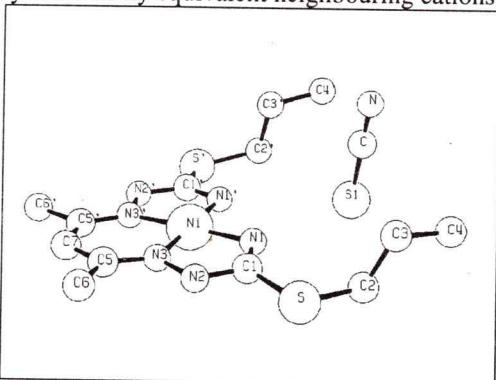
^a*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Yugoslavia*, ^b*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Slovenija,*
e-mail: divus@unsim.im.ns.ac.yu

Crystals for the X-ray study were obtained by the reaction of warm MeOH solutions of $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, S-propylisothiosemicarbazidehydrogeniodide and acetylacetone in the presence of an excess of NH_4NCS . The prismatic crystals are brown.

Structural formula: $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{NCS}$, bruto formula: $(\text{NiC}_{14}\text{H}_{25}\text{N}_7\text{S}_3)$, $M_r=446.3$, monoclinic $P2_1/n$, $a=11.9074(7)$, $b=13.9371(8)$, $c=12.320(1)$ Å, $\beta=99.404(5)^\circ$, $V=2017.1(4)$ Å³, $Z=4$, $\rho_c=1.47$ g/cm³, $\rho_o=1.47$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=12.8$ cm⁻¹, $F(000)=936$. $R=3.5\%$ for 2503 reflections with $I>2.5\sigma(I)$. Measurements of elementary cell dimensions and diffraction intensity were carried out on a CAD4 diffractometer (Enraf-Nonius).

The crystal structure was solved by heavy-atom method and refined by least squares procedure with anisotropic temperature factors for non-hydrogen atoms. Positions of hydrogen atoms were calculated on the basis of crystallochemistry criteria.

The crystal structure consists of the complex cation $[\text{Ni}(\text{HL})]^+$ and NCS^- anion. In addition to the expected ionic interaction and van der Waals contacts, two hydrogen bonds are present, linking the NCS nitrogen with the N(2) and N(2') nitrogens from the two symmetrically equivalent neighbouring cations.



The conformation of the complex cation $[\text{Ni}(\text{HL})]^+$ is approximately planar in the main part of the ligand, involving one six-membered and two five-membered rings, whereas the terminal fragments of both propyl groups rise up perpendicularly from the coordination plane. The central ion is in square-planar tetraaza surroundings.

The NCS^- anions are very close to a linear shape and are almost perpendicular to the coordination plane.

The interatomic distances and angles indicate a certain degree of delocalization of the electron density in both thiosemicarbazide fragments, suggesting that the chelate ligand is present in its *imino* form. Namely, the chelation process is accompanied by migration of one hydrogen atom from each of the terminal NH_2 groups towards the non-donor nitrogen atoms of the hydrazinic moiety N(2) and N(2') [1]. This assumption is supported by the fact that the latter atoms are actually involved in the hydrogen bonds formed.

[1] V. Divjaković, B. Ribar, V. M. Leovac, *Zeitschrift für Kristallographie* **154** (1981), p. 83-94.

KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA bis(S-PROPILIZOTIOSEMIKARBAZON)- ACETILACETONATONIKAL(II)-TIOCIJANATA

M. Rakočević ^a, V. Češljević ^a, V. M. Leovac ^a, V. Divjaković ^a, Lj. Golić ^b

^a Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Jugoslavia, ^b Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza Ljubljana, Slovenija,
e-mail: divus@unsim.im.ns.ac.yu

Kristali pogodni za rendgenostruktурно испитивање nastaju реакцијом топлих MeOH раствора Ni(OAc)₂, S-propilisotiosemikarbazidhidrogen-jодида и acetilacetona у присуству вишака NH₄NCS. Dobijeni monokristали су призматичног облика и mrke boje.

Strukturalna formula: [Ni(HL)]NCS, bruto formula: (NiC₁₄H₂₅N₇S₃), M_r=446,3, monokliničan P₂/n, a=11,9074(7), b=13,9371(8), c=12,320(1) Å, β=99,404(5)°, V=2017,1(4) Å³, Z=4, ρ_c=1,47 g/cm³, ρ_o=1,47 g/cm³, μ(MoKα)=12,8 cm⁻¹, F(000)=936. R=3,5% за 2503 рефлекса са I>2,5σ(I). Меренje димензија елементарне ћелије и интензитета дифракције извршено је на дифрактометру CAD4 (Enraf-Nonius).

Kристална структура је решена методом тешког атома и утакњеном методом најмањих квадрата са анизотропним температурним факторима за неводоничне атоме. Позиције атома водоника израчунати су помоћу кристалохемијских критеријума.

Структура кристала састоји се из комплексних катиона [Ni(HL)]⁺ и NCS⁻ аниона. Осим очекиваних јонских интеракција и van der Waals-ових контаката, у структури су пронађене и две водоничне везе успостављене између атома азота из NCS групе и азота N(2) и N(2') из симетријски еквивалентних суседних катиона.

Конформација комплексног катиона [Ni(HL)]⁺ је приближно планарна у већем делу лиганда,

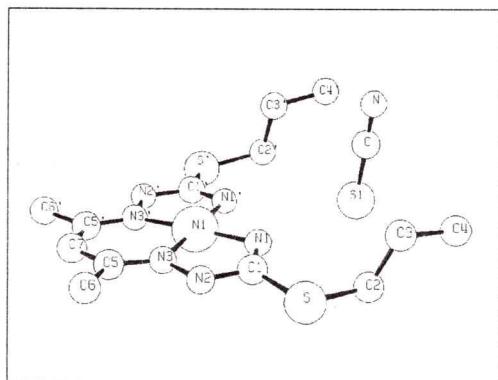
где се појављују један шесточлани и два петочлана металочикла, док се терминални фрагменти обе пропил групе вертикално уздижу изнад координacione ravni. Централни јон се налази у квадратно-планарном tetraaza окружењу.

NCS⁻ аниони су веома близу linearne forme и скоро су окомito постављени у односу на координacionu ravan.

Међуатomska rastojanja i uglovi ukazuju na određeni stepen delokalizacije elektronske gustine u oba tiosemikarbazidna фрагмента што води до закључка да

се helatni ligand налази у imino форми. Наиме, приликом helatacije долази до миграције по једног атому водоника са сваке од терминалних NH₂ група према недонорним атомима азота hidrazinskог остатка N(2) и N(2') [1]. Таквој констатацији у прилог говори и чинjenica да се управо ови атоми азота укљију у формирање водоничних веза.

[1] V. Divjaković, B. Ribar, V. M. Leovac, Zeitschrift für Kristallographie 154 (1981), str. 83-94.



STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF THE
trans(O₅) (-)546-ISOMER OF LITHIUM (ETHYLENEDIAMINE-
N,N,N'-TRIACETATO-*N'*-3-PROPIONATO) COBALTE(III)
MONOHYDRATE, (-)546-*trans*(O₅)-Li[Co(ed3ap)]·H₂O. STRAIN
ANALYSIS OF [Co(EDTA-TYPE)]⁻ CHELATES IN RELATION TO
THEIR OCTAHEDRAL DISTORTION

D. J. Radanović ^a, V. D. Miletic ^a T. Ama ^b, H. Kawaguchi ^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Kragujevac 34000, Yugoslavia; ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Kochi University, Akebono-cho, Kochi 780, Japan; e-mail: vesna@uis0.uis.kg.ac.yu

The complex *trans*(O₅)-Li[Co(ed3ap)]·H₂O have recently been prepared and resolved [1]. Its absolute configuration was predicted from the CD sign pattern of the lowest energy band.

In this work we report the molecular structure of the Λ -(-)546-*trans*(O₅)-Li[Co(ed3ap)]·H₂O for which the absolute configuration (Λ) was found to be the same as that proposed on the basic of CD data. The complex crystallizes in the space group *P*2₁ (#4) of the monoclinic crystal system with $a = 6.523(4)$, $b = 15.025(7)$, $c = 7.464(3)$ Å, $\beta = 105.40(4)$ and $Z = 2$. The conformations of the chelate rings are found to be *envelope* for the glycinate and *skew-boat (half-chair)* for the β -alaninate ring. Structural parameters and strain analysis of [Co(edta-type)]⁻ chelates are discussed in relation to the structure of the ligand and octahedral distortion of complexes.

- [1] D. J. Radanović, M. I. Djuran, T. S. Kostić, C. Maricondi, and B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta*, **207** (1993), 111.

STRUKTURA I APSOLUTNA KONFIGURACIJA *trans*(O₅)-(-)546-IZOMERA LITIJUM (ETILEN-DIAMIN-N,N,N'-TRIACETATO-N'-3-PROPIONATO) KOBALTAT(III) MONOHIDRATA, (-)546-*trans*(O₅)-Li[Co(ed3ap)]·H₂O. ANALIZA NAPONA [Co(EDTA-TIP)]⁻ KOMPLEKSA U ODNOSU NA NJIHOVU OKTAEDARSku DISTORZiju

D. J. Radanović ^a, V. D. Milić ^a, T. Ama ^b, H. Kawaguchi ^b

^a*Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Kragujevac 34000, Jugoslavija;* ^b*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kochi University, Akebono-cho, Kochi 780, Japan; e-mail: vesna@uis0.uis.kg.ac.yu*

Kompleks *trans*(O₅)-Li[Co(ed3ap)]·H₂O je već ranije nagrađen i razložen na optičke izomere [1]. Apsolutna konfiguracija enantiomera je pretpostavljena na bazi znaka CD trake najniže energije.

U ovom radu saopštavamo molekulsku strukturu Λ -(-)546-*trans*(O₅)-Li[Co(ed3ap)]·H₂O kompleksa za koji je pretpostavljena ista apsolutna konfiguracija (Λ) na bazi CD spektra. Kompleks pripada prostornoj grupi $P2_1$ (#4) monokliničnog sistema sa $a = 6,523(4)$, $b = 15,025(7)$, $c = 7,464(3)$ Å, $\beta = 105,40(4)$ i $Z = 2$. Nađeno je da petočlani glicinato helatni prstenovi poseduju konformaciju *koverte* a šestočlani β -alaninato prsten *polustoličastu* (konformaciju *iskriviljene lađe*). Strukturni parametri i analiza napona helatnih prstenova [Co(edta-tip)]⁻ kompleksa prikazani su u odnosu na strukturu liganda i oktaedarsku distorziju kompleksa.

- [1] D. J. Radanović, M. I. Djuran, T. S. Kostić, C. Maricondi, and B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta*, **207** (1993), 111.

THE STRUCTURE AND ABSOLUTE CONFIGURATION OF $K_{1/2}(H_5O_2)_{1/2}\{(-)_D\text{-}trans(O_6)\} \cdot [Co(1,3\text{-SS-pddadp})] \cdot 2H_2O$

**I. Bernal ^a, J. Cetrullo ^a, J. Myrczek ^a, B. S. Ricci, Jr. ^b, D. J. Radanović ^c,
S. R. Trifunović^c**

^aDepartment of Chemistry, University of Houston, Houston, TX 77204-5641; ^bDepartment of Chemistry, University of South Main, Portland, Maine; ^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, 34000 Kragujevac, Yugoslavia,
e-mail: srecko@uis0.uis.kg.ac.yu

The complex $Ktrans(O_6)\cdot[Co(1,3\text{-pddadp})]\cdot 3H_2O$ ($1,3\text{-pddadp} = 1,3\text{-propane-diamine-N,N'-diacetate-N,N'-di-3-propionate ion}$) was isolated and resolved to the optical isomers earlier [1] and the crystal structure, as racemic form, was also determined [2]. The absolute configuration of the optical antipodes was predicted on the basis of the CD sign pattern of the lowest energy band [1].

In order to verify the predicted absolute configuration of the enantiomers of $trans(O_6)\cdot[Co(1,3\text{-pddadp})]$ complex ion X-ray analysis was made. It is interesting to note that, initially, the complex was prepared as the pure potassium salt but that upon purification (Dowex 50W-X4 anion exchange, chloride form) the salt was isolated as the double potassium-hydronium derivative which the crystal structure we report here.

Optically pure $K_{1/2}(H_5O_2)_{1/2}\{(-)_D\text{-}trans(O_6)\} \cdot [Co(1,3\text{-SS-pddadp})] \cdot 2H_2O$ crystallizes in the orthorhombic system, space group $P2_12_12$, in a cell whose characteristics, at $18^\circ C$, are $a = 16.614(2)$ Å, $b = 12.250(2)$ Å and $c = 9.068(2)$ Å; $V = 1845.49$ Å 3 , $d = 1.561$ g/cm 3 , $M_r = 433.865$; $Z = 4$.

In order to refine the structure of the complex and to confirm the existence of the hydronium ion the X-ray analysis of the complex was made at $-100^\circ C$. At $-100^\circ C$ the cell constants are $a = 16.555(2)$ Å, $b = 12.161(2)$ Å and $c = 9.027(3)$ Å; $V = 1817.28$ Å 3 , $d = 1.694$ g/cm 3 , $M_r = 433.865$, $Z = 4$.

Analysis of the collected X-ray data confirmed the predicted absolute configuration (A) on the basis of its CD spectrum [1].

[1] D. J. Radanović, S. R. Trifunović, M. S. Cvijović, C. Maricondi and B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta*, **196** (1992) 161.

[2] M. Parvez, C. Maricondi, D. J. Radanović, S. R. Trifunović, V. D. Miletić, and B. E. Douglas, *Inorg. Chim. Acta*, **248** (1996), 89.

STRUKTURA I APSOLUTNA KONFIGURACIJA $K_{1/2}(H_5O_2)_{1/2}\{(-)_D\text{-}trans(O_6)\text{-}[Co(1,3-SS-pddadp)]\}\cdot 2H_2O$ KOMPLEKSA

**I. Bernal ^a, J. Cetrullo ^a, J. Myrczek ^a, B. S. Ricci, Jr. ^b, D. J. Radanović ^c,
S. R. Trifunović ^c**

^aDepartment of Chemistry, University of Houston, Houston, TX 77204-5641; ^bDepartment of Chemistry, University of South Main, Portland, Main; ^cInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, 34000 Kragujevac, Jugoslavija
e-mail: srecko@uis0.uis.kg.ac.yu

Ranije je izolovan i razložen u optičke izomere kompleks $K_{trans}(O_6)\text{-}[Co(1,3-pddadp)]\cdot 3H_2O$ ($1,3\text{-pddadp}$ = anjon 1,3-propanediamine-N,N'-disirćetne-N,N'-di-3-propionske kiseline) [1] a određena je i njegova kristalna struktura, ali u racemskom obliku [2]. Apsolutna konfiguracija optičkih izomera prepostavljena je na bazi znaka CD trake najniže energije [1].

Da bi potvrdili predviđenu apsolutnu konfiguraciju enantiomera kompleksnog jona $trans(O_6)\text{-}[Co(1,3-pddadp)]$ urađena je rendgenska struktorna analiza monokristala jednog enantiomera. Treba napomenuti da, iako je kompleks izolovan kao kalijumova so, prilikom prečišćavanja (Dowex 50W-X4 anjonski izmanjvač, hloridni oblik) izolovan je kompleks kao dvoguba kalijim-hidronijum so, čiju kristalnu strukturu ovde saopštavamo.

Optički čist $K_{1/2}(H_5O_2)_{1/2}\{(-)_D\text{-}trans(O_6)\text{-}[Co(1,3-SS-pddadp)]\}\cdot 2H_2O$ kristališe u ortorombičkom sistemu, prostorna grupa $P2_12_12$, u čeliji čije su karakteristike, na $18^\circ C$, $a = 16,614(2)$ Å, $b = 12,250(2)$ Å i $c = 9,068(2)$ Å; $V = 1845,49$ Å³, $d = 1,561$ g/cm³, $M_r = 433,865$; $Z = 4$.

Da bi rešili strukturu kompleksa i potvrdili postojanje hidronijum jona prikupljeni su podaci na istom monokristalu na $-100^\circ C$. Na $-100^\circ C$ konstante čelije su $a = 16,555(2)$ Å, $b = 12,161(2)$ Å i $c = 9,027(3)$ Å; $V = 1817,28$ Å³, $d = 1,694$ g/cm³, $M_r = 433,865$; $Z = 4$.

Analiza prikupljenih podataka potvrdila je, takođe, i apsolutnu konfiguraciju (Λ) navedenog kompleksa prepostavljenu na bazi njegovog CD spektra [1].

[1] D. J. Radanović, S. R. Trifunović, M. S. Cvijović, C. Maricondi and B. E.

Douglas, *Inorg. Chim Acta*, **196** (1992), 161.

[2] M. Parvez, C. Maricondi, D. J. Radanović, S. R. Trifunović, V. D. Miletic and B. E.

Douglas, *Inorg. Chim. Acta*, **248** (1996), 89.

Cu(II), Ni(II) AND Fe(III) COMPLEXES WITH 2',2'''-(2,6-PYRIDINDIYLDIETHYLIDENE) DIOXAMOHYDRAZIDE (H₂dapsox) IN A MONOANIONIC FORM. THE CRYSTAL STRUCTURE OF [Cu(Hdapsox)H₂O]ClO₄

A. Bacchi ^a, G. Pelizzi ^a, I. Ivanović ^b, V. M. Leovac ^c, K. Andjelković ^b

^a Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, University of Parma, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy; ^b Faculty of Chemistry, P.O. Box 158, 11001 Belgrade, Yugoslavia; ^c Institute of Chemistry, Faculty of Sciences, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Yugoslavia; e-mail: kka@helix.chem.bg.ac.yu

Starting from Cu(II) and Ni(II) perchlorate and Fe(III) chloride in the presence of 2,6-diacetylpyridine and semioxamazide, the [Cu(Hdapsox)H₂O]ClO₄ (I), [Ni(Hdapsox)(MeOH)₂] (II) and [Fe(Hdapsox)Cl₂]·1/2H₂O (III) complexes with a single-deprotonated ligand Hdapsox⁻ of the acyl hydrazone class (with H₂dapsox = 2',2'''-(2,6-pyridindiyldiethylidene)dioxamohydrazide) have been obtained by a template synthesis. The previously assumed [1] square-pyramidal structure of the Cu(II) complex with an asymmetrical coordination of Hdapsox⁻ has been confirmed by a single-crystal X-ray analysis.

Crystal data for [Cu(Hdapsox)H₂O]ClO₄ (I): triclinic, space group *P*1, *a*=13.869(4), *b*=10.182(3), *c*=7.315(2) Å, α =97.45(2), β =78.47(2), γ =110.75(3)°, *V*=944.5(5) Å³, *Z*=2, *R*=0.041, *Rw*=0.058 and *S*=0.780. The phase problem was solved by direct methods and the structure was refined by full-matrix least-squares with SHELXL97. The square-pyramidal structure of [Cu(Hdapsox)H₂O]ClO₄ is the only other known X-ray structure, besides [Cr(Hdaps^c)(H₂O)₂](NO₃)₂ [2], with a monoanionic pyridylbis(acylhydrazone). The asymmetric unit contains one [Cu(Hdapsox)H₂O]⁺ cation and one perchlorate anion. Hdapsox⁻ is asymmetrically coordinated as a tetradentate through the pyridine nitrogen, deprotonated hydrazine nitrogen and the oxygen of the terminal carbonyl group, while the other neutral chain in the coordination includes only the imino nitrogen with the rest of the chain remaining pendant. The fifth coordination position is occupied by the water molecule. On the basis of the IR-spectra, molar conductivity and the magnetic momentum, it has been concluded that (II) is a octahedral complex (μ = 2.91 B.M.) with the same coordination of Hdapsox⁻ as in (I), while the (III) is a pentagonal-bipyramidal complex (μ = 5.88 B.M.) with symmetrically-bonded Hdapsox⁻.

[1] K. Andjelković, I. Ivanović, S. R. Niketić, B. Prelesnik and V. M. Leovac, *Polyhedron*, 16 (1997), 4221-4229.

[2] A. Bino, R. Frim and M. VanGenderen, *Inorg. Chimica Acta*, 127 (1987), 95-100.

**KOMPLEKSI Cu(II), Ni(II) I Fe(III) SA 2',2'''-(2,6-
PIRIDINDIILDIETILIDEN)DIOKSAMOHIDRAZIDOM (H₂dapsox)
U MONOANJONSKOJ FORMI. KRISTALNA STRUKTURA
[Cu(Hdapsox)H₂O]ClO₄**

A.Bacchi ^a, G.Pelizzi ^a, I. Ivanović ^b, V. M. Leovac ^c, K. Andelković ^b

^a Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, University of Parma, Viale delle Scienze, I-43100 Parma, Italy; ^b Hemijski fakultet, P.O.Box 158, 11001 Beograd, Jugoslavija; ^c Hemijski institut PMF-a, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Jugoslavija; e-mail: kka@ helix.chem.bg.ac.yu

Polazeći od Cu(II)- i Ni(II)-perhlorata i Fe(III)-hlorida u prisustvu 2,6-diacetylpiridina i semioksamazida templatnom sintezom dobijeni su [Cu(Hdapsox)H₂O]ClO₄ (I), [Ni(Hdapsox)(MeOH)₂]ClO₄ (II) i [Fe(Hdapsox)Cl₂]·1/2H₂O (III) kompleksi sa jednostrukodeprotonovanim ligandom Hdapsox⁻ iz klase acilhidrazona (gde je H₂dapsox=2',2'''-(2,6-piridindiildietiliden)dioksamohidrazid). Ranije prepostavljenja [1] kvadratno-piramidalna struktura Cu(II) kompleksa sa asimetričnom koordinacijom Hdapsox⁻, u ovom radu je potvrđena rendgenskom strukturnom analizom.

Kristalni podaci za (I): trikliničan sistem, prostorna grupa *P*1, *a*=13,869(4), *b*=10,182(3), *c*=7,315(2) Å, α =97,45(2), β =78,47(2), γ =110,75(3)°, *V*=944,6(5) Å³, *Z*=2, *R*=0,041, *Rw*=0,058 i *S*=0,780. Fazni problem je rešen direktnom metodom i struktura je utaćnjena metodom najmanjih kvadrata programom SHELXL97.

Kvadratno-piramidalna struktura (I) kompleksa, je jedina do sada poznata struktura, pored strukture [Cr(Hdpsc)(H₂O)₂](NO₃)₂ [2], sa piridilbis(acilhidrazonom) kao monoanjonom. Asimetrična jedinica se sastoji od [Cu(Hdapsox)H₂O]⁺ katjona i jednog perhloratnog anjona. Hdapsox⁻ je asimetrično koordinovan kao tetracentrat preko piridinskog azota, deprotoivanog hidrazinskog azota i kiseonika terminalne karbonilne grupe, dok je drugi neutralni lanac u koordinaciji uključen samo preko imino azota a ostatak lanca ostaje da visi. Peto koordinaciono mesto zauzima molekul vode.

Na osnovu IR spektara, molarne provodljivosti i magnetnog momenta, prepostavljeno je da je (II) oktaedarski kompleks (μ = 2,91 B.M.) sa identičnim načinom koordinacije Hdapsox⁻ jona kao u slučaju (I), dok je (III) pentagonalno-bipiramidalni kompleks (μ = 5,88 B.M.) sa simetrično vezanim Hdapsox⁻.

[1] K. Andelković, I. Ivanović, S. R. Niketić, B. Prelesnik, V. M. Leovac, *Polyhedron*, **16** (1997), 4221-4229.

[2] A. Bino, R. Frim , M. VanGenderren, *Inorg. Chimica Acta*, **127** (1987), 95-100.

**THE TEMPERATURE DEPENDANCE OF STRUCTURAL
PARAMETERS AND MAGNETIC MOMENTS OF
 $\text{Co}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ SPINEL**

D. Rodic ^a, B. Antic ^a, R. Tellgren ^b.

^a Institute of nuclear sciences "Vinca", Laboratory of theoretical physics and condensed matter physics, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia; ^b Ångstrom Laboratory, Uppsala University, Uppsala, Sweden; e-mail: drodic@rt270.vin.bg.ac.yu

The parameters of crystal and magnetic structure of samples $\text{Co}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ ($x=0.25$ and 0.50) have been determined at different temperatures (from $10 - 295$ K) using neutron diffraction data. The data were taken in 2θ range $4.00^\circ - 139.92^\circ$, step length 0.08° , with monochromatic neutron beam of the wavelength $\lambda=1.472(1)$ Å. The crystal and magnetic structure have been refined in the space group Fd3m, in spinel structure type, using Rietveld's profile method and computer program Fullprof.

In the sample $x=0.50$ the lattice parameter is constant in the temperature region $10-60$ K. The temperature dependence $a(T)$ was approximated by a linear function in the region $60 - 90$ K. The linear coefficient of thermal expansion jumps at $T_c=60$ K, indicating magnetic phase transition ferrimagnetic \rightarrow paramagnetic. The oxygen parameter is independent of temperature (within the standard deviation) and takes value $u=0.2605$. The values of mean temperature factor increase from 0.42 \AA^2 to 0.61 \AA^2 for temperatures from 10 K to 295 K. From the cation - anion bond lengths, at room temperature, the cationic distribution is determined to be: $\text{Co}^{2+}_A(\text{Co}^{2+}_{1.00}\text{Co}^{3+}_{0.50}\text{Sb}_{0.50})_B$, where A and B denote tetrahedral and octahedral positions, respectively. The magnetic moments values of Co^{2+} ion in tetrahedral and octahedral sites decrease with increase of temperature.

In the sample $x=0.25$ deviation from the spinel structure has been observed. The lattice parameter versus temperature for this sample was fitted to a polynomial of degree two. A comparison of susceptibility, measured at room temperature, for two samples indicates that Co^{3+} ions fill tetrahedral positions in pseudospinel structure of the sample $x=0.25$.

ТЕМПЕРАТУРСКА ЗАВИСНОСТ СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТАРА И МАГНЕТНИХ МОМЕНТА^a $\text{Co}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ СПИНЕЛА

Д. Родић^a, Б. Антић^a, R. Tellgren^b

^a Институт за нуклеарне науке "Винча", Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, 11001 Београд, Ј.У. 522, Југославија; ^b Ångstrom Laboratory, Uppsala University, Uppsala, Sweden; e-mail: drodic@rt270.vin.bg.ac.yu

Параметри кристалне и магнетне структуре узорака $\text{Co}_{3-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ ($x=0,25$ и $0,50$) су одређени на различитим температурама (од 10 до 295 K) користећи податке неутронске дифракције. Узорци су снимани у опсегу $4,00^\circ$ до $139,92^\circ$ у 2θ са кораком $0,08^\circ$ користећи монокроматски неутронски спон таласне дужина $\lambda=1,472(1)$ Å. Кристална и магнетна структура су утачњаване у просторној групи $\text{Fd}3m$, у структурном типу спинела, користећи Rietveld-ов метод и компјутерски програм Fullprof.

Параметар решетке узорка $x=0,50$ је константан у температурском интервалу 10-60 K. Од 60 до 90 K зависност $a(T)$ је апроксимирана линеарном функцијом. Линеарни коefицијент термалне експланзије трпи скок на $T_c=60$ K, што указује на магнетни фазни прелаз феримагнетик→парамагнетик. Вредност параметра кисеоника је константна (у оквиру стандардне девијације) на различитим температурама и износи $u=0,2605$. Вредности средњег температурског фактора расту од $0,42 \text{ \AA}^2$ до $0,61 \text{ \AA}^2$ за температуре од 10 до 295 K. Користећи дужине катјон-анјон веза на собној температури одређена је катјонска расподела: $\text{Co}^{2+}\text{A}(\text{Co}^{2+}\text{Co}^{3+}\text{Sb}_{0,50})\text{B}$. Вредности магнетних момената јона Co^{2+} у тетраедарским и октаедарским положајима опадају са порастом температуре.

Параметар решетке за узорак $x=0,25$ зависан је од температуре по правилу које се може апроксимирати полиномом другог реда. Поређење вредности сусцептибилности мерене на собној температури за два узорка указују да јони Co^{3+} попуњавају тетраедарске положаје у квазиспинелној структури у узорку $x=0,25$. Примећена је дисторзија спинелне структуре.

CRYSTAL AND MAGNETIC STRUCTURE OF $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ SOLID SOLUTIONS

V. Spasojevic^a, **D. Rodic**^a, **V. Kusigerski**^a and **R. Tellgren**^b

^a *Laboratory for Theoretical and Condensed Matter Physics, INN "Vinca", Belgrade, Yugoslavia;* ^b *Angstrom Laboratory, Uppsala University, Uppsala, Sweden;*
e-mail: vojas@rt270.vin.bg.ac.yu

Polycrystalline samples of $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ ($x=0; 0.10; 0.20; 0.30$) were obtained by ceramic technology. Starting oxides ZnO and NiO were homogenized in appropriate molar ratios and then sintered at 1170 K for 20 h. X-ray powder patterns were done at room temperature for all the samples at the diffractometer PHILIPS 1010 with $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation in 2θ interval 10° - 120° . All samples were found to be single phase of the NaCl structure type, space group $\text{Fm}3\text{m}$. Neutron diffraction experiment was done in the 2θ interval 5° - 140° , with the wavelength of 1.200 Å, at seven different temperatures between 10 K and 295 K.

Our first attempt was to resolve crystal and magnetic structure in the space group $\text{Fm}3\text{m}$. Although crystal structure can be well refined in this space group, it turns out that all attempts to resolve magnetic structure in the same space group were unsuccessful when using magnetic wave vector from the literature [1].

Starting from the well known rombohedral distortion of NiO [2] and from the fact that the space group $\text{R}-3\text{m}$ is a subset of the space group $\text{Fm}3\text{m}$, we succeed in resolving and refining both crystal and magnetic structure in the rombohedral space group with the hexagonal axes. In this space group cations occupy octahedral 3a and 3b sites with the same local symmetry -3m. Anions occupy 6c sites with local symmetry 3m. Magnetic moments in 3a and 3b sites are equal and mutually antiparallel. From the crystal structure viewpoint, due to a rombohedral deformation magnetic moments are located in nonequivalent crystallographic positions what characterized ferrimagnetics. From the viewpoint of magnetism, antiparallel orientation of the equal magnetic moments points to an antiferromagnetic order.

Refinement of the magnetic structure showed decrease of the magnetization with the temperature increase. This behavior is more prominent with lowering magnetic ions concentration, as expected.

- [1] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, "Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction", Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1976), p. 585.
- [2] H. P. Rooksby, *Acta Crystallographica* **1** (1948) 226; N. C. Tombs and H. P. Rooksby, *Nature* **165** (1950), p. 442.

КРИСТАЛНА И МАГНЕТНА СТРУКТУРА ЧВРСТИХ РАСТВОРА $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$

В.Спасојевић ^a, Д.Родић ^a, В.Кусигерски ^a, R.Tellgren ^b

^a Лабораторија за шеоријску физику и физику кондензоване материје, Институт "Винча", Београд, Југославија; ^bAngstrom Laboratory, Uppsala University, Uppsala, Sweden;

e-mail: vojas@rt270.vin.bg.ac.yu

Узорци $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{O}$ ($x=0; 0,10; 0,20; 0,30$) добијени су синтеровањем полазних прахова ZnO и NiO измешаних у одговарајућем стехиометријском односу на температури од 1170 K у трајању од 20 часова. На свим узорцима су извршена рендгенска мерења, на дифрактометру Philips 1010 са $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ зрачењем, на собној температури, у распону углова $2\theta=10^\circ\text{--}120^\circ$. Утврђено је да су сви узорци једнотипни и да кристалишу у структурном типу камене соли, у просторној групи $\text{Fm}3\text{m}$. Неутронска дифракционна мерења урађена су са таласном дужином 1,200 Å у 2θ интервалу $5^\circ\text{--}140^\circ$, на по 7 температуре између 10 и 295 K.

Покушано је да се кристална и магнетна структура реше у просторној групи $\text{Fm}3\text{m}$. Док се кристална структура веома добро може утачнити у овој просторној групи, сви покушаји решавања магнетне структуре у овој просторној групи, са таласним вектором магнетне структуре познатим из литературе [1] остали су безуспешни.

Полазећи од познате ромбоедарске дисторзије NiO [2] и чињенице да је просторна група $\text{R}-3\text{m}$ подгрупа просторне групе $\text{Fm}3\text{m}$, кристална и магнетна структура решене су и утачњене у ромбоедарској просторној групи са хексагоналним осама. У овој просторној групи катјони заузимају октаедарске положаје 3a и 3b , са истом локалном симетријом -3m , а ајони положаје 6c , локалне симетрије 3m . Магнетни моменти у положајима 3a и 3b међусобно су једнаки и антипаралелно оријентисани. Услед ромбоедарске деформације, са становишта кристалне структуре магнетни јони се налазе у нееквивалентним кристалографским положајима, што је карактеристично за феримагнетике. Са становишта магнетизма, због супротно оријентисаних а бројно једнаких магнетних момената, може се закључити да се ради о антиферомагнетном уређењу.

Утакњавање магнетне структуре показало је да магнетизација опада са повећањем температуре што је израженије за узорке са низом концентрацијом магнетних јона, као што је и очекивано.

- [1] A. Oles, F. Kajzar, M. Kucab, W. Sikora, "Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction", Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1976), p. 585.
- [2] H. P. Rooksby, *Acta Crystallographica* **1** (1948) 226; N. C. Tombs and H. P. Rooksby, *Nature* **165** (1950), p. 442.

CRYSTALLIZATION TESTING IN A CYLINDRICAL FURNACE

O. Filipović, B. Čabrić, T. Despotović

*Faculty of Sciences, P.O. Box 60, 34000, Kragujevac, Yugoslavia
e-mail: bcabrić@knez.uis.kg.ac.yu*

For crystallization testing in a laboratory cylindrical furnace, a model of an air cooler with several movable Tamman's test tubes, is presented (Fig. 1). This model is a modification of crystallization cooler in a laboratory chamber furnace, presented in [1]. It enables simultaneous testing several different formation and crystallization rate intervals for obtaining crystals.

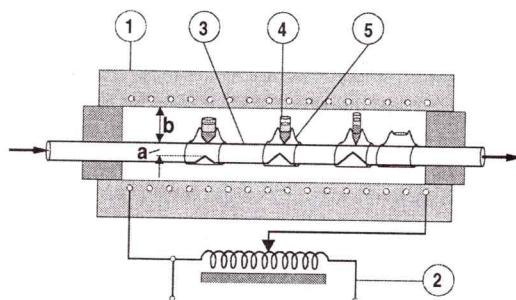


Fig. 1. Apparatus for crystallization testing: (1) Laboratory cylindrical furnace, (2) Continuously variable transformer, (3) Air cooler ("crystallization bench"), (4) Tamman's test tubes and (5) Movable rings.

The crystallization testing procedure is described as well as the possible variations. The formula is derived for the crystallization rates as a function of the cooler's parameters, substance and temperature. The possibilities are considered for simultaneous regulation of several different temperature gradients. It was pointed out to the possibility for the cooler's shape variation, and simultaneous tests of a family of Tamman's test tubes [2]. The cooler model with a family of curved Tamman's test tubes can be installed in the tubular furnace in the vertical position, what enables simultaneous test of the matrix of different formation, temperature gradients and crystallization rate intervals.

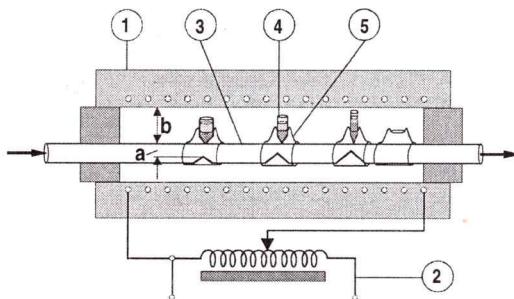
- [1] B. Čabrić, M. Kovačević, T. Pavlović, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997), pp. 512.
- [2] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1988), p. 591.

ТЕСТИРАЊЕ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ У ЦИЛИНДРИЧНОЈ ПЕЋИ

О. Филиповић, Б. Чабрић, Т. Деспотовић

Природно-математички факултет, п. фах 60, 34000 Крагујевац
e-mail: bcabric@knez.uis.kg.ac.yu

За тестирање кристализације у лабораторијској цилиндричној пећи, приказан је модел ваздушног хладњака са фамилијом помичних Таманових епрувета (сл. 1). Овај модел је модификација кристализационог хладњака у коморној пећи, приказаног у [1]. Он омогућава, симултану пробу неколико различитих зачећа и интервала брзина кристализација, за добијање кристала супстанци са непознатим брзинама кристализације.



Сл. 1. Апаратура за тестирање кристализације: (1) Лабораторијска цилиндрична пећ, (2) Континуално променљиви трансформатор, (3) Ваздушни хладњак ("кристализациона група"), (4) Таманове епрувете и (5) Помични прстенови.

Описан је поступак тестирања кристализације као и могуће варијације. Изведена је формула за брзину кристализације у зависности од параметара хладњака, супстанце и температуре, што омогућава да се сагледају могућности регулације брзине кристализације. Разматране су могућности симултане регулације неколико различитих температурских градијената. Указано је на могућност варијација облика хладњака, и симултане пробе фамилије Таманових епрувета [2]. Модел хладњака са фамилијом савијених Таманових епрувета може се инсталирати у цевној пећи у вертикалном положају, што омогућава симултану пробу матрице различитих зачећа, температурских градијената и интервала брзина кристализација.

[1] Б. Чабрић, М. Ковачевић, Т. Павловић, *J. Appl. Cryst.*, 30 (1997), стр. 512.

[2] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988), стр. 591.

CRYSTALLIZATION COOLER IN A CRUCIBLE FURNACE

T. Despotović, B. Čabrić, O. Filipović

*Faculty of Sciences, P.O. Box 60, 34000, Kragujevac, Yugoslavia
e-mail: bcabrić@knez.uis.kg.ac.yu*

For obtaining crystals substances with unknown crystallization parameters, in a laboratory crucible furnace, the model of an air cooler is presented (Fig. 1). This is development and improvement of the crystallization cooler presented in [1]. On the cooler are mounted several curved Tamman's test tubes, what enables simultaneous regulation of several different temperature gradients, formation, directions and intervals of the crystallization rates.

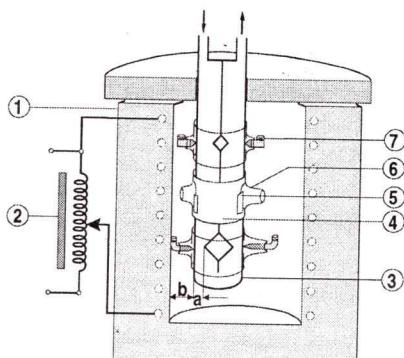


Fig. 1. Apparatus for obtaining crystals: (1) Laboratory crucible furnace, (2) Continuously variable transformer, (3) Air cooler model ("cold finger"), (4) Movable ring, (5) test tube holder guide, (6) Movable test tube holder and (7) Tamamn's test tube.

Based on equality of the liberated latent heat of solidification and the heat removed by the cooler, the formula for the linear rate of crystallization in each test tube is derived. The possibilities for regulation temperature gradients, directions and crystallization rates intervals in a family of Tamman's test tubes [2], are considered. It is pointed out for modifications of the cooler model and its application for other types of furnaces. Also, the possibility for moving each test tube independently, for the purpose of simultaneous test of the matrix of different crystallization rates intervals, are considered.

[1] B. Čabrić, T. Pavlović, B. Žižić, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996), p. 745.

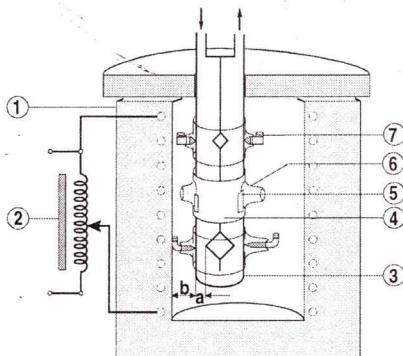
[2] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1988), p. 591.

КРИСТАЛИЗАЦИОНИ ХЛАДЊАК У ТИГЛ ПЕЋИ

Т. Деспотовић, Б. Чабрић, О. Филиповић

Природно-математички факултет, п. фах 60, 34000 Крагујевац
e-mail: bocabric@knez.uis.kg.ac.yu

За добијање кристала у лабораторијској тигл пећи, супстанци са непознатим параметрима кристализације, приказан је модел ваздушног хладњака (сл. 1). Овај модел је развој и побољшање кристализационог хладњака приказаног у [1]. На хладњак се постави неколико помичних, савијених Таманових епрувета, што омогућава регулацију симултано неколико различитих температурских градијената, зачећа, правца и интервала брзина кристализација.



Сл. 1. Апаратура за добијање кристала: (1) Лабораторијска тигл пећ, (2) Континуално променљиви трансформатор, (3) Модел ваздушног хладњака ("хладан прст"), (4) Помични прстен, (5) Вођица држача епрувете, (6) Помични држач епрувете и (7) Таманова епрувета.

На основу једнакости ослобођене латентне топлоте очвршћавања и одведене топлоте кроз хладњак, изведена је формула за линеарну брзину кристализације у свакој епрувети. Разматране су могућности регулације симултано различитих температурских градијената, правца и интервала брзина кристализација у фамилији Таманових епрувета [2]. Указано је на могућности модификације модела хладњака и његове примене на друге типове пећи. Разматране су могућности померања сваке епрувете независно, у циљу симултане пробе матрице различитих интервала брзина кристализација.

[1] Б. Чабрић, Т. Павловић, Б. Жижић, *J. Appl. Cryst.* 29 (1996), стр. 745.

[2] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988), стр. 591.

THE MOLECULAR STRUCTURE OF 3-PHENYL-6,7-DIMETHOXYISOQUINOLINE

**A. Kapor^a, N. Furmanova^b, G. A. Bogdanović^c, A. Spasojević-de Biré^c,
L. Simon^d, G. Bernáth^d**

^aInstitute of Physics, Faculty of Sciences, Univerzity of Novi Sad, Trg D.Obradovića 4, YU-21000 Novi Sad, ^bInstitut of Crystallography, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, ^cPCM Ecole Centrale Paris, 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France, ^dInstitute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Görgyi Medical University, Szeged, e-mail: akapor@uns.ns.ac.yu

A number of isoquinolines have been synthesised using the well known Pictet-Gamé reaction. According to the investigation on aryl migration observed during such reaction [1], the 3-phenyl-6,7-dimethoxyisoquinoline was synthesized by aromatization of 3-phenyl-3,4-dihydro-6,7-dimethoxyisoquinoline by the Bischler-Napieralski ring-closure. The melting point was the same as in [1], but the melting point of chlorhydrate salts differs considerably. That was the reason that we performed the X-ray study.

Monocrystals of 3-phenyl-6,7-dimethoxyisoquinoline (I) with the melting point 124-126°C and 3-phenyl-6,7-dimethoxyisoquinoline hydrochloride (II) m.p. 223-226°C were recorded with the diffractometer CAD4 with MoK radiation. The same values of unit cell parameters were obtained: $a=9.998(2)$ Å, $b=5.701(3)$ Å, $c=12.543(2)$ Å and $\beta=110.61(1)^\circ$, $V=669.2(4)$ Å³, $D_c=1.317$ Mgm⁻¹, $\mu=0.81$ cm⁻¹, $Z=2$ in the space group $P2_1$. After solving the structure by the direct method using the programs SHELXS86 and AREN, it was concluded that this is the same compound 3-phenyl-6,7-dimethoxyisoquinoline. The parameters were refined in the same way using SHELXL93 except that for crystal (I) F^2 values were used, while for crystal (II) F values were used. The final R factors are $R=0.0417$ for 1508 reflections (I) and $R=0.0356$ for 1207 reflections (II) and 242 parameters.

Molecules of the same geometry were obtained. Crystal II showed slightly longer C-H bonds (~ 0.1 Å). The whole molecule is planar and packs in the crystal unit cell in pairs one above the other, forming the layers in the direction of *ac* diagonal. Hydrogen bonds of the type C-H...O, C-H...N or C-H...C are dominant within the molecule, while intermolecular contacts are longer than it is common for the molecular crystals.

Just as in 1-methyl-3-phenyl-6,7-dimethoxyisoquinoline [2] no aryl migration of the phenyl ring to position 4 was noticed.

- [1] A. A. Bindra, M. S. Wadia, N. I. Dutta, *Tetrahedron Letters*, **22** (1968), p. 2677-2679.
- [2] A. Kapor, I. Jakubec, L. Simon, G. S. Talpas, G. Bernath, R. D. Willett, *IV Conference of the Serbian Crystallographic Society, Book of Abstracts*, (1996), p. 26-27.

MOLEKULSKA STRUKTURA 3-FENIL-6,7-DIMETOKSIIZOHINOLINA

**A. Kapor^a, N. Furmanova^b G. A. Bogdanović^c, A. Spasojević-de Biré^c,
L. Simon^d, G. Bernáth^d**

^a Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D.Obradovića 4, YU-21000 Novi Sad, ^b Institut za kristalografsku Ruske Akademije nauka, Moskva, Rusija, ^c PCM Ecole Centrale Paris, 92295 Chatenay-Malabry Cedex, France,

^d Institute of Pharmaceutical Chemistry, Albert Szent-Görgyi Medical University, Szeged, e-mail: akapor@uns.ns.ac.yu

Mnogi izohinolini su sintetisani korišćenjem dobro poznate Pictet-Gamby reakcije. U okviru rada na istraživanju arilne migracije uočene u toku ovih reakcija [1] sintetisan je 3-fenil-6,7-dimetoksiiizohinolin iz 3-fenil-3,4-dihidro-6,7-dimetoksiiizohinolina korišćenjem postupka formiranja prstena po Bischler-Napieralskom. Tačka topljenja dobijenog jedinjenja se slagala sa tačkom topljenja sličnih jedinjenja dobijenih u radu [1], dok se tačka topljenja hidrohloridne soli značajno razlikovala. To je bio jedan od razloga što smo rešili da ispitamo kristalnu strukturu ovih derivata izohinolina difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalu.

Monokristali 3-fenil-6,7-dimetoksiiizohinolina (I) tačke topljenja 124-126°C i 3-fenil-6,7-dimetoksiiizohinolin hidrohlorida (II) t.t. 223-226°C snimani su difraktometrom CAD4 sa MoK α zračenjem. Dobijeni su isti parametri elementarne celije kristala $a=9,998(2)$ Å, $b=5,701(3)$ Å, $c=12,543(2)$ Å i $\beta=110,1(1)$ °, $V=669,2(4)$ Å³, $D_c=1,317$ Mg m⁻³, $\mu=0,81$ cm⁻¹, $Z=2$ u prostornoj grupi $P2_1$. Rešavanjem strukture direktnom metodom korišćenjem programa SHELXS86 i AREN utvrđeno je da se radi o istom jedinjenju 3-fenil-6,7-dimetoksiiizohinolinu. Parametri su utaćenjeni na isti način sa SHELXL93 s tim da su kod kristala (I) korišćene F² a kod kristala (II) F vrednosti. Konačni R faktori su R=0,0417 za 1508 refleksija (I) i R=0,0356 za 1207 refleksija (II) i 242 parametra.

Dobijeni su molekuli iste geometrije. Kod kristala II uočene su nešto duže C-H veze (~ 0.1 Å). Molekul kao celina je planaran i pakuje se u elementarnoj celiji kristala u parovima jedan iznad drugog formirajući slojeve u pravcu ac dijagonale. Unutar molekula preovlađuju vodonične veze C-H...O, C-H...N i C-H...C tipa dok su međumolekulske kontakti duži od uobičajenih za molekulske kristale.

Kao i kod 1-metil-3-fenil-6,7-dimetoksiiizohinolina [2] nije uočena očekivana arilna migracija fenilnog prstena na položaj 4.

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

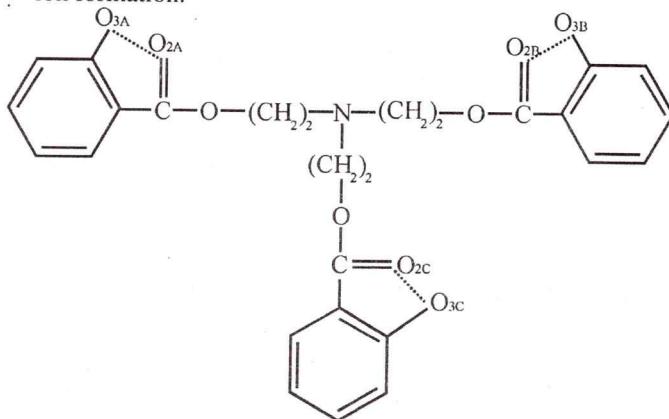
[2] A. Kapor, I. Jakubec, L. Simon, G. S. Talpas, G. Bernath, R.D. Willett, *IV Conference of the Serbian Crystallographic Society, Book of Abstracts*, (1996), str. 26-27.

**STRUCTURAL, SPECTRAL AND ENERGETICAL
INVESTIGATIONS OF
2,2',2''-TRIS(SALICYLOYLOXY) -TRIETHYLAMINE**

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

^a Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Yugoslavia,
^b Institute of Chemistry, Chemical Research Center, 1025 Budapest, Pusztaszeri ut. 59 – 67, Hungary, e-mail: cica@uns.ns.ac.yu

The title compound has been obtained by transesterification of methyl-salicylate and triethanolamine in the basic catalysed conditions at 150°C during 2.5 hours. On the basis of the preliminary investigations it seems that 2,2',2''-tris(salicyloyloxy)triethylamine could be used in the Fe³⁺-ion formation.



The compound has been subjected to X-ray structural analysis. Crystal data: C₂₇H₂₇NO₉, monoclinic, C2/c, MoKα, $a = 37.513(8)$, $b = 10.310(2)$, $c = 12.813(3)$ Å, $\beta = 90.90(3)^\circ$, final R = 0.012. All potential donors and acceptors are involved in three intramolecular hydrogen bonds giving no possibility for intermolecular hydrogen bonds in the crystal:

D - H ... A	D - H (Å)	H ... A (Å)	D ... A (Å)	DHA (°)
O3A-H3A...O2	0.819(1)	1.901(1)	2.618(1)	145.6(1)
O3B-H3B...O2B	0.826(3)	1.880(1)	2.605(3)	145.9(2)
O3C-H3C...O2B	0.821(2)	1.884(2)	2.604(3)	145.9(1)

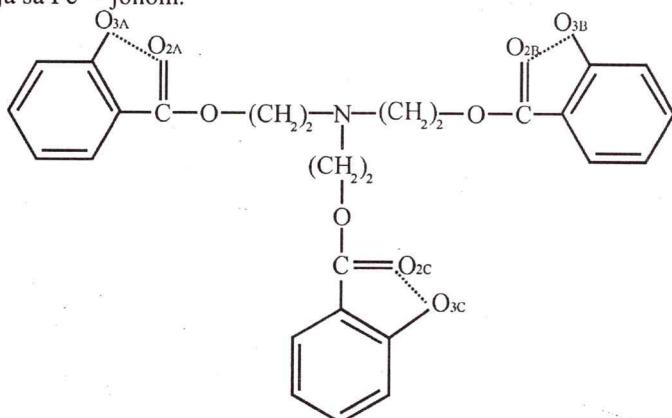
Molecular mechanics calculations were performed to determine minimum energy conformation. Electron spectra of the compound in solid state and frozen solution was also performed and analysed.

STRUKTURNA, SPEKTRALNA I ENERGETSKA ISPITIVANJA 2,2',2''-TRIS(SALICILOILOksi)-TRIETILAMINA

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

^a Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4,
21000 Novi Sad, Jugoslavija, ^bInstitut za hemiju, Hemijski istraživački centar, 1025
Budimpešta, Mađarska, e-mail: cica@uns.ns.ac.yu

Reakcijom transesterifikacije metil-salicilata i trietanolamina pri bazno-katalizovanim uslovima u prisustvu odgovarajućeg natrijum-alkoksida na 150° C u toku 2,5 časa dobijeno je jedinjenje 2,2',2''-tris(saliciloiloksi)trietylamina. Jedinjenje pokazuje osobinu kompleksiranja sa Fe³⁺-jom.



Jedinjenje je podvrgnuto rendgenostrukturnoj analizi. Kristalografski podaci: C₂₇H₂₇NO₉, monokliničan C2/c, MoKα, a = 37,513(8), b = 10,310(2), c = 12,813(3) Å, β = 90,90(3)°, konačna vrednost R = 0,012. Svi potencijalni donorski i akceptorski atomi učestvuju u intramolekularnim vodoničnim vezama, tako da se među molekulima ostvaruju samo van der Waalsovi kontakti. Vodonične veze nađene u kristalu:

D - H ... A	D - H (Å)	H ... A (Å)	D ... A (Å)	DHA (°)
O3A-H3A...O2A	0,819(1)	1,901(1)	2,618(1)	145,6(1)
O3B-H3B...O2B	0,826(3)	1,880(1)	2,605(3)	145,9(2)
O3C-H3C...O2C	0,821(2)	1,884(2)	2,604(3)	145,9(1)

Na podatke dobijene rendgenostrukturnom analizom primenjeni su molekularno-mehanički proračuni u cilju dobijanja konformacije jedinjenja pri energetskom minimumu. Takođe su snimljeni i analizirani elektronski spektri jedinjenja u čvrstom stanju i zamrznutom rastvoru.

STRUCTURAL ENERGETICAL INVESTIGATIONS OF 2,2'-BIS(SALICYLOYLOXY)-N-PHENYL-DIETHYLAMINE

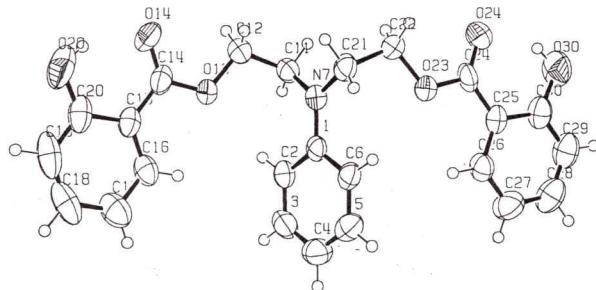
**D. Lazar^a, S. Stanković^a, A. Kálmán^b, Gy. Argay^b, E. Đurendić^a,
K. Penov-Gaši^a**

^a Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Yugoslavia,
^b Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Pusztaszéri út 59-67, 1025 Budapest, Hungary, e-mail: cica@uns.ns.ac.yu

The title compound has been obtained by transesterification of methyl-salicylate and 2,2'-dihydroxy-N-phenyl-diethylamine in the basic catalysed conditions at 150° C during 2.5 hours.

The compound has been subjected to X-ray structural analysis. Crystal data: C₂₄H₂₃NO₆, monoclinic, P2₁/c, MoK_α, *a* = 7.802(1), *b* = 30.940(3), *c* = 8.895(1) Å, β = 106.08(1)°, final R = 0.052. All potential donors and acceptors are involved in two intramolecular hydrogen bonds in the crystal:

D - H ... A	H ... A (Å)	D ... A (Å)	DHA (°)
O20-H20...O14 (intramolec.)	1.86	2.577(4)	146.2
O30-H30...O24 (intramolec.)	1.90	2.615(4)	145.2



Molecular mechanics calculations were performed to determine minimum energy conformation.

STRUKTURNA I ENERGETSKA ISPITIVANJA 2,2'-BIS(SALICILOILOKSI)-N-FENIL-DIETILAMINA

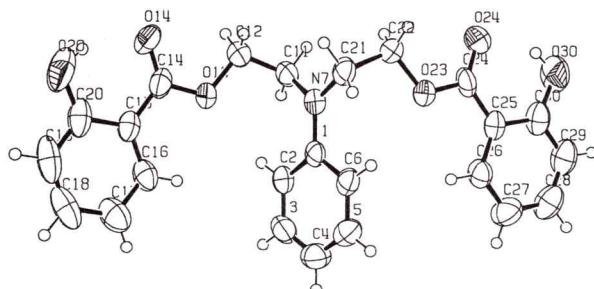
**D. Lazar ^a, S. Stanković ^a, A. Kálmán ^b, Gy. Argay ^b, E. Đurendić ^a,
K. Penov-Gaši ^a**

^a Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4,
21000 Novi Sad, Jugoslavija, ^bInstitut za hemiju, Hemijski istraživački centar,
Pusztaszéki út 59-67, 1025 Budimpešta, Mađarska, e-mail: cica@uns.ns.ac.yu

Reakcijom transesterifikacije metil-salicilata i 2,2'-dihidroksi-N-fenil-dietilamina pri bazno-katalizovanim uslovima na 150° C u toku 2,5 časa dobijeno je jedinjenje 2,2'-tris(saliciloiloksi)-N-fenil-dietilamina.

Jedinjenje je podvrgnuto rendgenostrukturalnoj analizi. Kristalografski podaci: C₂₄H₂₃NO₆, monoklinski sistem, P2₁/c, MoK_α, a = 7,802(1), b = 30,940(3), c = 8,895(1) Å, β = 106,08(1)°, konačna vrednost R = 0,052. Vodonične veze nađene u kristalu:

D - H ... A	H ... A (Å)	D ... A (Å)	DHA (°)
O20-H20...O14 (intramolek.)	1,86	2,577(4)	146,2
O30-H30...O24 (intramolek.)	1,90	2,615(4)	145,2



Na podatke dobijene rendgenostrukturnom analizom primenjeni su molekularno-mehanički proračuni u cilju dobijanja konformacije jedinjenja pri energetskom minimumu.

STRUCTURE OF HYDROGENPHTHALATO-BIS(1,10-PHENANTHROLINE)COBALT(II) HYDROGENPHTHALATE MONOHYDRATE

Lj. Karanović^a, D. Poleti^b, G. A. Bogdanović^{c,d}, A. Spasojević-deBiré^d

^a Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, Belgrade; ^b Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade; ^c Institute of Nuclear Sciences „Vinča”, Lab. 020/2, P.O. Box 522, Belgrade, Yugoslavia; ^d Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France; e-mail: ljika@helix.chem.bg.ac.yu

Compounds containing hydrogen phthalate ions (Hpht) are relatively rare and these ions usually are not coordinated making instead layers between $[M(H_2O)_6]^{n+}$ units, where M is transition metal. Nevertheless, there is at least one Ni(II) and one Cu(II) complex [1,2] with monodentate or chelate behaviour of Hpht ions. Here described compound is the first known example with COO group from Hpht ion acting as bridging ligand. Thus, the main feature of the structure are centrosymmetrical dimeric units with formula $[Co_2(Hpht)_2(phen)_4]$, where phen=1,10-phenanthroline. Co(II) ions are in slightly distorted octahedral environment and they are surrounded with four N atoms from two phen ligands and two O atoms from two Hpht ions. Co–O bonds are longer than Co–N bonds. In the unit cell, there are also two Hpht counter ions and two water molecules.

Both coordinated and uncoordinated Hpht ions, as well as water molecules, take part in the system of hydrogen bonding. A short intramolecular hydrogen bond [2.391(5) Å] between COO and COOH group was found in uncoordinated Hpht ions. Such bond is also characteristic for this type of compounds. Although the hydrogen is not symmetrically positioned between O atoms, due to similar C–O distances in –C–O···H···O–C– moiety it is not possible to distinguish COO and COOH groups. One reason could be high thermal parameters of O atoms, since uncoordinated Hpht ion has only one hydrogen bond toward H_2O molecule.

Crystal data: formula $[Co_2(Hpht)_2(phen)_4](Hpht)_2 \cdot 2H_2O$, $M_r = 1535.19$, triclinic system, space group $P\bar{1}$, $a = 11.611(2)$, $b = 12.140(7)$, $c = 13.584(4)$ Å, $\alpha = 110.13(4)$, $\beta = 97.62(2)$, $\gamma = 94.56(4)$ °, $V = 1765.7(12)$ Å³, $Z = 1$, $F(000) = 790$, $\rho_x = 1.44$ g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 0.55$ mm⁻¹, 7685 independent reflections, $R = 4.91$ % for 4799 observed reflections with $I > 2\sigma(I)$, $R_{w2} = 11.93$ % (refinement on F^2) for all reflections and 503 refined parameters, $(\Delta\sigma)_{max} = 0.001$, $(\Delta\rho)_{max} = 0.310$ e Å⁻³, $(\Delta\rho)_{min} = -0.281$ e Å⁻³.

[1] G. Adiwidjaja, H. Küppers, *Acta Cryst.*, **B32** (1976), p. 1571-1574.

[2] M. Biagini Cingi, C. Guastini, A. Musatti, M. Nardelli, *Acta Cryst.*, **B25** (1969), p. 1833-1840.

STRUKTURA BIS(1,10-FENANTROLIN)HIDROGENFTALATO-KOBALT(II)-HIDROGENFTALATA-MONOHIRATA

Lj. Karanović ^a, D. Poleti ^b, G. A. Bogdanović ^{c,d}, A. Spasojević-deBiré ^d

^a Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, Beograd; ^b Tehnološko-metalurški fakultet, Karmegijeva 4, Beograd; ^c Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Lab. 020/2, p.p. 522, Beograd, Jugoslavija; ^d Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France;
e-mail: ljika@helix.chem.bg.ac.yu

U relativno malobrojnim jedinjenjima koja sadrže hidrogenftalat-jone (Hpht) ovi joni najčešće nisu koordinirani, nego grade slojeve između $[M(H_2O)_6]^{n+}$ jedinki, gde je M prelazni element. Ipak, poznati su po jedan kompleks Ni(II) i Cu(II) u kojima je Hpht koordiniran kao monodentatni, odnosno helatni ligand [1,2]. Jedinjenje opisano u ovom radu predstavlja prvi primer kompleksa sa mostovnom ulogom jonizovane COO-grupe iz Hpht-jona. Na račun ovakvog ponašanja stvaraju se centrosimetrični dimeri formule $[Co_2(Hpht)_2(phen)_4]$, gde je phen=1,10-fenantrolin. Joni Co(II) imaju relativno pravilnu oktaedarsku geometriju i okruženi su sa 4 atoma N iz dva phen liganda i 2 atoma O iz dva Hpht-jona. Veze Co–N su duže od veza Co–O. U jediničnoj celiji se nalaze još dva Hpht-jona kao joni suprotnog naielktrisanja i dva molekula vode.

U sistemu vodoničnih veza koji utiče na pakovanje u rešetki učestvuju koordinirani i nekoordinirani Hpht-joni i molekuli vode. U nekoordiniranom Hpht-jonu nađena je kratka [2.391(5) Å], intramolekulska vodonična veza između COO- i COOH-grupe, što je takođe karakteristika ovakvih jedinjenja. Mada vodonik nije simetrično raspoređen, kao u nekim drugim jedinjenjima, dužine C–O veza su slične, tako da se ne mogu jasno razlikovati COO- i COOH-grupa. Jedan od uzroka mogu biti i velike termalne vibracije atoma O, jer je nekoordinirani Hpht-jon vezan samo jednom vodoničnom vezom i to sa molekulom H_2O .

Kristalografski podaci: formula $[Co_2(Hpht)_2(phen)_4](Hpht)_2 \cdot 2H_2O$, $M_r = 1535,19$, triklinični sistem, prostorna grupa $P\bar{1}$, $a = 11,611(2)$, $b = 12,140(7)$, $c = 13,584(4)$ Å, $\alpha = 110,13(4)$, $\beta = 97,62(2)$, $\gamma = 94,56(4)$ °, $V = 1765,7(12)$ Å³, $Z = 1$, $F(000) = 790$, $\rho_x = 1,44$ g cm⁻³, $\mu(Mo K\alpha) = 0,55$ mm⁻¹, 7685 nezavisnih refleksija, $R = 4,91$ % za 4799 opaženih refleksija sa $I > 2\sigma(I)$, $R_{w2} = 11,93$ % (utajnjavanje je vršeno pomoću F^2) za sve refleksije i 503 utajnjavana parametra, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0,001$, $(\Delta\rho)_{max} = 0,310$ e Å⁻³, $(\Delta\rho)_{min} = -0,281$ e Å⁻³.

[1] G. Adiwidjaja, H. Küppers, *Acta Cryst.*, **B32** (1976), str. 1571-1574.

[2] M. Biagini Cingi, C. Čuastini, A. Musatti, M. Nardelli, *Acta Cryst.*, **B25** (1969), str. 1833-1840.

STRUCTURE OF DISODIUM HEXAAQUACOBALT(II) DIHYDROGEN PYROMELLITATE TETRAHYDRATE

Lj. Karanović^a, D. Poleti^b, G. A. Bogdanović^{c,d}, A. Spasojević-deBiré^d

^a Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, Belgrade; ^b Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade; ^c Institute of Nuclear Sciences „Vinča”, Lab. 020/2, P.O. Box 522, Belgrade, Yugoslavia; ^d Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France; e-mail: ljika@helix.chem.bg.ac.yu

Two Co(II) complexes containing anions of pyromellitic acid ($H_4\text{pyr}$, $C_{10}H_6O_8$): $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{pyr})$ and $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 7.36\text{H}_2\text{O}$ were published earlier [1,2]. Pink tiny rods of the title compound were obtained during attempts to grow a mixed ligand complex with 2,2'-bipyridine and pyr⁴⁻.

Crystal data: $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 789.34$, monoclinic, space group $C2/m$, $a = 7.320(4)$, $b = 20.150(5)$, $c = 10.448(3)$ Å, $\beta = 103.33(4)$ °, $V = 1499(1)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 810$, $\rho_x = 1.748$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.71$ mm⁻¹, $R = 0.045$, $R_w = 0.121$ (F^2 used in LS refinement) for 1807 independent reflections, 1549 observed with $F_o \geq 4\sigma(F_o)$, 145 parameters, $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0.91$, $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0.30$, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.10$ e Å⁻³.

The structure consists of $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and Na^+ cations, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8^{2-}$ anions and water of crystallization. The octahedral hexaaquacobalt(II) cations are situated with Co(II) at the inversion center (000); one pair of O atoms related to each other by inversion center are on the twofold axis and two other pairs are on the mirror plane. The octahedron around Co(II) is not much distorted: two angles are 85.13(11), two are 94.87(11) and the rest are 90°; Co-O distances are 2.055(2) (2×), 2.112(3) (2×) and 2.117(2) (2×) Å. The shortest distance is to the O atoms on the twofold axis. Two of O atoms from Co environment are also close to Na^+ cation. The sodium cations lie on the mirror plane too. They are six-coordinated to oxygens of water molecules with two shorter (2.271(2) Å, 2×) and four (2.461(4), 2.506(3), 2.562(4) and 2.578(3) Å) longer Na-O contacts. The dihydrogen pyromellitate anions are positioned with the two non-substituted ring C-atoms on the twofold axis. Therefore, only one half of anion belongs to the asymmetric unit. In addition, all pairs of atoms (2 pairs of O and 3 pairs of C atoms) in asymmetric unit have practically the same x and z coordinate and are differing only in y . Thus, the whole anion is almost completely planar. Cations and anions are linked together by hydrogen bonds.

- [1] D. L. Ward, D. C. Luehrs, *Acta Cryst.*, **C39** (1983), p. 1370-1372.
- [2] D. Poleti, Lj. Karanović, *Acta Cryst.*, **C45** (1989), p. 1716-1718.

STRUKTURA DINATRIJUM-HEKSAAKVAKOBALT(II)- -DIHIDROGENPIROMELITATA-TETRAHIDRATA

Lj. Karanović ^a, D. Poleti ^b, G. A. Bogdanović ^{c,d}, A. Spasojević-deBiré ^d

^a Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, Beograd; ^b Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd; ^c Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Lab. 020/2, p.p. 522, Beograd, Jugoslavija; ^d Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire et Minérale, URA 1907 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France;
e-mail: ljika@helix.chem.bg.ac.yu

U literaturi su opisane strukture dva Co(II) kompleksa koji sadrže anjone piromelitne kiseline ($H_4\text{pyr}$, $C_{10}H_6O_8$): $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{pyr})$ i $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{pyr})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 7.36\text{H}_2\text{O}$ [1,2]. U pokušaju da se sintetiše mešoviti kompleks liganda sa 2,2'-bipiridinom i pyr⁴⁻ dobijeni su ružičasti, štapićasti do igličasti kristali kompleksa, čiji su kristalografski podaci dati u nastavku.

Kristalografski podaci: $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 789,34$, monokliničan, prostorna grupa $C2/m$, $a = 7,320(4)$, $b = 20,150(5)$, $c = 10,448(3)$ Å, $\beta = 103,33(4)$ °, $V = 1499(1)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 810$, $\rho_x = 1,748$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0,71$ mm⁻¹, $R = 0,045$, $R_w = 0,121$ (za utaćnjavanje su korišćeni F^2) za 1807 nezavisnih refleksija, 1549 sa $F_o \geq 4\sigma(F_o)$, 145 parametara, $(\Delta\rho)_{\max} = 0,90$, $(\Delta\rho)_{\min} = -0,24$, $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,09$ e Å⁻³.

Struktura se sastoji od $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i Na^+ katjona, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_8^{2-}$ anjona i kristalne vode. Oktaedarski heksaakovakobalt(II) katjoni su smešteni sa Co(II) u centru inverzije u (000); jedan par O atoma, međusobno povezanih centrom inverzije, nalazi se na osi drugog reda, a druga dva para leže u ravni simetrije. Oktaedar oko Co(II) nije mnogo deformisan: dva ugla su 85,13(11) i dva 94,87(11)°, a ostali su 90°; rastojanja Co-O su 2,055(2) (2x), 2,112(3) (2x) i 2,117(2) (2x) Å. Najkraće rastojanje je ono sa O atomima na osi drugog reda. Dva O atoma iz Co-okruženja nalaze se i u blizini Na^+ -jona. Natrijum-joni takođe leže u ravni simetrije. Oko svakog Na^+ nalazi se 6 kiseonika iz molekula vode sa dva kraća (2,269(2) Å, 2x) i četiri (2,460(3), 2,503(3), 2,561(4) i 2,575(3) Å) duža Na–O kontakta. Anjoni dihidrogenpiromelitata postavljeni su tako da osa drugog reda prolazi kroz dva nesupstituisana C-atoma iz aromatičnog prstena. Zbog toga samo jedna polovina anjona pripada asimetričnoj jedinici. Pored toga svi parovi atoma (2 para O i 3 para C atoma) iz asimetrične jedinice imaju gotovo identične x i z koordinate, pa se razlikuju samo po y. Zbog toga je ceo anjon skoro potpuno planaran. Katjoni i anjoni povezani su vodoničnim vezama.

[1] D. L. Ward, D. C. Luehrs, *Acta Cryst.*, **C39** (1983), p. 1370-1372.

[2] D. Poleti, Lj. Karanović, *Acta Cryst.*, **C45** (1989), p. 1716-1718.

**THE REFINEMENT OF THE CRYSTAL STRUCTURE
 $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ FROM POWDER
 DIFFRACTION DATA**

M. Vučinić ^a, S. Rakić ^a, A. Kapor ^a, D. Rodić ^b

^a Institute of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovica 4, 21000 Novi Sad, ^b Institute for Nuclear Sciences "Vinča", P.O.Box 522, 11001 Beograd, e-mail: mimica@unsim.ns.ac.yu

The solid solutions $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were crystallized from the aqueous solutions of varying molar ratios of the initial components Al and Fe nitrate nonahidrate [1]. Since initial components are isostructural and form the *solid solutions of the ion substitution type*, the basic aim of the structural study is the determination of the occupation of the special positions **a**(0,0,0) and **d**(0.5,0,0.5) of the space group $\text{P}2_1/\text{c}$ (in which the compound crystallizes) by the ions Fe and Al. The ion distribution can indicate to the relation between the structure and magnetic properties of the materials studied.

The sample for $x=0.5$ was recorded at the automatic powder diffractometer PHILIPS, using $\text{CuK}\alpha$ radiation in the range 2θ from 5° to 120° with the step 0.02° and exposition 2 s. Experimentally obtained diffraction profiles were refined by the program FULLPROF [2]. The initial data were taken from previously refined structure of the monocrystal $(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3]. The powder pattern indicates to the presence of the amorphous component. Background was successfully modelled by the fifth order polynomial. The best refinement results were obtained for the angle range 2θ from 10° to 70° . This approximation can be introduced since the measured peaks at larger angles do not differ substantially from the background. Several refinement attempts were performed with different regimes. During the final phase of the refinement, the occupation factors were introduced, which were coupled to satisfy the stoichiometric ratio. We compared the obtained values $K_a(\text{Fe})=0.1678(6)$, $K_d(\text{Fe})=0.3321(6)$ with the values for the monocrystal $K_a(\text{Fe})=0.074(2)$, $K_d(\text{Fe})=0.246(2)$ [3]. The differences in the occupation can be attributed to the powder method which registers the averaged concentrations of the powder sample contrary to the monocrystal which due to the inhomogeneity of the solid solution can show substantial deviations from the given concentrations. Powder analysis method has confirmed the preferential positioning of Fe - ion into the special position **d**.

- [1] A. Mihailović, S. Rakić, A. Kapor, *Review of Research, Faculty of Sciences, Physics Series, Novi Sad*, **26** (1996), p. 62-69
- [2] Rodríguez-Carvajal, J., "FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis", *Abstract of the Satelite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France* (1990), p. 127
- [3] M. Vučinić, A. Kapor, N. Furmanova, *VI Conference of the Serbian Crystallographic Society, Book of Abstracts*, (1997), p. 34-35

UTAČNJAVAњE KRISTALNE STRUKTURE $(Al_{0,5}Fe_{0,5})(H_2O)_6(No_3)_3 \cdot 3H_2O$ IZ DIFRAKCIJONIH PODATAKA PRAHA

M. Vučinić ^a, S. Rakić ^a, A. Kapor ^a, D. Rodić ^b

^a Institut za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D. Obradovića 4, 21000 Novi Sad, ^b Institut za nuklearne nauke "Vinča", p.p. 522, 11001 Beograd, e-mail: mimica@unsim. ns.ac.yu

Predmet istraživanja su čvrsti rastvori tipa $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(No_3)_3 \cdot 3H_2O$. Čvrsti rastvori su iskristalisani iz vodenih rastvora različitih molarnih odnosa polaznih komponenti Al i Fe nitrata nonahidrata [1]. Ove polazne komponente su izostrukturne i formiraju čvrste rastvore tipa jonske zamene. Osnovni cilj ispitivanja strukture je određivanje okupacije specijalnih položaja, **a**(0,0,0) i **d**(0,5, 0, 0,5) prostorne grupe $P2_1/c$ u kojoj jedinjenje kristališe, jonima Fe i Al. Distribucija jona može ukazati na vezu između strukture i magnetnih osobina ispitivanih materijala.

Podaci za uzorak sa $x=0,5$ je snimljen na automatskom difraktometru za prah PHILIPS, koristeći $CuK\alpha$ zračenje u intervalu 2θ od 5° do 120° sa korakom $0,02^\circ$ i ekspozicijom 2 s. Eksperimentalno dobijeni difrakcioni profili utaćnjeni su programom FULLPROF [2]. Polazni podaci su preuzeti iz ranije utaćnjene strukture monokristala $(Al_{0,5}Fe_{0,5})(H_2O)_6(No_3)_3 \cdot 3H_2O$ [3]. Difraktogram praha ukazuje na prisustvo amorfne komponente. Fon je uspešno modeliran polinomom petog reda. Najbolji rezultati utaćnjavanja dobijeni su za ugaoni interval 2θ od 10° do 70° . Ovu aproksimaciju možemo uvesti s obzirom da se mereni maksimumi na većim uglovima ne izdvajaju značajno iz fona. Izvršeno je više pokušaja utaćnjavanja sa različitim režimima. U završnoj fazi utaćnjavanja uključeni su i okupacioni faktori, koji su spregnuti da zadovolje stehiometrijski odnos. Dobijene su vrednosti $K_a(Fe)=0,1678(6)$, $K_d(Fe)=0,3321(6)$ naspram vrednosti za monokristal $K_a(Fe)=0,074(2)$, $K_d(Fe)=0,246(2)$ [3]. Razlike u okupaciji mogu se pripisati metodi praha koja registruje usrednjene koncentracije praškastog uzorka za razliku od rezultata za monokristal, koji zbog nehomogenosti čvrstog rastvora mogu pokazati značajnije odstupanje od zadate koncentracije. Metoda analize praha potvrdila je preferentno smeštanje jona Fe u specijalni položaj **d**.

[1] A. Mihailović, S. Rakić, A. Kapor, *Review of Research, Faculty of Sciences, Physics Series, Novi Sad*, **26** (1996), str 62-69.

[2] Rodríguez-Carvajal, J., "FULLPROF: A Program for Reitveld Refinement and Pattern Matching Analysis", *Abstract of the Satelite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France* (1990), str. 127.

[3] M. Vučinić, A. Kapor, N. Furmanova, *VI Conference of the Serbian Crystallographic Society, Book of Abstracts* (1997), str. 34-35.

CRYSTAL STRUCTURE OF $Tm_x Y_{2-x} O_3$

J. Blanuša, D. Rodić, M. Mitrić

*Laboratory for theoretical physics and physics of condensed matter, Institute for nuclear science "Vinča", P.O.B. 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia,
e-mail: drodic@rt270.vin.bg.ac.yu*

The samples $Tm_x Y_{2-x} O_3$ ($x= 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 1; 1.4; 1.8; 2$) were obtained by deposition method. The oxides Tm_2O_3 and Y_2O_3 were mixed in appropriate stoichiometric ratio and dissolved in hot concentrate nitric acid. The solution was treated with ammonium hydroxide and the deposition was washed and fired at 1500 K for 12 hours.

Diffraction patterns were taken in 2θ region 18° - 115° , with 0.02° step and exposition of 5 s per step. The structures were refined by the full profile Rietveld's method, by using software package FULLPROF. The ionic scattering factors were used in the refinements. Oxides, mentioned above, crystallise in the bixbyite structure type in the space group Ia3 where Tm and Y ions occupy octahedral $8b$ and $24d$ and oxygen occupies general $48e$ position. No preferential distribution among Tm and Y ions was found. The unit cell parameters satisfy Vegard's rule: $a = A + Bx$, where $A=10.6038(8)$ and $B=-0.00112(1)$. A corresponds to the cell parameter of Y_2O_3 ($x=0$), and B is proportional to the difference of ionic radii. Cation distribution determination is important for explanation of results obtained from the magnetic measurements.

KRISTALNA STRUKTURA $Tm_xY_{2-x}O_3$

J. Blanuša, D. Rodić, M. Mitrić

Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Institut za nuklearne nauke "Vinča", P.P. 522, 11001 Beograd, Jugoslavija; e-mail: drodic@rt270.vin.bg.ac.yu

Uzorci $Tm_xY_{2-x}O_3$ ($x= 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 1; 1,4; 1,8; 2$) dobijeni su taložnom metodom. Polazni oksidi Tm_2O_3 i Y_2O_3 su u odgovarajućem odnosu pomešani i rastvoreni u vrućoj azotnoj kiselini, a zatim tretirani amonijum-hidroksidom. Ovako dobijen talog je ispran i žaren na 1500 K u toku 12 sati.

Snimanje je rađeno na difraktometru za polikristale PHILIPS sa CuK_α zračenjem i Ni filterom u rasponu $18^\circ-115^\circ 2\theta$ sa korakom 0.02° i vremenom ekspozicije 5 s po koraku. Analiza difraktograma rađena je Ritveldovom profilnom metodom pomoću programskog paketa FULLPROF koristeći jonske faktore rasejanja. Pomenuti mešoviti oksidi kristališu u strukturnom tipu biksbita, prostorna grupa Ia3, pri čemu joni Tm i Y zauzimaju oktaedarske $8b$ i $24d$ položaje, dok se kiseonik nalazi u $48e$ opštem položaju.

Nađeno je da je katjonska raspodela Y i Tm jona, koji ulaze u iste kristalografske položaje, slučajna. Konstanta rešetke se u zavisnosti od koncentracije Tm jona menja saglasno Vegardovom pravilu: $a = A + Bx$, gde je $A=10,6038(8)$ i $B=-0,00112(1)$. A odgovara kostanti rešetke čistog Y_2O_3 ($x=0$), dok je B koeficijent proporcionalan razlici jonskih radiusa Y i Tm jona. Određivanje katjonske raspodele značajno je za objašnjenje rezultata magnetnih merenja.

SYNTHESIS OF γ -Bi₂O₃ IN TERNARY SYSTEMS

J. Rogan ^a, Lj. Karanović ^b, D. Poleti ^a

^a Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade; ^b Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, Belgrade, Yugoslavia; e-mail: ljika@helix.chem.bg.ac.yu

During our previous study of conditions for preparation of γ -Bi₂O₃ in binary systems [1] the coexistence of two γ -Bi₂O₃ phases has been found in some samples. Therefore, it was decided to extend investigation to the ternary systems. Because of very different ionic radii (from 0.26 to 0.65 Å), Si, Ti, Zn and Pb were chosen as elements that stabilize structure of γ -phase. All examined systems have the general formula 12Bi₂O₃·M_xO_y·M_pO_q (M¹, M² = Si, Ti, Zn, Pb; M¹ ≠ M²). After homogenization in agate mortar, the samples are heated at 690–800 °C in the 1.5–6 h interval. The transformation was followed by X-ray powder diffraction method.

Very different behavior of samples was found during thermal treatment. For some systems (e.g. 12Bi₂O₃·SiO₂·ZnO and 12Bi₂O₃·SiO₂·PbO) the reaction is finished in one step – two γ -phases occurred at the first applied temperature. The opposite extreme is the system 12Bi₂O₃·SiO₂·TiO₂, where even three γ -phases appeared during thermal treatment, one of which is a “pure” γ -Bi₂O₃. The expected monophase system was not obtained until 800 °C. The final thermal treatment and unit cell parameters of synthesized γ -Bi₂O₃ phases are shown in the following table.

System	Synthetic conditions: temperature (°C)/ time (h)	γ -Bi ₂ O ₃ unit cell parameter (Å)
12Bi ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·TiO ₂	800/3	10.1500(3)
12Bi ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·ZnO	690/1,5	10.112(3); 10.199(2)
12Bi ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·PbO	690/1,5	10.113(3); 10.256(3)
12Bi ₂ O ₃ ·TiO ₂ ·ZnO	750/3	10.1967(7)
12Bi ₂ O ₃ ·TiO ₂ ·PbO	750/6	10.2124(6); 10.2682(1)
12Bi ₂ O ₃ ·ZnO·PbO	690/3	10.2384(5)

It was found that ions of similar ionic radius produce only one γ -phase with unit cell parameter near to the mean value of the corresponding binary phases. In systems with ions of very different radii two γ -phases were obtained. In such cases unit cell parameters agree with those in binary systems.

[1] D. Poleti, Lj. Karanović, J. Petrović, VI Conference of the Serbian Crystallographic Society, Abstracts, Belgrade, 1997, p. 69.

SINTEZA γ -Bi₂O₃ U TERNERNIM SISTEMIMA

J. Rogan ^a, Lj. Karanović ^b, D. Poleti ^a

^a Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd; ^b Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, Beograd; e-mail: ljika@helix.chem.bg.ac.yu

Tokom ispitivanja uslova za sintezu γ -Bi₂O₃ u binarnim sistemima [1] u nekim uzorcima je primećena istovremena pojava dve γ -Bi₂O₃ faze. To je dalo ideju da se ispitivanje proširi i na ternerne sisteme. Zbog toga što grade jone veoma različitog radijusa (od 0,26 do 0,65 Å), kao elementi koji stabilizuju strukturu γ -faze izabrani su Si, Ti, Zn i Pb. Sva ispitivanja su vršena na sistemu opšte formule 12Bi₂O₃·M_xO_y·M_pO_q (M¹, M² = Si, Ti, Zn, Pb; M¹ ≠ M²). Posle homogenizacije u ahatnom avanu uzorci su zagrevani na 690–800 °C u vremenu od 1,5 do 6 h, a razvoj kristalnih faza praćen je rendgenskom difrakcijom sa polikristalnih uzoraka.

Uočeno je vrlo različito ponašanje uzoraka tokom žarenja. Kod nekih sistema (npr. 12Bi₂O₃·SiO₂·ZnO i 12Bi₂O₃·SiO₂·PbO) reakcija se odigrava u jednom koraku i već na početnoj temperaturi dobija se dvofazni sistem. Drugu krajnost predstavlja sistem 12Bi₂O₃·SiO₂·TiO₂, gde se tokom žarenja pojavljuju čak tri γ -faze, od kojih jedna odgovara „čistom” γ -Bi₂O₃. Tek na 800 °C dobijen je očekivani monofazni uzorak. Krajnji uslovi sinteze i parametri jedinične ćelije γ -Bi₂O₃ prikazani su u sledećoj tabeli.

Sistem	Uslovi sinteze: temperatura (°C)/ vreme (h)	Parametri ćelije γ -Bi ₂ O ₃ (Å)
12Bi ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·TiO ₂	800/3	10,1500(3)
12Bi ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·ZnO	690/1,5	10,112(3); 10,199(2)
12Bi ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·PbO	690/1,5	10,113(3); 10,256(3)
12Bi ₂ O ₃ ·TiO ₂ ·ZnO	750/3	10,1967(7)
12Bi ₂ O ₃ ·TiO ₂ ·PbO	750/6	10,2124(6); 10,2682(1)
12Bi ₂ O ₃ ·ZnO·PbO	690/3	10,2384(5)

Zaključeno je da joni slične veličine grade jedinstvenu γ -fazu, čiji je parametar ćelije približno aritmetička sredina parametara ćelije odgovarajućih binarnih faza. Kod sistema koji sadrže jone znatno različitih radijusa dobijene su dve γ -faze. U takvim slučajevima parametri rešetke pojedinačnih faza bliski su parametrima rešetke u ranije sintetizovanim binarnim sistemima.

[1] D. Poleti, Lj. Karanović, J. Petrović, VI konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, Beograd, 1997, str. 69.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF γ -BISMUTH OXIDE AND SOME COMPLEX SPINELS

Z. Branković^a, D. Poleti^a, Lj. Karanović^b, M. Zdujić^c, Č. Jovalekić^d

^a Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, Belgrade; ^b Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, Belgrade, ^c Institute of Technical Sciences of SASA, Knez-Mihajlova 35/IV, Belgrade; ^d CMS, Kneza Višeslava 1, Belgrade; Yugoslavia;
e-mail: mailzorab@elab.tmf.bg.ac.yu

Zinc oxide, bismuth oxide and complex zinc-antimony based spinels (Sp) are main phase constituents of zinc oxide varistor ceramics. There is a great number of methods for varistor preparation and one of them recently developed is "the method of directed synthesis of the constituent phases". This method is based on reaction sintering of a mixture of the separately prepared constituent phases. So far, γ - Bi_2O_3 and spinel phases have been prepared by the conventional ceramic procedure.

In this work, the possibility of mechanochemical synthesis of γ - Bi_2O_3 and complex zinc-antimony Sp from corresponding oxides is presented. Six powder mixtures were prepared (Table 1). The chemical compositions of them were identical to the compositions of previously prepared mixtures for classical treatment. The mixtures were intensively milled 5 hours in planetary ball mill under the following conditions: air atmosphere, steel vials (500 cm³), steel balls ($d=13.4$ mm), ball to powder weight ratio $\approx 33:1$, basic disk rotation speed 317 min⁻¹, disc with vials rotation speed 396 min⁻¹. Phase composition of the products (Table 1) was determined by X-ray powder diffraction analysis using CuK α radiation.

Table 1. X-ray powder diffraction analysis of mechanochemically treated samples.

Nominal composition of initial mixtures	Phase composition of milled samples and lattice parameters of the main phase (Å)
6 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{PbO}$	γ - Bi_2O_3 [10.246(1)]
6 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$	γ - Bi_2O_3 [10.210(1)]
6 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	γ - Bi_2O_3 [10.148(1)]
$\text{Zn}_{2.33}\text{Sb}_{0.67}\text{O}_4$	Sp [8.579(2)] + ZnO
$\text{Zn}_{2.00}\text{Cr}_{0.50}\text{Sb}_{0.50}\text{O}_4$	Sp (?) + ZnO + Cr_2O_3
$\text{Zn}_{1.99}\text{Ni}_{0.09}\text{Co}_{0.03}\text{Cr}_{0.25}\text{Mn}_{0.09}\text{Sb}_{0.55}\text{O}_4$	Sp [8.551(4)] + Cr_2O_3 + Fe

The pure γ - Bi_2O_3 phase was obtained in all cases and their lattice parameters (except for 6 $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) are close to the corresponding values for phases prepared by conventional procedure. Treatment of Sp samples does not result in the pure phase. Depending on composition, some ZnO or Cr_2O_3 remains unreacted. Spinel samples are of lower crystallinity than conventionally prepared samples and than γ - Bi_2O_3 obtained by both, classical and mechanochemical treatment.

MEHANOHEMIJSKA SINTEZA γ -BIZMUT-OKSIDA I KOMPLEKSNIH SPINELA

Z. Branković ^a, D. Poleti ^a, Lj. Karanović ^b, M. Zdujić ^c, Č. Jovalekić ^d

^a Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd; ^b Rudarsko-geološki fakultet, Dušina 7, Beograd; ^c Institut tehničkih nauka SANU, Knez-Mihajlova 35, Beograd; ^d CMS Kneza Višeslava 1, Beograd; e-mail: zorab@elab.tmf.bg.ac.yu

Cink-oksid, bizmut-oksid i kompleksni cink-antimonski spineli (Sp) predstavljaju osnovne fazne konstituente cink-oksidne varistorske keramike. Postoji veliki broj metoda za sintezu ZnO varistora, a jedna od najnovijih je „metoda dirigovane sinteze konstitutivnih faza”. Ova metoda se zasniva na zasebnoj sintezi svake od tri osnovne faze, a sam varistor se dobija sinterovanjem smeše ovih faza. Do sada su bizmut-oksidna i spinelska faza pripremene klasičnim keramičkim postupkom.

U ovom radu ispitivana je mogućnost mehanohemijске sinteze γ -Bi₂O₃ i kompleksnih cink-antimonskih spinela polazeći od smeše odgovarajućih oksida. Pripremljeno je šest polaznih smeša oksida (tabela 1), čiji je sastav odgovarao sastavu ranije korišćenih smeša za sintezu klasičnim postupkom. Smeše prahova su intenzivno mlevene 5 h u planetarnom mlinu pod sledećim uslovima: atmosfera vazduha, čelične posude (500 cm³), čelične kuglice ($d=13,4$ mm), odnos mase praha i mase kuglica $\approx 1:33$, rotacija osnovnog diska 317 min⁻¹, rotacija diska sa posudama 396 min⁻¹. Fazni sastav proizvoda (tabela 1) određen je metodom rendgenske difrakcije sa polikristalnih uzoraka.

Tabela 1. Rezultati rendgenske difraktometrijske analize mehanohemijski tretiranih uzoraka.

Nominalni sastav polazne smeše	Fazni sastav mlevenih uzoraka i parametar ćelije osnovne faze (Å)
6Bi ₂ O ₃ :PbO	γ -Bi ₂ O ₃ [10,246(1)]
6Bi ₂ O ₃ :ZnO	γ -Bi ₂ O ₃ [10,210(1)]
6Bi ₂ O ₃ :SiO ₂	γ -Bi ₂ O ₃ [10,148(1)]
Zn _{2,33} Sb _{0,67} O ₄	Sp [8,579(2)] + ZnO
Zn _{2,00} Cr _{0,50} Sb _{0,50} O ₄	Sp (?) + ZnO + Cr ₂ O ₃
Zn _{1,99} Ni _{0,09} Co _{0,03} Cr _{0,25} Mn _{0,09} Sb _{0,55} O ₄	Sp [8,551(4)] + Cr ₂ O ₃ + Fe

Pod datim uslovima mlevenja dobijaju se čiste γ -Bi₂O₃ faze sa parametrima rešetke koji su, osim kod 6Bi₂O₃:SiO₂, bliski odgovarajućim vrednostima kod faza dobijenih klasičnim postupkom. Pri sintezi Sp ne dobijaju se čiste faze, već u zavisnosti od sastava zaostaju nepronegovani ZnO ili Cr₂O₃. Poredenjem difraktograma uočava se da su uzorci Sp mnogo nižeg stepena kristaliničnosti u odnosu na uzorke dobijene klasičnim postupkom, a i u odnosu na uzorke γ -Bi₂O₃ dobijene u oba postupka.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF KALSILITE POLYMORPH WITH P3 SYMMETRY, REFINED BY RIETVELD METHOD

A. Kremenović^a, R. Dimitrijević^a, V. Dondur^b

^a*Department of Crystallography, Institute of MKPG, Faculty of Mining and Geology,
Đušina br.7, 11000 Belgrade, Yugoslavia;* ^b*Faculty of Physical Chemistry, Akademski trg
br.12-16, 11000 Belgrade, Yugoslavia. e-mail: kremen@EUnet.yu*

Recently published results on synthesis of $MAlSiO_4$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$ i Ag) compounds [1] point to the synthetic zeolite LTA as an excellent precursor for obtaining novel aluminosilicate and oxide ceramics. New aluminosilicate phases such as: γ and δ -eucryptite [2,3], Ag-carnegieite [4] and others, have been synthesized by using zeolite thermally induced transformation (ZTIT) route on cation exchanged LTA and other zeolites.

Titled $KAlSiO_4$ polymorph was synthesized by using ZTIT route from K-LTA zeolite at 1000°C. With prolonged annealing of kalsilite-P3 phase a several phase transitions were observed: kalsilite-P3 → kalsilite-P6₃ → $KAlSiO_4-O_1$ → $KAlSiO_4$ -ANA → $KAlSiO_4-O_2$, in the temperature range between 1000 and 1450°C [5]. Moreover, synthesized kalsilite-P3 phase is characterised by occurrence of double reversible transition phenomena with kalsilite-P6₃ phase between 700 and 1100°C, what was confirmed by DSC thermal analysis, as well.

The crystal structure of new kalsilite polymorph was solved from XRPD data by using Rietveld method. The structure was refined in the trigonal symmetry: $a_0=5.1973(1)$ Å and $c_0=4.2921(1)$ Å; space group P3 (143). Final refinements converged with the error indices $R_p=7.45\%$ and $R_{wp}=10.81\%$, respectively. Basic tridymite framework topology of TO_4 ($T=Si, Al$) tetrahedra in the D6R building units was confirmed. Calculated interatomic distances T-O suggest complete order of framework cations which is consistent to ^{29}Si (chemical shift at -88.15 ppm) and ^{27}Al (chemical shift at 64.98 ppm) MAS NMR spectroscopic observations. The increasing of average interatomic distances $K-O=3.0047$ Å at kalsilite-P3 phase in relation to kalsilite-P6₃ ($K-O=2.9720$ Å) suggest an co-elastic character of kalsilite-P3↔kalsilite-P6₃ phase transition.

- [1] V. Dondur, N. Petranović and R. Dimitrijević, *Mat. Sci. Forum*, **214** (1996), 91-98.
- [2] V. Dondur and R. Dimitrijević, *J. Solid State Chem.*, **63** (1986), 46-51.
- [3] J. Newsam, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 445-452.
- [4] N. Petranović and R. Dimitrijević, *Thermochimica Acta*, **84** (1985), 227-237.
- [5] R. Dimitrijević and V. Dondur, *J. Solid State Chem.*, **115** (1995), 214-224.

KRISTALNA STRUKTURA KALSILITSKOG POLIMORFA SIMETRIJE P3, ODREĐENA RIETVELD-OVOM METODOM

A. Kremenović^a, R. Dimitrijević^a, V. Dondur^b

^aKatedra za Kristalografiju, Institut za MKPG, Rudarsko-geološki fakultet, Đušina br. 7, 11000 Beograd, Jugoslavija; ^bFakultet za Fizičku-hemiju, Akademski trg br. 12-16, 11000 Beograd, Jugoslavija. e-mail: kremen@EUnet.yu

Nedavno publikovani podaci o sintezi $MAlSiO_4$ ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$ i Ag) jedinjenja [1], pokazali su da je sintetički zeolit tipa LTA, odličan polazni materijal za dobijanje novih alumosilikatnih i oksidnih keramika. Novi alumosilikatni materijali: γ i δ -eukriptit [2,3], Ag -karnegit [4] i drugi, sintetizovani su postupkom termalno indukovane fazne transformacije (ZTIT) katjonski izmenjenog LTA i drugih zeolita.

Kalsilitski ($KAlSiO_4$) polimorf je dobijen postupkom ZTIT iz K-LTA zeolita na $1000^\circ C$, pri čemu je sa porastom temperature do oko $1450^\circ C$ zapažen niz faznih transformacija: kalsilit-P3 \rightarrow kalsilit-P6₃ \rightarrow $KAlSiO_4-O_1 \rightarrow KAlSiO_4-ANA \rightarrow KAlSiO_4-O_2$ [5]. Pored toga, sintetizovanu $KAlSiO_4$ -P3 fazu karakteriše dvostruka reverzibilna transformacija: $KAlSiO_4$ -P3 \leftrightarrow $KAlSiO_4$ -P6₃ u temperaturnom intervalu između 700 i $1100^\circ C$, što je potvrđeno i DSC merenjima.

Kristalna struktura diskutovanog kalsilitskog polimorfa rešena je iz podataka dobijenih difrakcijom rendgenskih zraka sa polikristalnog uzorka, primenom Rietveld-ove metode. Struktura ovog do sada nepoznatog $KAlSiO_4$ polimorfa, utaćnjena je u prostornoj grupi P3 (143), pri čemu su dimenzije jedinične čelije: $a_0=5,1973(1)$ Å i $c_0=4,2921(1)$ Å. Finalni faktori slaganja sa vrednostima $R_p=7,41\%$ i $R_{wp}=10,81\%$, povrdili su bazični tridimitski topološki razmeštaj TO_4 ($T=Si, Al$) tetraedara u okviru D6R tetraedarskih prstenova. Izračunata međuatomска rastojanja T-O ukazuju na kompletну uređenost mrežnih katjona, što je saglasno sa rezultatima ^{29}Si (maksimum na -88,15 ppm) i ^{27}Al (maksimum na 64,98 ppm) MAS NMR spektroskopskih merenja. Povećana srednja vrednost dužine međuatomskog rastojanja K-O=3,0047 Å, u odnosu na standardni kalsilit (prostorna grupa P6₃) K-O=2,9721 Å, ukazuje na koelastični karakter faznog prelaza kalsilit-P3 \leftrightarrow kalsilit-P6₃.

- [1] V. Dondur, N. Petranović and R. Dimitrijević, *Mat. Sci. Forum*, **214** (1996), 91-98.
- [2] V. Dondur and R. Dimitrijević, *J. Solid State Chem.*, **63** (1986), 46-51.
- [3] J. Newsam, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 445-452.
- [4] N. Petranović and R. Dimitrijević, *Thermochimica Acta*, **84** (1985), 227-237.
- [5] R. Dimitrijević and V. Dondur, *J. Solid State Chem.*, **115** (1995), 214-224.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL PARAMETERS OF PEROVSKITE $\text{CaRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

I. Bradarić, D. Rodić

*The Institute of Nuclear Sciences "Vinca", Laboratory for Theoretical and Condensed Matter Physics, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia;
e-mail: bradaric@rt270.vin.bg.ac.yu*

$\text{CaRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ ($x [\%] = 0, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25$) samples were synthesized by sintering the stoichiometric quantities of CaCO_3 , CuO and Ru metal powder, at temperatures $900-1150^\circ\text{C}$ in air. Powder x-ray diffraction measurements of these samples were performed using Philips 1010 diffractometer and $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ radiation, at room temperature, within range of 2θ from 20° to 80° . The samples are of single phase and crystallize in perovskite structural type with orthorhombic structure, space group Pnma [1]. At concentrations greater than 15% of Cu diffraction lines of CuO appear. So, it is assumed that 15% of Cu is solubility limit. Approximately linear increase of lattice parameters a and b with concentration is found, while c axis parameter decreases. The volume of unit cell increases with concentration.

X-ray diffraction data were refined using full profile Rietveld method with Fullprof program package. Within space group Pnma, Ru and Cu atoms occupy 4b positions, Ca atoms occupy 4c positions, while oxygen atoms are located in general position 8d and position 4c. Ru(Cu) atoms are octahedrally coordinated with six oxygen atoms. Ca atoms are coordinated with eight oxygen atoms, which form very distorted cube. The oxygen atom in position 8d is coordinated with 2 Ru(Cu) atoms and 4 Ca atoms, while the oxygen atom in position 4c is coordinated with 2 Ru(Cu) and 3 Ca atoms.

CaRuO_3 is a paramagnetic conductor with the narrow itinerant band composed of Ru: t_{2g} and O: 2p orbitals [2, 3]. Chemical doping effectively reduces the number of charge carriers in the itinerant band, which leads to localization of charge carriers and metal to insulator transition.

- [1] W. Bensch, *Solid State Ionics*, **43** (1990), p. 171-177.
- [2] P. A. Cox, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **16** (1983), p. 6221-6239.
- [3] G. Santi, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9** (1997), p. 9563-9584.

СИНТЕЗА И СТРУКТУРНИ ПАРАМЕТРИ ПЕРОВСКИТА $\text{CaRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

И. Брадарић, Д. Родић

Институј за нуклеарне науке "Винча", Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване матерije, ЈИ. 522, 11001 Београд, Југославија;
e-mail: bradaric@rt270.vin.bg.ac.yu

Узорци $\text{CaRu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (x [%] = 0; 1; 1,5; 2; 3; 5; 7; 10; 15; 20; 25) су синтетисани синтеровањем стехиометријских количина CaCO_3 , CuO и металног праха Ru, при температурама 900°C - 1150°C у ваздуху. На овим узорцима су извршена рендгенска мерења на дифрактометру Philips 1010 са $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ зрачењем, на собној температури, у распону 2θ од 20° до 80° . Нађено је да су узорци монофазни и да кристалишу у структурном типу перовскита у орторомбичној структури, просторна група Pnma [1]. При концентрацијама већим од 15% Cu појављују се дифракциони максимуми, који потичу од CuO тако да се сматра да је 15% Cu граница растворљивости. Установљено је да константе решетке a и b приближно линеарно расту са концентрацијом Cu, док с опада. Запремина елементарне ћелије расте са концентрацијом.

Подаци са рендгенске дифракције утачњавани су пуним профилним Rietveld-овим методом уз помоћ програмског пакета Fullprof. У просторној групи Pnma, Ru и Cu атоми заузимају 4b положаје, Ca атоми заузимају 4c положаје, док се атоми кисеоника налазе у општем положају 8d и положају 4c. Ru(Cu) атоми су октаедарски координисани са шест атома кисеоника. Атоми Ca су координисани са осам атома кисеоника, који граде врло деформисану коцку. Кисеоников атом у положају 8d координисан је са 2 Ru(Cu) и 4 Ca атома, док је кисеоников атом у положају 4c координисан са 2 Ru(Cu) и 3 Ca атома.

CaRuO_3 као парамагнетни проводник има уску проводну зону састављену од Ru: t_{2g} и O: 2p орбитала [2, 3]. Хемијским допирањем се ефективно смањује број носилаца наелектрисања у проводној зони, што доводи до локализације носилаца наелектрисања и метал-изолатор прелаза.

- [1] W. Bensch, *Solid State Ionics*, **43** (1990), стр. 171-177.
- [2] P. A. Cox, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **16** (1983), стр. 6221-6239.
- [3] G. Santi, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **9** (1997), стр. 9563-9584.

MIKROSTRUCTURAL ANALYSIS OF ZnO OBTAINED BY FREEZE-DRYING METHOD

B. A. Marinković^a, Z. Marinković^a, N. Nikolić^b, S. Đurić^c, O. Milošević^b

^a Center for Multidisciplinary Studies University of Belgrade, Joint Laboratory for Advanced Materials of Serbian Academy of Sciences and Arts, Kneza Višeslava 1A, 11000 Belgrade, Yugoslavia; ^b Institute of Technical Sciences of Serbian Academy of Sciences and Arts, 11000 Belgrade, Knez Mihailova 35, Yugoslavia; ^c Faculty of Mining and Geology University of Belgrade, Dušina 7, 11000 Belgrade, Yugoslavia;
e-mail: bojanmar@itn.sanu.ac.yu

Freeze-drying, as a cryochemical powders processing method, has been used for synthesis of various powders. Recently this method became important in synthesis of an ultrafine (nanostructured), homogeneous powders with complex crystal structures and controlled characteristics. That was the reason why we took advantages of freeze-drying method for obtaining nanostructured zinc-oxide powders. The precursor salt for synthesis of zinc-oxide was $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. The experimental procedure was described elsewhere [1].

A detailed analysis of average crystallite shapes and sizes, microstrains and stacking faults of zinc-oxide powders obtained at 548 K and 898 K has been performed [2]. The pattern decomposition method was applied for line-profile analysis, while Williamson-Hall and Fourier methods were used for evaluation of microstructural parameters.

Also, the evolution of apparent volume crystallite size distributions of both powders were examined and certain modification of crystallite size distributions has been established. Namely, shape and width of distributions have been preserved during initial stage of sintering up to 898 K, opposite to the centroids which were shifted towards higher values, suggested on general growth of crystallites with increase of temperature.

[1] N. Nikolić, Z. Žakula, B. A. Marinković, O. Milošević, (in preparation).

[2] B. A. Marinković, Z. Žakula, S. Đurić, N. Nikolić, O. Milošević, M. M. Ristić, submitted to *Mat. Sci. Forum* (1998).

MIKROSTRUKTURNA ANALIZA ZnO DOBIJENOG METODOM SUBLIMACIONOG SUŠENJA

B. A. Marinković^a, **Z. Marinković**^a, **N. Nikolić**^b, **S. Đurić**^c, **O. Milošević**^b

^a*Centar za multidisciplinarnе studije Univerziteta u Beogradu, Združena laboratorija za savremene materijale Srpske Akademije Nauka i Umetnosti, Kneza Višeslava 1A, 11000 Beograd;* ^b*Institut tehničkih nauka Srpske Akademije Nauka i Umetnosti, Knez Mihailova 35, 11000 Beograd;* ^c*Rudarsko-Geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Đušina 7, 11000 Beograd; e-mail: bojanmar@itn.sanu.ac.yu*

Metoda sublimacionog sušenja korišćena je ranije za dobijanje različitih prahova. Međutim, tek nedavno je dobila puni značaj u sintezi nanostruktturnih, homogenih prahova, složenih kristalnih struktura i kontrolisanih karakteristika.

Kao prekursorska so za sintezu cink-oksida korišćen je $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Eksperimentalna procedura je detaljno opisana ranije [1]. Dalje su analizirani prahovi cink-oksida dobijeni na temperaturama od 548 K i 898 K.

Metoda dekompozicije difraktograma korišćena je kao metoda za analizu difrakcionih linija, dok su Williamson-Halova i Furierova metoda korišćene za određivanje srednje veličine kristalita, prosečnog oblika kristalita, mikronapona i nepravilnog slaganja slojeva [2].

Takođe je ispitivana promena distribucije veličina kristalita. Utvrđena je promena centra distribucije ka većim vrednostima kristalita sa povećavanjem temperature, što ukazuje na rast kristalita kao posledice početnog stadijuma sinterovanja.

[1] N. Nikolić, Z. Žakula, B. A. Marinković, O. Milošević, (in preparation)

[2] B. A. Marinković, Z. Žakula, S. Đurić, N. Nikolić, O. Milošević, M. M. Ristić, submitted to *Mat. Sci. Forum* (1998).

INTERCALATION OF METHANOL, ETHANOL AND ISOPROPANOL INTO FULLERENE C₆₀ LATTICE

M. Vojinović-Miloradov ^a D. Lazar ^a, A. Đorđević ^a, J. Adamov ^a,
V. Đjordjević-Milić ^b, Đ. Vujić ^c

^aFaculty of Sciences, Novi Sad, ^bScientific Institute for Crops and Vegetables, Novi Sad,

^cInstitute for Forensic Medicine, Medical Faculty, Novi Sad, Yugoslavia

New non-covalent intermolecular fullerene system containing discrete C₆₀ and alcohol molecules have been prepared from the saturated solutions of fullerene in toluene with ethanol, methanol and isopropanol [1].

The formation of intercalates with alcohols R-OH \subset C₆₀ (R=C₁-C₃) has not been described in the literature yet. Pure intercalates R-OH \subset C₆₀ were obtained in the direct synthesis of C₆₀ in toluene with R-OH (methanol, ethanol and isopropanol). UV and IR spectra of C₂H₅-OH \subset C₆₀ and C₃H₇-OH \subset C₆₀ showed no change compared to the pristine C₆₀. However, IR spectrum of the methanol intercalate contains some additional peaks at 2920 and 3400 cm⁻¹. There has also been no change in their diffraction patterns concerning the d-values, indicating that the compounds are isostructural with C₆₀. The appearance of a very intensive d₁₀₁ peak in the powder pattern of the methanol derivative indicates that stacking disorder is probably eliminated, which can be correlated to the additional bands in IR spectrum. Intermolecular interactions (of the type that exists in supramolecular systems) between C₆₀ and alcohol molecules C₁-C₃ exist because of the specific energy surfaces of C₆₀ molecule (the consequence of its electronic, vibrational and rotational properties) and the size, inductive, spatial and geometrical characteristics of intercalants (alcohols). The size and shape of the alcohols which form intercalates with C₆₀ is such that they nicely fit within the intermolecular distances of C₆₀ molecules (0.293 nm) in a hexagonal lattice.

[1]. M. Vojinović-Miloradov, D. Lazar, A. Đorđević, J. Adamov, V. Đorđević-Milić, Đ. Vujić, J. Odavić-Josić, Đ. Koruga, *J. Molecular Structures*, in press (1998).

INTERKALIRANI METANOL, ETANOL I IZOPROPANOL U FULERENSKU C₆₀ KRISTALNU REŠETKU

**M. Vojinović-Miloradov ^a, D. Lazar ^a, A. Đorđević ^a, J. Adamov ^a,
V. Đorđević-Milić ^b, Đ. Vujić ^c**

^a*Prirodno matematički fakultet, Novi Sad*, ^b*Poljoprivredni institut, Novi Sad*, ^c*Institut za
sudsku medicinu, Medicinski fakultet, Novi Sad*,

U ovom radu su prikazane neke fizičke karakteristike novo sintetisanih nekovalentnih (interkalatnih) derivata C₆₀ i molekula alkohola metanola, etanola i izopropanola [1].

Formiranje interkalata sa alkoholima R-OH \subset C₆₀ (R=C₁-C₃) u toluolskom rastvoru C₆₀ nije do sada objavljeno u naučnoj literaturi. Jednostavnim mešanjem zasićenog toluolskog rastvora C₆₀ sa metanolom, etanolom i izopropanolom respektivno, dolazi do formiranja precipitata (interkalacionog derivata). UV, IR spektri i difraktogrami EtOH \subset C₆₀ i iPrOH \subset C₆₀ nisu pokazali nikakvu razliku u poređenju sa osnovnim karakteristikama C₆₀. IR spektar MeOH \subset C₆₀ sadrži pored karakterističnih traka za C₆₀ i dve nove trake na 2920 (-CH₃) i 3400 (-OH) cm⁻¹. Za razliku od izostrukturnih EtOH \subset C₆₀ i iPrOH \subset C₆₀, difraktogram praha MeOH \subset C₆₀ ima veoma intenzivan pik na d₁₀₁ što ukazuje na promenu uređenosti osnovnog pakovanja C₆₀. Ove karakteristike se mogu dovesti u korelaciju sa IR spektrom MeOH \subset C₆₀. Intermolekulske interakcije između C₆₀ i molekula alkohola C₁-C₃ egzistiraju usled specifične energetske strukture molekula C₆₀ (posledica elektronskih, vibracionih i rotacionih osobina) i karakteristika interkalirajućih alkohola. Dimenzije alkohola koji se mogu interkalirati su veoma slične intermolekulskim rastojanjima C₆₀ u gustom heksagonskom pakovanju (2,93 Å) što je od primarnog značaja za formiranje ovakvih derivata.

[1.] M. Vojinović-Miloradov, D. Lazar, A. Đorđević, J. Adamov, V. Đorđević-Milić, Đ. Vujić, J. Odavić-Josić, Đ. Koruga, *J. Molecular Structures*, in press (1998).

CRYSTALLIZATION RATE PROGRAMMING ALONG A BRIDGMAN TEST TUBE

B. Čabrić^a, A. Janićijević^b, M. Kovačević^a

^aFaculty of Sciences, P.O. Box 60, 34000, Kragujevac, Yugoslavia, ^bFaculty of Technology and Metallurgy, P.O. Box 494, 11000 Belgrade, Yugoslavia,
e-mail: bcabri@knez.uis.kg.ac.yu

For programming the crystallization rate interval by Bridgman's method [1], the hidromechanical mechanism is presented (Fig. 1). This mechanism is development and improvement of hydraulic mechanism presented in [2]. It enables to find the optimum crystallization rate, for obtaining crystals of substances with unknown crystallization rates.

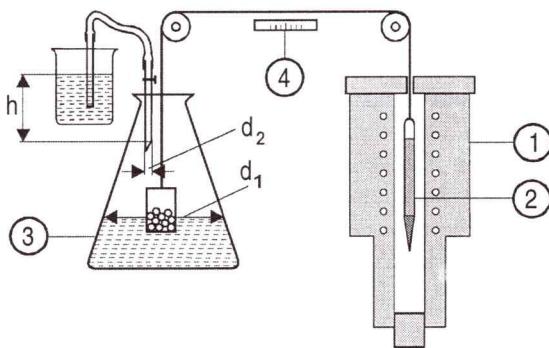


Fig. 1. Apparatus for crystallization: (1) Electric resistance cylindrical furnace; (2) Bridgman's test tube, (3) Hydromechanical mechanism for regulation of the Bridgman's test tube lowering rate and (4) Scale.

The expression for the crystallization rate along the Bridgman's test tube is derived, and analyzed as a function of the mechanism's parameters. The modification of the mechanism, for regulation of the interval and profile of crystallization rates that start from zero, is presented. It is pointed to the possibility for development of mechanism for testing several intervals and profiles of the crystallization rates in one experiment. By the family of Bridgman's test tubes [1], that can be moved and changed, it is possible by single lowering to test several different formations, intervals and profiles of crystallization rates.

[1] K.-Th.Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, p. 591.

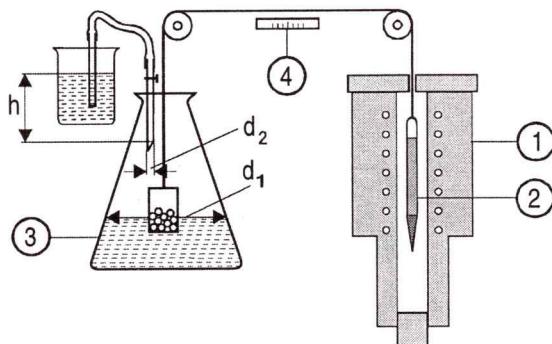
[2] B. Čabrić, T. Pavlović, S. Savović, *Cryst. Res. Technol.*, 29 (1994) (7), p. K96-K97.

ПРОГРАМИРАЊЕ БРЗИНЕ КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ ДУЖ БРИЦМАНОВЕ ЕПРУВЕТЕ

Б. Чабрић ^a, А. Јанићијевић ^b, М. Ковачевић ^a

^aПриродно-математички факултет, п. фах 60, 34000 Крагујевац, ^bТехнолошко-металуршки факултет, п. фах 494, 11000 Београд,
e-mail: bcabric@knez.uis.kg.ac.yu

За програмирање интервала брзина кристализација дуж Брицманове епрувете [1], приказан је хидромеханички механизам (сл. 1). Овај механизам је развој и побољшање хидромеханизма приказаног у [2]. Он омогућава налажење најповољније брзине кристализације, за добијање кристала супстанци са непознатим брзинама кристализације.



Сл. 1. Апаратура за кристализацију: (1) Електроотпорна цилиндрична пећ,
(2) Брицманова епрувета, (3) Хидромеханички механизам за регулацију брзине
спуштања Брицманове епрувете и (4) Скала.

Изведен је и нумерички анализиран израз за брзину кристализације дуж Брицманове епрувете од параметара механизма. Приказана је модификација механизма за регулацију интервала и профиле брзина кристализација који почињу од нуле. Указано је на могућност развоја механизма за програмирање неколико различитих интервала и профиле брзина кристализација. Помоћу фамилије Брицманових епрувeta [1], које се могу померати и мењати, може се једним спуштањем регулисати проба неколико различитих зачећа, интервала и профиле брзина кристализација.

- [1] K.-Th.Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, стр. 591.
- [2] Б. Чабрић, Т. Павловић, С. Савовић, *Cryst. Res. Technol.*, 29 (1994) (7), стр. K96- K97.

CRYSTALLIZATION REGULATION IN A CHAMBER FURNACE

B. Čabrić^a, A. Janićijević^b, T. Despotović^a

^a*Faculty of Sciences, P.O. Box 60, 34000, Kragujevac, Yugoslavia,* ^b*Faculty of Technology and Metallurgy, P.O. Box 494, 11000 Belgrade, Yugoslavia,*
e-mail: bcabrić@knez.uis.kg.ac.yu

For simultaneous regulation of different temperature gradients, formation, directions and intervals of the crystallization rates, in a laboratory chamber furnace, the models of air coolers are presented (Fig. 1). These models are development and improvement of the crystallization cooler presented in [1]. On the coolers are suspended movable Tamman's test tubes. This enables obtaining crystals of substances with unknown crystallization parameters.

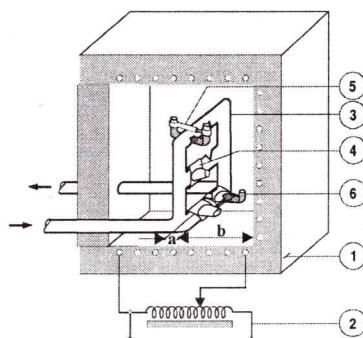


Fig. 1. Apparatus for crystallization regulation: (1) Laboratory chamber furnace, (2) Continuously variable transformer, (3) Air cooler model ("cold ladder"), (4) Moving rings, (5) telescopic suspension and (6) Bent Tamman's test tubes (family ensemble).

The temperature gradients, in the test tube axes directions, are being regulated by the distance from the furnace walls. Crystallization rates intervals along test tubes are being regulated by the air flow, i.e. the cross section, what is done by the translatory motion of the rings with the Tamman's test tubes. By the angle between the test tube axes and the crystallization rate direction one regulates the spillage of defects towards the test tube walls. On the rings, Tamman's test tubes of different shapes and sizes can be placed [2]. By varying the shape and size of the interior and exterior of the cooler, the family of coolers is obtained for scanning the wide interval of crystallization rates.

[1] B. Čabrić, N. Danilović, B. Žižić, *J. Crystal Growth*, 169 (1996) pp. 199-200.

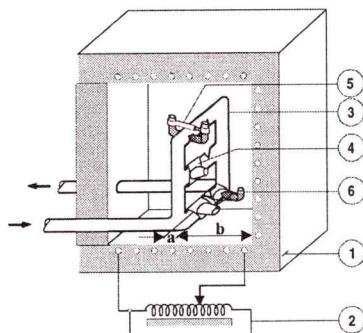
[2] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1988), p. 591.

РЕГУЛАЦИЈА КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ У КОМОРНОЈ ПЕЋИ

Б. Чабрић^a, А. Јанићијевић^b, Т. Деспотовић^a

^aПриродно-математички факултет, п. фах 60, 34000 Крагујевац, ^bТехнолошко-металуршки факултет, п. фах 494, 11000 Београд, e-mail: bcabrić@knez.uis.kg.ac.yu

За регулацију симултано различитих температурских градијената, зачећа, правца и интервала брзина кристализација, у лабораторијској коморној пећи, приказани су модели ваздишних хладњака (сл. 1). Ови модели су развој и побољшање кристализационог хладњака приказаног у раду [1]. На хладњаке се постављају помичне, савијене Таманове епрувете. Ово омогућава пробу кристализације супстанци са непознатим параметрима кристализације.



Сл. 1. Апаратура за регулацију кристализације: (1) Лабораторијска коморна пећ, (2) Континуално променљиви трансформатор, (3) Модел ваздушног хладњака ("хладне мердевине"), (4) Помични прстенови, (5) Телескопско вешање и (6) Савијене Таманове епрувете (ансамбл фамилије).

Температурски градијенти у правцу оса епрувета се регулишу помоћу растојања хладњака од зида пећи. Интервали брзина кристализација дуж епрувета регулишу се помоћу брзине ваздушне струје тј. пресека, што се врши транслаторним померањем прстенова са Тамановим епруветама. Помоћу угла између оса епрувета и правца брзине кристализације регулише се одливање дефеката према зиду епрувета. На прстенове се могу ставити Таманове епрувете различитог облика и величина [2]. Варирањем облика и димензија хладњака изнутра и споља, добија се фамилија хладњака за претраживање ширег интревала брзина кристализација.

- [1] Б. Чабрић, Н. Даниловић, Б. Жижић, *J. Crystal Growth*, 169 (1996) стр. 199-200.
- [2] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1988), стр. 591.