

Univerzitet u Beogradu
Rudarsko-geološki fakultet

Sabina Z. Kovač

Sinteza i strukturna karakterizacija
mikroporoznih arsenata i fosfata

Doktorska disertacija

Beograd, 2015.

University of Belgrade
Faculty of Mining and Geology

Sabina Z. Kovač

Synthesis and structural characterization of
microporous arsenates and phosphates

PhD Dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor:

dr **Ljiljana Karanović**, redovni profesor
uža naučna oblast - kristalografija
Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije:

dr **Predrag Vulić**, naučni saradnik
uža naučna oblast - kristalografija
Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr **Tamara Đorđević**, viši naučni saradnik
uža naučna oblast - kristalografija
Institut za mineralogiju i kristalografiju, Fakultet za
geonauke, geografiju i astronomiju, Univerzitet u Beču

Datum odbrane:

PREDGOVOR

Doktorska disertacija rađena je u okviru projekta osnovnih istraživanja iz oblasti hemije, broj ON142030 „Strukturalna i funkcionalna hemija nekih prelaznih i postprelaznih elemenata“, zatim projekta III45007 „0–3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“, podprojekta „Strukturalni aspekti nano i drugih savremenih materijala“ i međunarodnog projekta V203-N19 „Elise Richter“ finansiranog od strane Austrijskog fonda za nauku (FWF Austrian Science Fund) pod nazivom „Structural Chemistry of Environmentally Relevant Arsenic Compounds: Theory and Experiment“, koji obuhvata kristalohemijska istraživanja arsenata i arsenita u cilju zaštite životne sredine.

Posebnu zahvalnost dugujem mentoru dr Ljiljani Karanović, redovnom profesoru RGF-a, na svom prenetom znanju tokom studija, na nesebičnoj pomoći pri obradi i tumačenju rezultata i rukovođenju izrade doktorata. Takođe, zahvaljujem se dr Dejanu Poletiju, redovnom profesoru TMF-a i dr Tamari Đorđević, višem naučnom saradniku na FGGA, za korisne sugestije, ideje i pomoć za veći deo laboratorijskih ispitivanja; dr Predragu Vuliću, naučnom saradniku RGF-a, na nesebičnoj pomoći pri laboratorijskim aktivnostima, korisnim sugestijama i podršci tokom izrade disertacije.

Ovom prilikom zahvaljujem se dr Aleksandru Kremenoviću, redovnom profesoru RGF-a, na pomoći i sugestijama tokom izrade doktorske disertacije; vanrednom profesoru dr Suzani Erić, docentima dr Aleksandri Rosić i dr Aleksandru Pačevskom, kao i kolegi Nikoli Vukoviću, dipl. inž. geol. na pomoći tokom eksperimentalnog rada i kolegi Predragu Dabiću, master geol. na pomoći oko tehničkih detalja izrade ove disertacije.

Želim da se zahvalim prijateljima koji su svih ovih godina bili uz mene. Zahvaljujem se i svojim roditeljima i sestri, koji su mi bili glavni oslonac tokom studiranja, na strpljenju, ljubavi i podršci, i naravno, mom malom anđelu na osmesima koji su mi pomogli da istrajem.

Za mamu...

SINTEZA I STRUKTURNA KARAKTERIZACIJA MIKROPOROZNIH ARSENATA I FOSFATA

Rezime

Predmet rada i istraživanja ove doktorske disertacije su sinteza i strukturne karakteristike novih kristalnih arsenata i fosfata koji sadrže Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba i druge katjone. U strukturama arsenata i fosfata, AsO_4^- i PO_4^- tetraedri najčešće se vezuju sa tetraedarski ili oktaedarski koordinisanim katjonima prelaznih metala formirajući otvorene strukture (slojeve ili 3D mreže) sa širokim opsegom različitih topologija. U šupljinama ili porama u obliku povezanih ili nepovezanih kanala, tunela, kaveza i međuslojnog prostora mogu se ugraditi različiti vanmrežni joni (obično alkalni i zemnoalkalni katjoni) ili molekuli (najčešće mali organski molekuli), što čini ova jedinjenja veoma interesantnim zbog njihovih fizičkih i hemijskih osobina i potencijalne primene.

U okviru ispitivanja sistema $T1\text{O}-T2\text{O}-X_2\text{O}_5-(\text{H}_2\text{O})-Y$, gde je $T1$ dvovalentni ili jednovalentni (K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), $T2$ dvovalentni ili trovalentni (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}), X petovalentni (P^{5+} , As^{5+}) katjon, a Y je vanmrežni katjon $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)^{2+}$ ili NH_4^+ sintetisana su nova jedinjenja metodom niskotemperaturne hidrotermalne sinteze i određene njihove kristalne strukture. Cilj je bio da se u okviru ovog sistema sintetišu monokristali koji u mikroporama ili međuslojnom prostoru sadrže različite jone i molekule kao što je etilendiamin, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, ili odgovarajuća protonovana forma.

Kvalitet dobijenih monokristala proveravan je pomoću optičkog mikroskopa ili binokularne lupe i strukture kristala određene su metodom rendgenske difrakcije na monokristalu. Za morfološku i hemijsku karakterizaciju korišćena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) dopunjena energetska-disperzivnim sistemom (EDS). Kod kristala koji su zahtevali preciznu kvantitativnu hemijsku analizu korišćena je elektronska mikrosonda, a metoda ramanske spektroskopije korišćena je za određivanje prisustva H_2O , $(\text{OH})^-$, $(\text{NH}_4)^+$ i NH_3 .

Pokazano je da četiri sintetisana kristala imaju zeolitski DFT-tip strukture. To su $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnAsO}_4]_2$ (**ZnAs**), $(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$ (**ZnCoAs**),

$(\text{H}_2\text{en})_{0,9}(\text{en})_{0,1}[\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$ (**ZnFeAs**) i $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$ (**ZnP**). Dva sledeća jedinjenja, novo neorgansko-organsko hibridno jedinjenje, $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$ (**ZnP2**), sa lančanom strukturom (odnos Zn:P je 1:2) i jedinjenje sa novim tipom strukture (odnos Zn:P je 4:3), $(\text{NH}_4)[(\text{NH}_3)\text{Zn}\{(\text{PO}_4)\text{Zn}\}_3]$ (**Zn4P3**), pripadaju grupi cinkofosfata jedinstvenih strukturnih karakteristika. Jedinjenje $\text{Sr}_{2,88}\text{Cu}_{3,12}(\text{PO}_4)_4$ (**SrCuP**) je izostruktarno sa jedinjenjima opšte formule $T_1T_3T_2(XO_4)_4$, gde je $T_1 = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$, $T_2 = \text{Cu}^{2+}$ i $X = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$, dok je jedinjenje $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ (**Sr2Cu**), koje je dobijeno kao sporedni proizvod u sintezi fosfata, član male grupe neorganskih jedinjenja istog strukturnog tipa i opšte formule $T_1T_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$, gde je $T_1 = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, $T_2 = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.

Ključne reči: hidrotermalna sinteza, mikroporozna jedinjenja, arsenati, fosfati, rendgenska strukturna analiza

Naučna oblast: Geo–nauke

Uža naučna oblast: Kristalografija

UDK broj: 548:542.913[553.641+549.73](043.3)

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MICROPOROUS ARSENATES AND PHOSPHATES

Abstract

The doctoral dissertation research subjects are the synthesis and structural investigation of new arsenate and phosphate containing Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba and other cations. In the structures of arsenates and phosphates, AsO_4^- and PO_4^- tetrahedra are usually linked with tetrahedrally and octahedrally coordinated cations of transition metals forming open structures (layers or 3D frameworks) with a wide range of different topologies. In the holes, or pores, which are in the form of a connected or unconnected channels, tunnels, cages and the interlayered space, various non-framework ions (usually alkaline and earth alkaline cations) or molecules (usually small organic molecules) can be incorporated. Therefore these compounds are very interesting due to their physical and chemical properties and potential applications.

In the course of the investigation of the $T1O-T2O-X_2O_5-(H_2O)-Y$ system, where $T1$ is a divalent or monovalent (K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), $T2$ divalent or trivalent (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}), X pentavalent (P^{5+} , As^{5+}) cation, and Y is non-framework cation $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)^{2+}$ or NH_4^+ , several novel compounds have been synthesized using the low temperature hydrothermal synthesis method, and their crystal structures have been determined. The aim was to synthesize single crystals with micropores or interlayer space containing different ions and molecules like the ethylenediamine, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, or the corresponding protonated forms.

The quality of the obtained single crystals was evaluated using an optical or binocular microscope, and the crystal structure was solved using single-crystal X-ray diffraction data. For the morphological and chemical characterization the scanning electron microscopy (SEM), coupled with energy-dispersive system (EDS) was used. The electron microprobe provide precise quantitative chemical analysis, and the Raman spectroscopy method was used for the determination of the presence of H_2O , $(\text{OH})^-$, $(\text{NH}_4)^+$ and NH_3 .

It has been shown that four of the synthesized crystals have a DFT zeolite-type structure. These are the $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnAsO}_4]_2$ (**ZnAs**), $(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{AsO}_4]_2$ (**ZnCoAs**), $(\text{H}_2\text{en})_{0.9}(\text{en})_{0.1}[\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{AsO}_4]_2$ (**ZnFeAs**) and $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$ (**ZnP**). The next two compounds, a new organic-inorganic hybrid compound, $(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$ (**ZnP2**), with the chain structure ($\text{Zn}:\text{P} = 1:2$) and the compound with a new type of structure ($\text{Zn}:\text{P} = 4:3$) $(\text{NH}_4)[(\text{NH}_3)\text{Zn}\{(\text{PO}_4)\text{Zn}\}_3]$ (**Zn4P3**), belong to the group of zincophosphates with unique structural characteristics. A compound $\text{Sr}_{2.88}\text{Cu}_{3.12}(\text{PO}_4)_4$ (**SrCuP**) is isostructural with the compounds of the general formula $T1_3T2_3(\text{XO}_4)_4$, where $T1 = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$, $T2 = \text{Cu}^{2+}$ and $X = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$, while the $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ (**Sr2Cu**), which is obtained as a by-product in the synthesis of phosphates, is a member of a small group of inorganic compounds adopting the same structure type and the general formula $T1_2[T2(\text{OH})_6]$ where $T1 = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$, and $T2 = \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$.

Keywords: hydrothermal synthesis, microporous compounds, arsenates, phosphates, single crystal X-ray diffraction

Scientific Field: Geo–sciences

Field of Academic Expertise: Crystallography

UDC Number: 548:542.913[553.641+549.73](043.3)

SKRAĆENICE/ABBREVIATIONS

0D	nuladimenzionalno	zero-dimensional
1D	jednodimenzionalno	one-dimensional
2D	dvodimenzionalno	two-dimensional
3D	trodimenzionalno	three-dimensional
3M	tročlani	three membered
4M	četvoročlani	four membered
6M	šestočlani	six membered
8M	osmočlani	eight membered
12M	dvanaestočlani	twelve membered
BHS	bifurkovani kvadratno-heksagonalni	bifurcated hexagonal-square
BSE	povratni elektroni	backscattered electrons
BU	gradivne jedinice	building units
D4R	dvostruki četvoročlani prsten	double 4-ring
EDS	energetsko-disperzivna spektroskopija	energy dispersive spectroscopy
EDX	energetsko-disperzivna rendgenska difrakcija	energy dispersive X-ray
en	etilendiamin	ethylenediamine
FD	gustina mreže	framework density
SBU	sekundarna gradivna jedinica	secondary building unit
SE	sekundarni elektroni	secondary electrons
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija	scanning electron microscopy
Sr ₂ Cu	Sr ₂ [Cu(OH) ₆]	
SrCuP	Sr _{2,88} Cu _{3,12} (PO ₄) ₄	
v.u.	valentne jedinice, v.j.	valence units
XRPD	rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu	X-ray powder diffraction

Zn4P3	$(\text{NH}_4)[(\text{NH}_3)\text{Zn}\{(\text{PO}_4)\text{Zn}\}_3]$	
ZnAs	$(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnAsO}_4]_2$	
ZnCoAs	$(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$	
ZnFeAs	$(\text{H}_2\text{en})_{0,9}(\text{en})_{0,1}[\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$	
ZnP	$(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$	
ZnP2	$(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$	
Σv_{ij}	suma valenci veza	bond valence sum

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Hemija arsena i fosfora	4
2.1.1. Arsen	4
2.1.2. Fosfor	5
2.2. Mineralogija i geochemija arsena i fosfora	6
2.2.1. Arsen	6
2.2.2. Fosfor	10
2.3. Mikroporozne strukture	12
2.4. Hidrotermalna metoda	14
2.4.1. Hidrotermalne sinteze mikroporoznih materijala	17
2.5. Metode analize	20
2.5.1. Optička mikroskopija	20
2.5.2. Rendgenska difrakcija na monokristalu i strukturna analiza	22
2.5.3. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku i kvalitativna analiza	25
2.5.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija	27
2.5.5. Ramanska spektroskopija	29
2.5.6. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija	32
3. EKSPERIMENTALNI DEO	35
3.1. Sinteze monokristala hidrotermalnom metodom	35
3.2. Eksperimentalni postupci analize	38
3.2.1. Optička mikroskopska ispitivanja kristala	38

3.2.2. Prikupljanje difrakcionih podataka i određivanje strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalima	39
3.2.3. Procedura utičnjavanja metodom najmanjih kvadrata, neuređenost i bližnjenje	40
3.2.4. Određivanje vodoničnih veza i valence veze	42
3.2.5. Kvalitativna rendgenska analiza polikristalnog materijala	44
3.2.6. Morfološka i semikvantitativna hemijska analiza	44
3.2.7. Ramanski spektri	45
3.2.8. FTIR spektri	45
3.2.9. Veza supergrupa-subgrupa i Bernighauzenovo stablo	46
3.2.10. Sličnosti struktura i stepen distorzije jedinične ćelije	48
4. REZULTATI I DISKUSIJA	51
4.1. Rezultati hidrotermalne sinteze monokristala	51
4.2. Strukture sa DFT-topologijom: $(H_2en)[ZnAsO_4]_2$, $(H_2en)[Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO_4]_2$, $(H_2en)_{0,9}(en)_{0,1}[Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO_4]_2$ i $(H_2en)[ZnPO_4]_2$	54
4.2.1. Uvod	54
4.2.2. Rezultati i diskusija	59
4.3. Mikroporozni cinkofosfati $(H_2en)_2[Zn(PO_4)_2]$ i $(NH_4)[(NH_3)Zn\{(PO_4)Zn\}_3]$	95
4.3.1. Uvod	95
4.3.2. Rezultati i diskusija	96
4.4. Supstitucionna i poziciona neuređenost u strukturi $Sr_{2,88}Cu_{3,12}(PO_4)_4$	125
4.4.1. Uvod	125
4.4.2. Rezultati i diskusija	125
4.5. Vodonične veze u strukturi $Sr_2[Cu(OH)_6]$	136
4.5.1. Uvod	136

4.5.2. Rezultati i diskusija	136
5. ZAKLJUČAK	146
6. LITERATURA	149

1. UVOD

Rad u okviru ove disertacije bio je usmeren na definisanje uslova za sintezu monokristala arsenata i fosfata i na određivanje njihovih struktura metodama rendgenske strukturne analize. Ciljevi predložene doktorske disertacije jesu niskotemperaturna hidrotermalna sinteza, kristalografska i kristalohemijska karakterizacija sintetisanih monokristala u okviru sistema $T1O-T2O-X_2O_5-(H_2O)-Y$, gde je $T1$ jednovalentni ili dvovalentni (K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), $T2$ dvovalentni ili trovalentni (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), X petovalentni (P^{5+} , As^{5+}) katjon, a Y je vanmrežni katjon ($C_2H_{10}N_2$)²⁺ ili NH_4^+ . Sintetisani novi kristali iz podsistema $T1O-X_2O_5$, $T1O-X_2O_5-H_2O$, $T2O-X_2O_5$, $T2O-X_2O_5-H_2O-NH_4^+$ i $T1O-T2O-X_2O_5$, takođe su bili predmet ispitivanja. Istraživanja kristalnih faza u okviru ovog sistema imaju za cilj detaljno razumevanje mehanizma formiranja određene strukturne topologije pod utvrđenim uslovima pH, temperature, pritiska, koncentracije jona, itd. Osim toga, ona obuhvataju poliedarski i topološki prikaz struktura i njihovu klasifikaciju.

U današnje vreme istaknuto mesto u strukturnim istraživanjima zauzimaju arsenati i fosfati koji imaju porozne strukture (Gao *et al.*, 1996; Cheetham *et al.*, 1999; Harrison, 2001; Murugavel *et al.*, 2008 i tamo navedena literatura). Porozne kristalne strukture intenzivno se ispituju u poslednje vreme zbog mnogobrojnih korisnih osobina. Svojstva ovih jedinjenja uglavnom zavise od postojanja i karakteristika pora. Postojanje pora u strukturi svrstava takva jedinjenja u grupu potencijalnih katalizatora, apsorbenata, pigmenata, jonskih izmenjivača, čvrstih elektrolita, skladišta nuklearnog i hemijskog otpada itd. (Li *et al.*, 2009). Najpoznatiji među njima su zeoliti, koji spadaju u grupu mikroporoznih materijala sa porama manjim od 20 Å. Osnovne jedinice koje izgrađuju trodimenzionalnu (3D) mrežu mikroporoznih struktura jesu različito povezani poliedri, najčešće tetraedri ili oktaedri. Osim poliedarskog interesantan je i topološki prikaz poroznih 3D mreža. Poznavanje topologije daje dodatne informacije za utvrđivanje veze neke ispitivane strukture sa drugim sličnim strukturama (Wiebcke and Marler, 2004; Rao *et al.*, 2000; Yu *et al.*, 2000; Natarajan *et al.*, 2000).

U porama ili šupljinama u obliku povezanih ili nepovezanih kanala, tunela, kaveza i međuslojnog prostora ugrađuju se različiti vanmrežni joni (obično alkalni i

zemnoalkalni katjoni) ili molekuli (najčešće mali organski molekuli i voda), što čini ova jedinjenja veoma interesantnim zbog njihovih fizičkih i hemijskih osobina kao i zbog potencijalne primene (Feng *et al.*, 1995; Bu *et al.*, 1996; You *et al.*, 1994). Sa kristalohemijske tačke gledišta, interesantno je da se u okviru jednog strukturnog tipa javljaju kristali koji su različitog hemijskog sastava i koji kristališu u različitim prostornim grupama. Promena simetrije i prostorne grupe obično je posledica više faktora, kao što su npr. vrsta, veličina i naelektrisanje jona koji izgrađuju strukturu, postojanje slobodnog elektronskog para ili Jan-Telerovog efekta, mreže vodoničnih veza i dr. Osim toga, u okviru istog strukturnog tipa neka jedinjenja u porama sadrže molekule vode, a neka O^{2-} , OH^- , NH_4^+ , NH_3 i druge vanmrežne jone i molekule. To je posledica višestrukih jonskih izmena katjona (mrežnih i vanmrežnih) i anjona različitog naelektrisanja, kao i potrebe da se uspostavi elektroneutralnost jedinjenja. Zbog prisustva različitih vanmrežnih jona i molekula nastaju različiti sistemi vodoničnih veza što znatno utiče na fizička i hemijska svojstva. Ugrađivanje organskih molekula u pore neorganskog dela strukture predstavlja važnu metodu za ispitivanje strukturnih modifikacija i uslova sinteze novih organsko-neorganskih hibridnih jedinjenja.

U ovom radu detaljno je opisano osam novih jedinjenja, četiri fosfata, tri arsenata i jedan hidroksid, koji je nastao kao sporedni proizvod u sintezi fosfata. Jedinjenja se mogu svrstati u pet strukturnih tipova i opisana su u četiri poglavlja.

Predmet istraživanja u ovom radu najvećim delom bili su mikroporozni cinkofosfati, koji su od posebnog značaja zbog poznate mogućnosti da se koriste kao adsorbenti, katalizatori i jonski izmenjivači. Ovi materijali, koji sadrže kanale i kaveze u svojim poroznim strukturama, potencijalno su korisni u mnogim granama tehnologije. Njihove kristalne strukture zasnivaju se na 1D, 2D ili 3D neorganskim mrežama izgrađenim od različito vezanih tetraedara ZnO_4 i PO_4 . Cinkofosfati izgrađeni od 3D mreža rogljevima povezanih tetraedara ZnO_4 i PO_4 , od posebnog su značaja zbog svoje strukturne sličnosti sa silikatnim i aluminosilikatnim zeolitskim polimorfima (Cheetham *et al.*, 1999; Harrison, 2001; Murugavel *et al.*, 2008). Stoga, postoji veliki interes za cinkofosfate sa otvorenim mrežnim strukturama, a raznolikost u njihovom hemijskom sastavu i strukturama nije potpuno istražena.

Veliki broj cinkofosfata i drugih mikroporoznih materijala sintetisan je u prisustvu organskih amina koji usmeravaju i pomažu proces sinteze, kompenzuju

naelektrisanje i ispunjavaju pore 3D mreže. U njihovom prisustvu verovatno je da će kristalisati porozne strukture. Uključivanje organskih molekula često dovodi do formiranja neorgansko-organskih hibridnih jedinjenja sa interesantnim kristalnim strukturama, fizičko-hemijskim osobinama i potencijalnim primenama u katalizi i biologiji (Li *et al.*, 2009). Među ostalim organskim aminima, važnu ulogu u sintezi poroznih materijala igra etilendiamin (Murugavel *et al.*, 2008; Gao *et al.*, 1996) koji je korišćen u ovom radu.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Hemija arsena i fosfora

2.1.1. Arsen

Arsen je element 15. grupe periodnog sistema elemenata zajedno sa azotom, fosforom, antimonom i bizmutom. Relativna atomska masa arsena je 74,921, a atomski broj je 33. Jedini izotop arsena u prirodi koji nije radioaktivan jeste ^{75}As . Elektronska konfiguracija arsena je $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^3$.

Arsen je metaloid. Tri najčešće alotropske modifikacije su siva, žuta i crna, od kojih je najčešća, a ujedno i najstabilnija, siva ili „metalna“ modifikacija. Žuta modifikacija je najotrovnija i nestabilna, a pod uticajem svetlosti brzo prelazi u sivu formu. Ostali varijeteti elementarnog arsena sintetisani su u laboratorijskim uslovima, uključujući amorfni („crni“) elementarni arsen. Elementarni arsen u čvrstom stanju obično je krt, nerastegljiv i nerastvorljiv u vodi. Sva jedinjenja arsena su otrovna, a najpoznatije je As_2O_3 ili „beli arsenik“. Elementi i ligandi vezani za arsen u potpunosti kontrolišu njegovu toksičnost.

Veličina jona arsena zavisi od njegovog oksidacionog broja. Kada se valentni elektroni uklone iz atoma, radijus atoma se smanjuje, ne samo zbog uklanjanja elektrona nego i zbog privlačenja preostalih elektrona od strane protona u jezgru (Nebergall *et al.*, 1976). Povećanje koordinacionog broja deformiše elektronski oblak atoma i menja njegov jonski radijus (Faure, 1998). U skladu s tim menjaju se i međuatomska rastojanja (tabela 1).

U kristalnoj materiji arsen formira kovalentne veze sa samim sobom i sa većinom drugih elemenata. Najčešći oksidacioni brojevi arsena su –III, 0, III i V. Oksidacioni broj –III formira se dodavanjem tri elektrona koja popunjavaju 4p orbitalu, kao u sintetički dobijenom kutinaitu, $\text{Cu}_{14}\text{Ag}_6\text{As}_7$ (Karanović *et al.*, 2002). Oksidacioni broj III nastaje kada tri elektrona iz 4p orbitala učestvuju u formiranju kovalentne veze, u prirodnim uslovima najčešće sa sumporom ili kiseonikom. Kada arsen učestvuje u vezi sa 5 elektrona iz 4p orbitala, arsen dobija oksidacioni broj V.

2.1.2. Fosfor

Fosfor je nemetal 15. grupe periodnog sistema, 3. periode, atomskog broja 15, i hemijskog simbola P. Naziv mu potiče od grčke reči *φωσφορος* (*phosphorus*), nosilac svetlosti. Relativna atomska masa fosfora je 30,97, a elektronska konfiguracija je [Ne] $3s^23p^3$.

Fosfor se javlja u desetak alotropskih modifikacija, od kojih su neke amorfne. Tri najpoznatije modifikacije su beli, crveni i crni. Beli fosfor je otrovan i spontano se može zapaliti u kontaktu sa vazduhom. Zbog toga se beli fosfor čuva ispod vode sa kojom ne reaguje niti u kojoj se rastvara. Crveni fosfor se formira zagrevanjem belog fosfora iznad 250 °C ili izlaganjem belog fosfora sunčevoj svetlosti. Crveni fosfor nije otrovan i opasan kao beli fosfor, iako je zagrevanje nastalo usled trenja dovoljno da se vrati u beli fosfor. Crveni fosfor koristi se u proizvodnji šibica, vatrometa, dimnih bombi... Crni fosfor takođe nastaje zagrevanjem belog fosfora. Iako je to najmanje reaktivna i termodinamički najstabilnija alotropska modifikacija fosfora, nema značajniju komercijalnu upotrebu jer se dobija na izuzetno visokim pritiscima (12000 bar).

Fosfor može formirati veze sa mnogim elementima. Takođe može formirati jedinjenja sa različitim koordinacionim brojem, koji može varirati od 1 do 6 i više, a može imati i različite oksidacione brojeve, najčešće III ili V.

U današnje vreme jedinjenja fosfora obično se grupišu u četiri glavne klase: oksifosforna jedinjenja (sadrže kovalentne P–O veze), karbofosforna (organofosforna) jedinjenja (sadrže P–C veze), azafosforna jedinjenja (sadrže P–N veze) i metalofosforna jedinjenja (sadrže P–metal veze). U hemiji fosfora dominiraju jedinjenja sa P–O vezama. Tri najznačajnije vrste oksifosfornih jedinjenja su:

- Fosfati, neorganske soli bazirane na tetraedarskim oksoanjonima PO_4^{3-} . Javljaju se u mnogim oblicima i komercijalno su najznačajnija jedinjenja fosfora jer se koriste u proizvodnji veštačkih đubriva za poljoprivredu.

- Fosfatni estri, organska jedinjenja fosfora zasnovana na P–O–C vezama. Biohemija fosfora se gotovo isključivo bavi fosfatnim estrima koji su od vitalnog značaja za sve životne procese. Fosfor je glavni sastojak dezoksiribonukleinske kiseline (DNK) i ribonukleinske kiseline (RNK), adenzin-difosfata (ADP) i adenzin-trifosfata

(ATP). Neophodan je za život. U telu odraslog čoveka ima nešto manje od 1 kg fosfora, od čega oko 85 % predstavljaju kosti i zubi u vidu apatita, a ostatak se nalazi u mekom tkivu.

- Fosforilna jedinjenja, sadrže dvostruke fosforil veze, P=O.

2.2. Mineralogija i geohemija arsena i fosfora

2.2.1. Arsen

Kao što je već rečeno, arsen ima samo jedan stabilan izotop (^{75}As) i 47. je po zastupljenosti među 88 elemenata koji se pojavljuju u prirodi. Prosečna zastupljenost arsena u zemljinoj kori iznosi 1,5 mg/kg (1,5 ppm). Najveće koncentracije javljaju se u glincima i škriljcima, a visoke koncentracije mogu da se jave i u nekim ugljevima. Koncentracije u prirodnim vodama su mnogo niže, naravno, sa višim vrednostima u rekama i morima nego u vodama jezera i kišnici. Mnogo veće koncentracije javljaju se lokalno u vodama, zemljištima i sedimentima gde je arsen povezan sa rudarenjem, topljenjem ili drugim industrijskim aktivnostima, ili sa geotermalnim sistemima, što može znatno povećati koncentraciju.

Arsen u mnogim mineralima (arsenidima i sulfosolima) ima oksidacioni broj $-I$ ili 0 što je posledica formiranja kovalentne veze sa drugim atomom arsena ili sumporom (O'Day, 2006). U realgaru, AsS , oksidacioni broj arsena je II , u auripigmentu, As_2S_3 je III , a u arsenopiritu, FeAsS je $-I$ (tabela 1).

Arsen rastvoren u prirodnim vodama najčešće se javlja kao As^{III} i As^V i obično se vezuje za kiseonik formirajući neorganske arsenite (As^{III}) i arsenate (As^V). Zavisno od pH vredosti sredine, As^{III} se uglavnom javlja kao H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} i AsO_3^{3-} i to u podzemnim i termalnim vodama siromašnim kiseonikom, dok se As^V uglavnom javlja kao H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i AsO_4^{3-} u podzemnim i površinskim vodama bogatim kiseonikom. Tioarsenati mogu da se jave u podzemnim i hidrotermalnim vodama bogatim sulfidima bez slobodnog kiseonika gde atom sumpora zamenjuje jedan ili više atoma kiseonika.

U prirodnim uslovima javlja se više od 320 minerala arsena, iako je od toga samo desetak relativno čestih. Oko 60 % arsenikih minerala čine arsenati, oko 20 % sulfidi i sulfosoli, oko 10 % oksidi, a ostatak čine arseniti, arsenidi, samородni As i legure (Bowell and Parshley, 2001). Arsenati predstavljaju veliku grupu minerala u okviru koje su često prisutni čvrsti rastvori i jonska izmena. Po mineraloškoj klasifikaciji koju je uveo američki mineralog i geolog, J. D. Dana (James Dwight Dana), arsenati se obično smatraju potklasom minerala grupe fosfata zbog sličnosti u veličini i naelektrisanju oksoaniona PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} . Karakteristični strukturni motiv kod minerala iz grupe arsenata jeste vezivanje tetraedara AsO_4^{3-} sa oktaedarski koordinisanim jonima prelaznih metala ili sa većim dvovalentnim katjonima (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+}) i anjonima kao što su OH^- , Cl^- ili F^- . Različite varijacije ovih načina vezivanja dovode do formiranja otvorenih struktura što omogućava opsežnu izmenu katjona, anjona, anjonskih grupa ili vode.

Arsen se ne može jednostavno supstitucijom ugrađivati u strukture minerala koji izgrađuju stene. Uglavnom se nalazi kao mineral, gde se arsen javlja kao anjon ili dianjon (As_2) ili sulfoarsenid anjon (AsS); ovi anjoni se vezuju za metale kao što su gvožđe, kobalt ili nikel [npr. FeAs_2 (Ielingit), FeAsS (arsenopirit), CoAsS (kobaltin)]. Takođe, može da se javi kao sporedna komponenta u relativno čestom sulfidnom mineralu piritu. Ređe se javlja u kombinaciji sa bakrom ili srebrom, a tu su i sulfidni minerali arsena kao što su realgar (AsS) i auripigment (As_2S_3). Kad su ovi primarni minerali izloženi atmosferskim promenama na površini Zemlje ili u blizini površine, i površinskim vodama dolazi do alteracije; formiraju se oksidi arsena ili kompleksnije faze koje sadrže različite metale u kombinaciji sa arsenom, kiseonikom i drugim anjonima. Veliki broj sekundarnih minerala arsena formira se na ovaj način.

Iako je upotreba u industrijske svrhe znatno opala, delom zbog potpunijeg razumevanje njegove toksičnosti već pri pojavama malih količina, arsen ima značajnu ulogu kao komponenta insekticida, herbicida i konzervansa za drvo. Istorijski, koristio se i u pigmentima za boje tapeta, farbe i keramiku, i koristio se u određenim specijalnim legurama i proizvodnji stakla. Dva aspekta upotrebe arsena daju potpuno drugačiju sliku o ovom elementu; jedan je proizvodnja komponenata za modernu elektronsku industriju, a drugi je značajnija istorijska primena u medicini.

Zbog svog pojavljivanja u asocijaciji sa mineralima koji se često eksploatišu za dobijanje bakra, nikla, kobalta, olova, srebra i kalaja, arsen se dobija kao sporedni proizvod prerade tih minerala.

Tabela 1. Srednja rastojanja (Å*) arsena i fosfora u oksidima, sulfidima i sulfosolima sa najčešćim koordinacionim brojevima.

redni broj	oksidacioni broj	koordinacija	srednje rastojanje As-koordinacioni atom (Å)	mineral, formula	ICSD broj, literatura
1	As ^V	4 tetraedar	1,685	apatit, Sr ₅ (AsO ₄) ₃ F Ba(AsO ₃)(OH) Cd _{1,16} Zn _{2,34} (AsO ₄) _{1,5} (HAsO ₄)(H ₂ AsO ₄) _{0,5} Cd _{0,74} Mg _{2,76} (AsO ₄) _{1,5} (HAsO ₄)(H ₂ AsO ₄) _{0,5} Sr ₄ Cu ₃ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ OH) ₄ ·3H ₂ O Ba ₂ Cu ₄ (AsO ₄) ₂ (AsO ₃ OH) ₃	260044, Đorđević <i>et al.</i> , 2008 174557, Đorđević and Karanović, 2010 184035, Stojanović <i>et al.</i> , 2012 184036, Stojanović <i>et al.</i> , 2012 246158, Đorđević and Karanović, 2008 246159, Đorđević and Karanović, 2008
2	As ^V	4 tetraedar	2,210	enargit, Cu ₃ AsS ₄	95547, Karanović <i>et al.</i> , 2002
3	As ^V	6 oktaedar	1,835	aerugit, Ni _{8,5} As ₃ O ₁₆	65630, Fleet and Barbier, 1989
4	As ^{III}	3 trigonalna piramida	2,285	gabrielit, Tl ₂ AgCu ₂ As ₃ S ₇ tenantit, Cu _{12,5} As ₄ S ₁₃	156632, Balić-Žunić <i>et al.</i> , 2006 171029, Makovicky <i>et al.</i> , 2005
5	As ^{III}	4 tetraedar	1,865	grejzerit, Fe ₄ Ti ₃ AsO ₁₃ (OH)	50374, Berlepsch and Armbruster, 1998
6	As ^{III}	6 trigonalna prizma	/	kirkkit, Pb ₁₀ Bi ₃ As ₃ S ₁₉	156635, Makovicky <i>et al.</i> , 2006
7	As ^{II}	4 kvadratna planarna	/	realgar, AsS	24661, Ito <i>et al.</i> , 1952
8	As ⁰	3 trigonalna piramida	2,517	samorodni arsen, As arsenolamprit, As pararsenolamprit, As	16516/17/18, Schiferl and Barrett, 1969 609828, Krebs <i>et al.</i> , 1957 99-047 IMA, Matsubara <i>et al.</i> , 2001
9	As ^{-I}	4 tetraedar	2,391	arsenopirit, FeAsS	185809, Bindi <i>et al.</i> , 2012
10	As ^{-III}	8 heksaedar	2,440	kutinait, Cu ₁₄ Ag ₆ As ₇	95930, Karanović <i>et al.</i> , 2002
11	P ^V	4 tetraedar	1,540	Cd ₂ Cu(PO ₄) ₂ Zn ₃ (PO ₄) ₂ (H ₂ O) _{0,8} (NH ₃) _{1,2}	249777, Stojanović <i>et al.</i> , 2008 248257, Stojanović <i>et al.</i> , 2010

* Angstrom je jedinica van SI sistema, međutim dozvoljena je u kristalografiji za veličine kao što su veličina radijusa atoma, dužine hemijskih veza itd. 1 Å = 10⁻¹⁰m = 0,1 nm.

2.2.2. Fosfor

Fosfor je 11. element po zastupljenosti u litosferi. Zbog velike reaktivnosti, fosfor se ne nalazi slobodan u prirodi već isključivo u obliku jedinjenja. U uslovima koji preovlađuju na Zemlji javlja se kao oksoanjon (fosfat, PO_4^{3-}), često kao konstituent neorganskih mineralnih faza ili organskih molekula. Kao što je pomenuto fosfor je glavni sastojak dezoksiribonukleinske kiseline (DNK), ribonukleinske kiseline (RNK), adenzin difosfata (ADP) i adenzin trifosfata (ATP). Poznato je oko 400 fosfatnih jedinjenja, ali samo nekoliko njih kontroliše koncentracije fosfora u prirodnim sistemima.

Izostrukturni fosfati ponekad formiraju serije čvrstih rastvora sa velikim opsegom različitih hemijskih sastava. Poznato je više od 300 različitih fosfatnih minerala. Najzastupljeniji fosfati na Zemlji su apatitska grupa minerala, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ (Đorđević *et al.*, 2008), a od njih najčešći je fluoroapatit (koji se često naziva samo apatitom). Javlja se u gotovo svim magmatskim stenama, gde je prisutan uglavnom oko 0,1 do 1 zapreminskih %, mada u nekim slučajevima ta vrednost može biti i veća. Apatit se javlja i u termalno i regionalno metamorfisanim stenama gde odražava sastav fosfora prvobitne stene. U sedimentnim stenama, apatit se javlja u nanosima i kao primarni hemijski talog. Neka sedimentna ležišta sadrže i do 80 % apatita i lokalno su proslojena krečnjacima. Takva ležišta, koja se nazivaju fosforiti, često su eksploatisana kao ruda fosfora. Glavnina fosfora u tim ležištima formirana je direktno iz fosforom bogatih vodenih rastvora dijagenozom ili biohemijskim procesima u sedimentima, iako brojna ležišta fosfora mogu poticati od skeleta i guana. Apatiti takođe formiraju čvrsti deo mnogih živih organizama. Hidroksiapatit čini 65 do 70 % kosti sisara, a ostatak je uglavnom organskog porekla. Kristalna struktura apatita je veoma prilagodljiva i dozvoljava ulazak skoro polovine elemenata periodnog sistema. Stoga apatiti služe kao „skladišta” sporednih i elemenata u tragovima (Hughes and Rakovan, 2002). Fosfatni minerali lantanoida, monacit, monoklinični CePO_4 , (Krstanović, 1964), ksenotim, YPO_4 , (Krstanović, 1965) i rabdofan, heksagonalni CePO_4 , (Mooney, 1950) široko su rasprostranjeni. Pošto su monacit i ksenotim otporni na atmosferilije mogu biti koncentrisani u potocima i peščanim plažama. Zajedno sa apatitom, oni su glavni izvor elemenata retkih zemalja, urana i torijuma (koji su prisutni

kao nečistoće) i imaju značajnu ulogu u određivanju starosti stena i minerala. Mnogi fosfatni minerali veoma su popularni kod kolekcionara i koriste se u juvelirstvu. Verovatno najpoznatiji fosfat je tirkiz, $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4$, neprovidan, plavo-zeleni mineral, cenjen kao dragi kamen hiljadama godina zbog svoje jedinstvene boje. Autunit, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{--}12\text{H}_2\text{O}$, je jedan od najatraktivnijih radioaktivnih minerala. Njegova zelena i žuta boja, fluorescencija i kristalni agregati koji liče na naduvane knjige liskuna čine ovaj poseban mineral veoma popularnim kod kolekcionara. Vavelit, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_5$, sa svojim klasičnim radijalnim i globularnim formama još je jedan traženi fosfatni mineral - poludragi kamen.

Posle oksalata, kao urinarno kamenje najzastupljeniji su minerali iz grupe fosfata: hidroksiapatit (kalcijum-fosfat), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, brušit (kalcijum-hidrogen-fosfat), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i struvit (magnezijum-amonijum-fosfat heksahidrat), $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Takođe su poznati izostrukturalni arsenatni analozi brojnih fosfatnih minerala, a u nekim slučajevima i vanadatni analozi (tabela 2).

Tabela 2. Primeri izostrukturalnih arsenata, fosfata i vanadata.

grupa minerala	opšta formula	katjoni T	katjoni X	naziv minerala	ICSD broj, literatura
grupa ksenotima	TXO_4	$T = \text{Y, Ce, Bi};$	$X = \text{P}$ $X = \text{V}$ $X = \text{As}$	ksenotim vakefildit černovit	28554, Krstanović, 1965 2504, Lohmüller <i>et al.</i> , 1973 2506, Lohmüller <i>et al.</i> , 1973
grupa monacita	TXO_4	$T = \text{Ce, La, Nd, Th};$	$X = \text{P}$ $X = \text{As}$	monacit gasparit	79748, Ni <i>et al.</i> , 1995 54879, Kolitsch <i>et al.</i> , 2004
grupa variscita	$\text{TXO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$T = \text{Fe, Al};$	$X = \text{P}$ $X = \text{As}$	variscit mansfildit	817, Kniep <i>et al.</i> , 1977 170740, Harrison, 2000
grupa vivijanita	$T_3(\text{XO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$T = \text{Fe, Mn, Mg, Zn, Co, Ni};$	$X = \text{P}$ $X = \text{As}$	vivijanit parasimplesit	200703, Fejdi <i>et al.</i> , 1980 30646, Mori and Ito, 1950
grupa ferfildita	$\text{Ca}_2T(\text{XO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$T = \text{Mn, Fe, Mg, Ni, Zn, Co};$	$X = \text{P}$ $X = \text{As}$	ferfildit talmesit	16017, Fanfani <i>et al.</i> , 1970 200008, Catti <i>et al.</i> , 1981
grupa krandalita	$\text{TT}'_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$T = \text{Ca, Sr, Ba}; T' = \text{Al, Fe};$	$X = \text{P}$ $X = \text{As}$	krandalit segnitit	6195, Blount, 1974 40681, Szymanski, 1992

2.3. Mikroporozne strukture

Interesovanje za mikroporozne i mezoporozne strukture javilo se zbog potrebe za novim funkcionalnim materijalima. Sve do nedavno, veći deo istraživanja na ovom polju bio je fokusiran na zeolite i srodne materijale. Osnovni deo strukture ovih jedinjenja su otvorene 3D mreže izgrađene od povezanih tetraedara TO_4 , gde je $T = Si, P, As$ itd. Uobičajeno je da se taj deo strukture naziva „domaćin”. U porama domaćina smešteni su „gosti”, tj. vanmrežni atomi.

Poslednjih dvadesetak godina istraživanja dovelo je do otkrivanja materijala sa mrežnom strukturom koji sadrže netetraedarske katjone koji igraju presudnu ulogu u konstrukciji mreže. Pomeranje interesovanja sa zeolita na materijale sa netetraedarskim katjonima otvorilo je širok opseg novih mogućnosti za sintezu i istraživanje. Opseg mogućih hemijskih sastava znatno je proširen i, sa strukturnog stanovišta, ovo proširenje rezultovalo je velikim brojem topoloških mogućnosti mrežnih konstrukcija.

Zeoliti i materijali slični zeolitima, sa svojim 3D neorganskim mrežama, poslužili su kao osnova za formiranje nomenklature uređenih mikro- i mezoporoznih materijala, zato što zeoliti čine najveću grupu uređenih mikroporoznih materijala i zato što za njih nomenklatura već postoji (Barrer, 1979). Nova nomenklatura razvila se sa idejom da se obuhvate svi uređeni mikroporozni i mezoporozni materijali sa neorganskim domaćinima, uključujući one sa nezeolitskim hemijskim sastavima, sa netetraedarskim gradivnim jedinicama ili sa strukturama domaćina koje se ne pružaju u sve tri dimenzije. Jedina nametnuta ograničenja su ta da pore moraju biti uređene, dostupne, i da su im prečnici manji od 500 Å (vrednost za mikroporozne i mezoporozne materijale).

U principu, za svaki porozni materijal može se reći da se sastoji od atoma povezanih hemijskim vezama i pora koje se javljaju između tih povezanih atoma. Povezani atomi čine strukturu domaćina. Kod uređenih mikroporoznih i mezoporoznih materijala, pore imaju slobodnu zapreminu veću od zapremine sfere sa prečnikom 2,5 Å, i uređene su. Pore mogu biti prazne ili mogu biti zauzete gostujućim atomima. Po IUPAC-ovoj (engl. „The International Union of Pure and Applied Chemistry”) nomenklaturi pore sa slobodnim prečnikom manjim od 20 Å nazivaju se mikropore, a one u opsegu od 20 do 500 Å mezopore.

Terminologija definisana od strane IUPAC-a opisuje osnovne karakteristike domaćina i pora. Pošto se ovi materijali često koriste kao katalizatori i molekulska sita, karakteristike koje kontrolišu difuziju gostujućih atoma i ograničenja prostora za reakciju smatraju se izuzetno važnim. „Otvorenost” strukture može se definisati gustinom tetraedarskog atoma (T), koja predstavlja broj T -atoma na 1000 \AA^3 (Meier *et al.*, 1996). Odabran je poseban niz simbola za prikazivanje kristalohemijskih formula što omogućava da se istaknu specifični aspekti strukture. Formula po potrebi može biti skraćena ili proširena.

Topologija strukture opisuje povezanost poliedara bez obzira na hemijski sastav i simetriju. Topološki prikaz pokazuje povezanost skeleta i daje prikaz šupljina bez obzira na veze između atoma ili jona. Najviša moguća simetrija strukture domaćina jeste simetrija njene topologije. Iako simetrija strukture određenog jedinjenja može biti visoka kao i simetrija topologije, ipak je struktura često subgrupa te simetrije. Zbog hemijskog sastava ili zbog prisustva gostujućih atoma u porama česte su nepravilnosti u strukturi domaćina. Struktura domaćina može biti 0D (klasteri), 1D (lanci), 2D (slojevi) ili 3D (mreža), tj. nula-, jedno-, dvo- ili trodimenzionalna. Najviše poznatih mikroporoznih i mezoporoznih materijala imaju trodimenzionalnu strukturu domaćina, ali je moguće i da strukture 2D, 1D i 0D imaju uređeni sistem pora. Struktura domaćina može biti sastavljena povezivanjem osnovnih gradivnih jedinica. To su uglavnom koordinacioni poliedri povezani preko zajedničkih rogljeva, ivica ili pljosni. U slučaju zeolitskih struktura ove osnovne gradivne jedinice su tetraedri TO_4 , gde je T centralni atom ($_{ce}H$) uglavnom Si ili Al, a periferni atomi ($_{pe}H$) su O. Kod velike većine mikroporoznih i mezoporoznih jedinjenja sa neorganskim domaćinima, centralni su katjoni, a periferni su anjoni. Ponekad je korisno kombinovati osnovne gradivne jedinice da bi se konstruisale veće složene gradivne jedinice koje su karakteristika topologije. Mogu se, na primer, izabrati prstenovi, lanci ili poliedarske gradivne jedinice, sastavljene od konačnog ili beskonačnog broja osnovnih gradivnih jedinica. Prstenovi se obeležavaju brojem centralnih atoma, M , u prstenu kao prsten sa n članova, gde je n broj $_{ce}H$ atoma u prstenu.

Prstenovi koji definišu zidove pora nazivaju se prozori. Pora, čiji su prozori suviše uski da bi u njih ušli gostujući molekuli veći od H_2O , naziva se kavez. Za okside ($_{pe}H=O$) se smatra da je $n = 6$ granična veličina prstena. Pora koja ima najmanje jednu

pljosan definisanu prstenom dovoljno velikim da bi u njega ušao gostujući atom ili molekul, ali koji nije beskonačno dug (nije ni kanal ni tunel), naziva se šupljina. Pora koja je beskonačne dužine u jednom pravcu i dovoljno je velika da primi goste, naziva se kanal. Kanali se mogu ukrštati i formirati 2D ili 3D sisteme kanala. Efektivna širina kanala je osnovna karakteristika mikroporoznog ili mezoporoznog materijala koja opisuje pristupačnost sistema pora za goste. Uglavnom se definiše koristeći najmanji prsten, tj. prsten sa najmanjim brojem članova (topološki opis) ili pomoću najmanjeg slobodnog otvora (metrički opis), tj. pomoću dimenzija poprečnog preseka kanala.

Strukture arsenata i fosfata uglavnom se karakterišu 3D tetraedarskom, oktaedarskom ili tetraedarsko-oktaedarskom mrežom i postojanjem pora različitih oblika i veličina koje popunjavaju raznovrsni molekuli ili joni. Uglavnom su dosad fosfati ispitivani više od arsenata, a nova sintetička jedinjenja retko predstavljaju nepoznate strukture, već češće pripadaju već poznatim strukturnim tipovima, ali sa drugačijim fizičkim, hemijskim i topološkim karakteristikama.

2.4. Hidrotermalna metoda

Mikroporozni materijali uglavnom se dobijaju metodama hidrotermalne i solvotermalne sinteze u temperaturnom opsegu do 250 °C. Kod hidrotermalne sinteze rastvarač je voda koja se nalazi u zatvorenim posudama. Srodan termin „solvotermalne sinteze” odnosi se na eksperimente gde se kao rastvarač ne koristi voda već neki drugi reagens. Uslove za reakciju kod Morejevog tipa autoklava stvara autogeni pritisak koji se povećava sa porastom temperature. Na pritisak unutar reakcione posude takođe utiču zapremina rastvarača i (rastvorenih) reaktanata. Na povišenim pritiscima i temperaturama, rastvorljivost reaktanata u vodi je povećana. Viskozitet vode se smanjuje pri ovim uslovima, i može se reći da je pokretljivost rastvorenih jona i molekula znatno poboljšana.

Hidrotermalna sinteza obično se izvodi u nerđajućim čeličnim autoklavima sa teflonskim posudama. Ova vrsta autoklava može se koristiti do temperature od 230 °C i pritiska od ≈ 150 bar (ograničenje zbog teflonskih posuda). Hidrotermalne tehnike primenjuju se za dobijanje mnogobrojnih i raznovrsnih jedinjenja. Kao što je pomenuto,

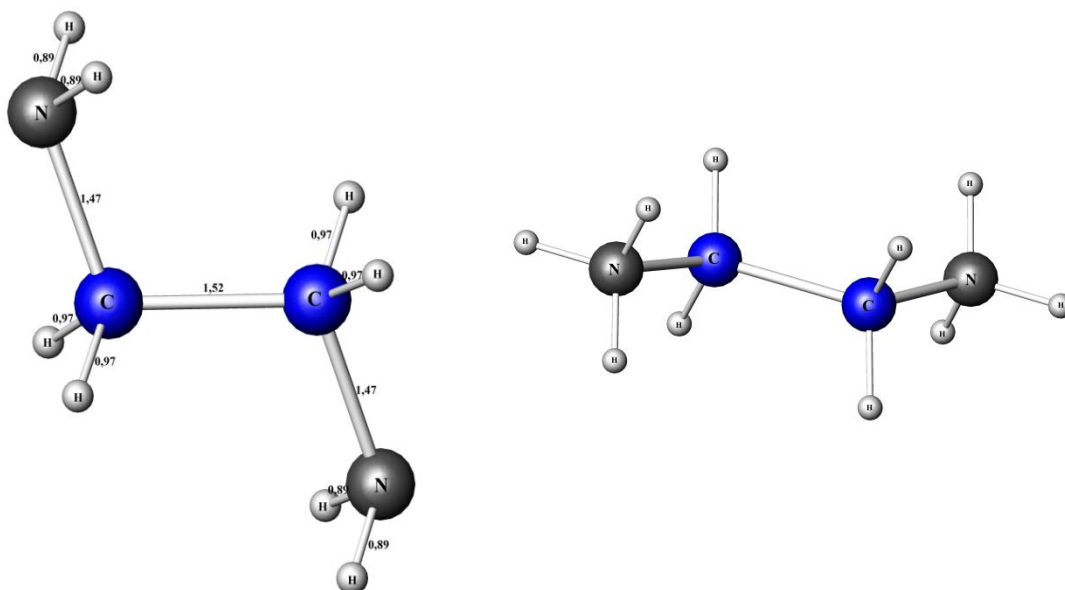
prilagodljivost metoda hidrotermalne sinteze potiče od efektivne rastvorljivosti vode za date uslove reakcije. To omogućava rastvaranje, mešanje reagenasa i formiranje centara nukleacije koji potom rastu do kristalnih proizvoda.

Postoje mnogobrojni parametri pri hidrotermalnoj sintezi koji utiču na pravac i ishod reakcije. Karakteristični parametri su vrsta reaktanata, rastvarača, temperatura, pH vrednost, upotreba organskih amina, vreme, pritisak, režim grejanja i hlađenja, stepen punjenja... Promena bilo koje promenljive može uticati na nekoliko preostalih, pa je teško proceniti stvarni uticaj pojedinačnih parametara. Zbog ove poteškoće, mnogi eksperimenti moraju da se izvode variranjem samo jedne promenljive, da bi se postigli optimalni uslovi za dobijanje željenog proizvoda. Efikasan način procene procesa, koji se dešavaju tokom hidrotermalne sinteze, jeste obavljanje vremenski zavisnih (engl. „time-resolved“) rendgenskih difrakcionih eksperimenata. *In-situ* studije omogućavaju ispitivanja efekata različitih parametara na kristalizaciju u realnom vremenu.

Izbor rastvarača može imati veoma važnu ulogu u sintezi mikroporoznih materijala. Razlika u rastvorljivosti organskih i neorganskih komponenti može predstavljati prepreku pri sintezi. U pripremi različitih materijala, koji nisu mogli da se dobiju upotrebom vode kao rastvarača, drugi rastvarači su se pokazali kao uspešni. Kombinacija vode i organskog rastvarača takođe može da se koristi za dobijanje novih mikroporoznih materijala (Feng *et al.*, 1996). Templat ima veoma značajnu ulogu u formiranju kristala procesom hidrotermalne sinteze. Molekuli, katjoni, kao i jonski parovi, bilo da su organski ili neorganski, mogu popuniti pore u ovakvim strukturama.

Jedno jedinjenje sintetisano u toku ovog rada, Zn₄P₃ u čijim porama su smešteni molekuli NH₃ i katjoni NH₄⁺, podstaklo je ideju o ugrađivanju organskih molekula u takvu ili slične strukturu. Pokušane su sinteze u prisustvu fenantrolina, biperidina, etilendiamina, trimetilendiamina, propilendiamina, trietilentetramina i dietilentriamina, međutim samo sinteze sa etilendiaminom su dale monokristale.

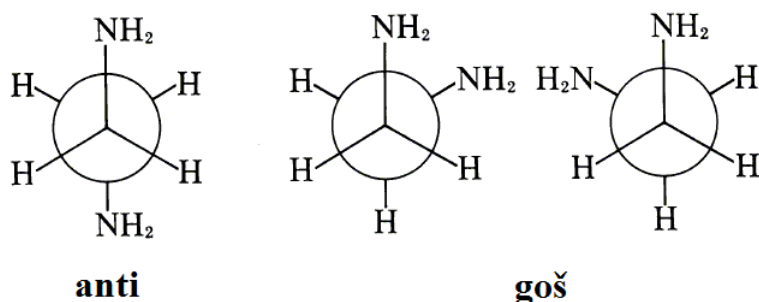
Etilendiamin ili 1,2-diaminoetan sadrži dve amino-grupe, NH₂, a njegova protonovana forma, etilendiamonijum-jon ili 1,2-diamonijumetan sadrži dve protonovane amino grupe, NH₃⁺ i ponaša se kao donor protona (slika 1).



Slika 1. Molekul etilendiamina, $C_2H_4(NH_2)_2$ i etilendiamonijum-jon, $[C_2H_4(NH_3)_2]^{2+}$.

Etilendiamin je organska supstanca čija je formula $C_2H_4(NH_2)_2$. Bezbojan je, mirisa sličnog mirisu amonijaka, jako baznog karaktera. Koristi se često kao gradivna jedinica u hemijskim sintezama. U velikim količinama koristi za proizvodnju mnogih industrijskih hemikalija. Etilendiamin je poznat kao helatni ligand u koordinacionim jedinjenjima, kao i prekursor za stvaranje drugih liganada. Mnoge bioaktivne komponente koje se koriste kao prekursori u farmaciji i agrohemiji sadrže veze $N-CH_2-CH_2-N$. Zbog činjenice da sadrži dve amino-grupe (NH_2), često se koristi i kao prekursor za različite polimere. Etilendiamonijum-jon predstavlja dvostruko protonovani oblik etilendiamina čija je hemijska formula $[C_2H_4(NH_3)_2]^{2+}$ ili skraćeno H_2en^{2+} .

Različiti oblici nekog molekula koji mogu lako i brzo prelaziti jedan u drugi rotacijom oko jednostrukih veza nazivaju se konformacije tog molekula. Približna dužina veze C-C iznosi 1,52, a dužina veze C-N 1,47 Å (Cooke *et al.*, 2013) (slika 1). Kad je torzioni ugao N-C-C-N približno 180° konformacija molekula naziva se *anti* konformacija, a kad je oko 60° naziva se *goš* konformacija (slika 2).



Slika 2. Primeri konformacija molekula etilendiamina.

U današnje vreme, hidrotermalna metoda pronašla je svoju primenu u mnogim granama nauke i tehnologije, kao što su geonauke, nauka o materijalima, fizika, hemija, biologija... Iz hidrotermalne tehnike razvile su se razne metode i upravo zbog toga hidrotermalna metoda zauzima značajno mesto u savremenoj nauci i tehnologiji.

Kao što je već pomenuto u poglavljima 2.2.1 i 2.2.2 veliki broj arsenata je izostrukturan sa brojnim fosfatnim mineralima, a u nekim slučajevima javljaju se i vanadatni analozi (tabela 2). Hidrotermalna metoda omogućava dobijanje novih jedinjenja, arsenata i vanadata, određivanje nekih novih stehiometrija i novih strukturnih tipova koji se ponekad razlikuju od, daleko ispitivanijih i poznatijih, fosfata.

2.4.1. Hidrotermalne sinteze mikroporoznih materijala

Zeoliti i njima slični materijali predstavljaju najvažniju klasu mikroporoznih čvrstih supstanci, pa su stoga u današnje vreme i najproučavaniji. Sinteze zeolita imaju za cilj povećanje složenosti sistema pora (od 1D do 3D) i dobijanje struktura sa što većim porama. Da bi se ostvarili ti ciljevi neophodno je detaljno poznavati fenomene koji se dešavaju prilikom složenih procesa hidrotermalne sinteze koji dovode do kristalizacije zeolita. U tom smislu, interesantno je pomenuti šta navode Kundi i Koks (Cundy and Cox, 2003) u svom pregledu hidrotermalnih sinteza zeolita: „Nažalost, prilično je uobičajeno da se u naučnoj literaturi vidi da je ovaj proces još uvek u empirijskoj fazi, ili slabo razumljiv, ili čak prožet nekim oblikom alhemijske misterije. Takođe, postoji tendencija da se za neke fenomene daju specijalna objašnjenja tipa da su van granica objašnjivog. Takva tumačenja su pogrešna...”. U stvari, iako ovi procesi nisu još uvek razjašnjeni u potpunosti, ipak se mehanizmi formiranja zeolita mogu

detaljno objasniti. Problem je, ustvari, što je nemoguće potpuno kontrolisati sistem, a samim tim i predvideti njegovo ponašanje. Istorijski gledano, ideje dobijane za nove sinteze bazirane su na prethodnim parametrima sinteza (npr. temperatura i vreme sinteze, odnos i vrsta reaktanata, prisustvo različitih rastvarača, pH vrednost...). Međutim, u poslednje vreme naglasak je stavljen na tri različita, ali blisko povezana aspekta: organski rastvarači, pristup sintezi i heteroatom. Heteroatom (od antičkog grčkog *heteros*, što znači različit, i *atomos*) je termin koji se u organskoj hemiji koristi za atome koji nisu ugljenik ili vodonik. Obično se odnosi na atome koji zamenjuju ugljenik u molekulskim strukturama. Tipični heteroatom su azot, kiseonik, sumpor, fosfor, hlor, brom i jod.

Većina poznatih do sad zeolitskih struktura sintetisana je u prisustvu organskih molekula, čija je uloga u kristalizaciji zeolita dugo bila predmet diskusije. Prema Dejvisu i Lobu (Davis and Lobo, 1992) organski molekuli mogu imati tri različite funkcije. Prva je da mali organski molekuli popunjavaju pore stabilizujući neorganski deo strukture sukcesivnim prelazima u termodinamički stabilnije sisteme. To je u skladu sa Osvaldovim pravilom sukcesivne transformacije koje kaže da je „prva faza koja se pojavljuje uvek termodinamički manje stabilna od one koja je zamenjuje“. Druga funkcija organskih molekula vezana je za upotrebu pozitivno naelektrisanih agenasa (ili neutralnih amina koji se u zeolitskim porama mogu naći u protonovanom obliku) koji usmeravaju i pomažu proces sinteze. Ova funkcija je usko povezana sa trećom, a to je uspostavljanje balansa naelektrisanja negativno naelektrisane mreže.

Parametri koji još utiču na kristalizaciju i proizvode kristalizacije jesu vreme i temperatura, kao i koncentracije reaktanata.

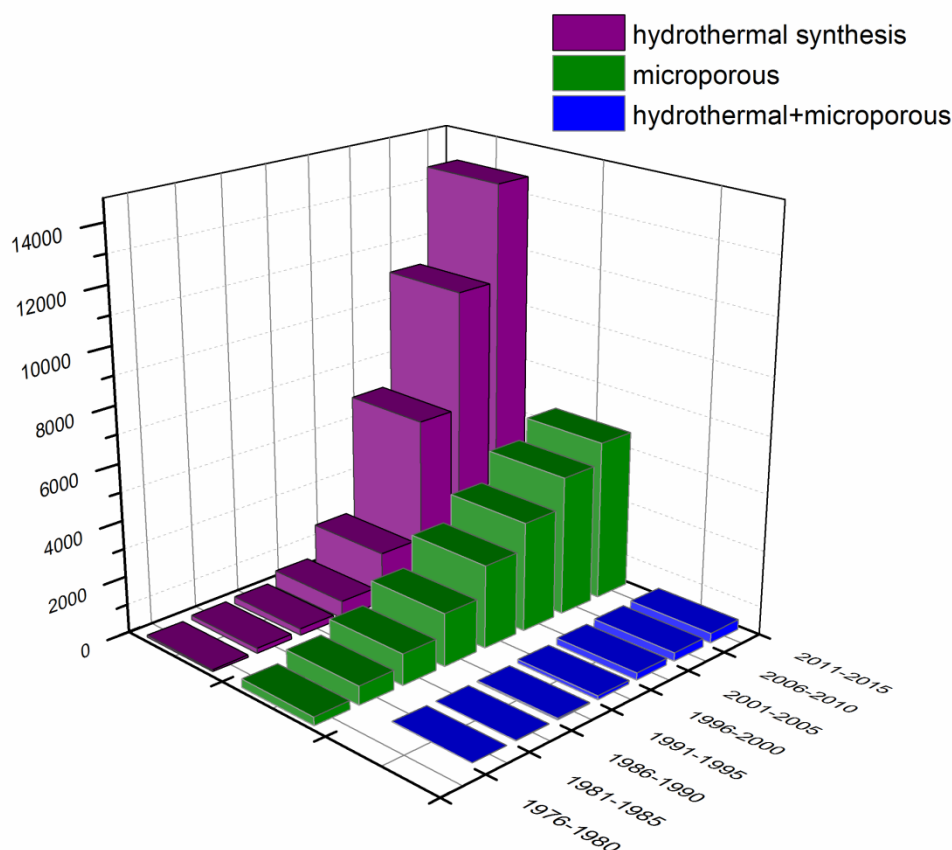
Neutralne i blago kisele pH vrednosti dozvoljavaju ugradnju u mrežu heteroatoma koji su nerastvorni pri višim pH vrednostima, kao i korišćenje agenasa koji usmeravaju proces sinteze, a koji nisu stabilni u baznoj sredini. Neke studije potvrdile su da u prisustvu istog agensa koji usmerava sintezu molski odnos H_2O/SiO_2 može uticati na proizvod kristalizacije, tj. da niži odnos u reakcionoj smeši proizvodi zeolite sa manjom gustinom mreže. Pri većoj koncentraciji reaktanata, stopa nukleacije se povećava, olakšavajući ugradnju molekula koji usmeravaju sintezu, i na taj način formiraju se zeolitske strukture sa većim zapreminama mikropora (Cambor *et al.*, 2001; Caullet *et al.*, 2005; Zones *et al.*, 2005; Zones *et al.*, 2007). S druge strane, pri baznim

uslovima, ono što određuje produkte reakcije jeste stepen supstitucije trovalentnih katjona, odnosno činjenica da zeoliti sa manjom gustinom mreže nastaju snižavanjem molskog odnosa $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Zones *et al.*, 2007).

Pregled glavnih faktora koji utiču na sinteze zeolita ne može se zaključiti, a da se u obzir ne uzme i uticaj heteroatoma. Pokušaj uključivanja atoma koji nisu Si ili Al u mikroporozne mreže zeolita datira još od ranih osamdesetih godina XX veka kada je ova metoda dobila na značaju zbog katalitičkih svojstava zeolita.

Iz ovoga se može zaključiti da je kompleksnost sinteza zeolita i drugih mikroporoznih materijala proizvod pravilnih kombinacija parametara i uslova koji su samo naizgled međusobno nezavisni. U principu, ne postoji parametar sinteze koji preovlađuje u odnosu na druge, stoga detaljno ispitivanje određenog sistema podrazumeva mnogo provera koje se ogledaju u velikom broju urađenih sinteza.

Poslednjih dvadeset godina broj radova vezanih za hidrotermalnu sintezu mikroporoznih materijala ubrzano raste. Na slici 3 prikazani su statistički podaci o broju publikacija (istraživačkih radova, radova sa konferencija, poglavlja iz knjiga...), dobijeni pretragom indeksne baze SCOPUS (Elsevier) po rečima iz naslova i izvoda i po ključnim rečima. Rezultati pretrage za ključne reči „hydrothermal synthesis” prikazani su ljubičastom bojom, za ključnu reč „microporous” zelenom, a objedinjena pretraga za ključne reči „hydrothermal+microporous” plavom bojom. Jasno vidljiv trend rasta publikacija je dokaz porasta interesovanja za mikroporozne materijale i hidrotermalnu metodu.



Slika 3. Statistički podaci o broju publikacija, SCOPUS.

2.5. Metode analize

2.5.1. Optička mikroskopija

Kristaloptika proučava sve pojave koje se zapažaju prilikom širenja svetlosnih talasa kroz različite sredine, bilo da su kristalne ili amorfne. Te pojave su različite i koriste se za identifikaciju neke optičke sredine, odnosno supstance.

Binokularna lupa ili stereomikroskop je vrsta optičkog mikroskopa namenjena za posmatranje uzoraka pri manjim uvećanjima, dizajnirana tako da češće koristi svetlost odbijenu od površine uzorka nego propuštenu kroz uzorak. Instrument koristi dve različite optičke putanje sa dva objektiva i okulara, omogućavajući neznatno drugačije uglove posmatranja levim i desnim okom, što daje trodimenzionalnu sliku ispitivanog uzorka. Upotreba odbijene svetlosti (od površine uzorka) omogućava ispitivanje uzoraka koji su prevelike debljine ili neprovidni za posmatranje pod

optičkim mikroskopom. Neke binokularne lupe su opremljene i dodacima za propuštenu svetlost, tako što se ispod providnog stočića nalazi sijalica, sa tom razlikom u odnosu na optički mikroskop što se propuštena svetlost ne usmerava kroz sistem kondenzatora.

Prolaskom kroz supstancu ili sredinu, svetlost menja brzinu zavisno od indeksa prelamanja te sredine, od pravca vibracija i drugih osobina koje uslovljava kristalna struktura i hemijski sastav sredine (Barić i Tajder, 1967).

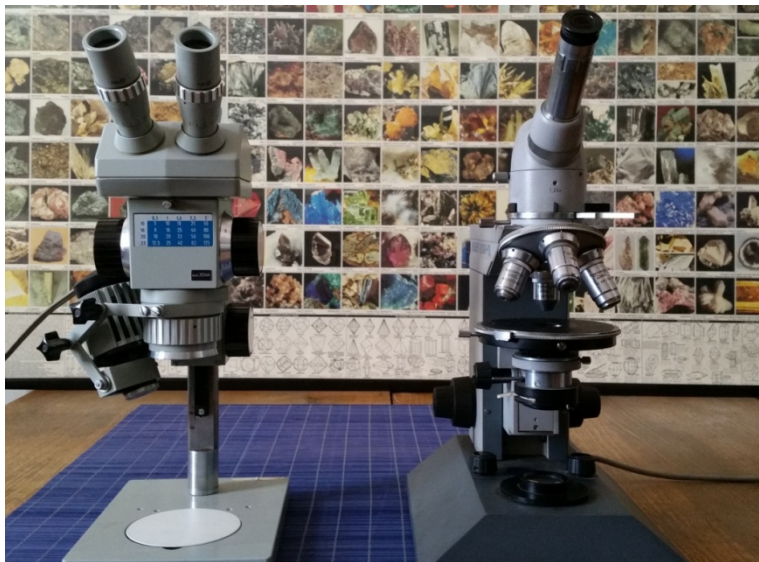
Prolaskom kroz neku sredinu, izuzev kod kristala teseralne simetrije, svetlost trpi dvojno prelamanje. Ova pojava je prvi put primećena na kristalima kalcita, CaCO_3 , a može se objasniti tako što se svaki zrak, koji prolazi kroz kristal kalcita, deli se na dva zraka. Jedan zrak prolazi bez promene smera i izlazi iz kalcita u vazduh i pokorava se Šnelovom zakonu – to je ordinarni zrak; drugi se prelama menjajući smer u odnosu na upadnu normalu, ali izlazi u istom pravcu kao prvi zrak, ne pokorava se Šnelovom zakonu i takav zrak se naziva ekstraordinarni.

Sredina se definiše kao izotropna ako su njene fizičke osobine iste, nezavisno od pravca kretanja. Izotropne sredine su gasovi, tečnosti (izuzev tečnih kristala), čvrste amorfne sredine i kristali teseralne simetrije. Indeks prelamanja ovih sredina uvek ima istu vrednost, tj. ne menja se zavisno od prirode supstance već od talasne dužine svetlosti. Karakteristike izotropije mogu se lako zapaziti pomoću polarizacionog mikroskopa. Polarisana svetlost koja prolazi kroz izotropnu ploču na mikroskopu sa ukrštenim nikolima, posle izlaska iz minerala ne prolazi kroz analizator. Amorfni i teseralni kristali su među ukrštenim nikolima tamni, pa je to dijagnostička karakteristika izotropije.

Optički anizotropni kristali prelamaju svetlost dvostruko. Kroz takve sredine svetlosni talasi šire se različitom brzinom u zavisnosti od pravca pružanja pa su i optičke osobine ovih sredina različite u različitim pravcima. Anizotropni kristali pripadaju svim kristalnim sistemama izuzev teseralne. Treba naglasiti da kod anizotropne sredine takođe postoje pravci u kojima se svetlost prostire kao kroz izotropnu sredinu (optička osa) te se u zavisnosti da li u njima postoji jedan ili dva pravca izotropije dele na optički jednoosne (heksagonalna, romboedarska i tetragonalna simetrija) i optički dvoosne (rombična, monoklinična i triklinična simetrija). Kod jednoosnih kristala optička osa je paralelna sa glavnom osom simetrije (osom šestog, trećeg ili četvrtog reda) i kada se posmatra duž glavne ose kristal izgleda izotropan.

Mada dvoosni kristali imaju dve optičke ose, one obično nisu paralelne sa ivicama ili pljosnima kristala.

Svi sintetisani uzorci pregledani su uz pomoć binokularne lupe i polarizacionog mikroskopa prikazanih na slici 4, a eksperimentalna procedura opisana je u poglavlju 3.2.1.



Slika 4. Binokularna lupa i polarizacioni mikroskop.

2.5.2. Rendgenska difrakcija na monokristalu i strukturna analiza

Rendgenska difrakcija na monokristalu je nedestruktivna analitička metoda koja pruža detaljne informacije o kristalnim strukturama jedinjenja, uključujući dimenzije jedinične ćelije, položaje atoma, atomske parametre pomeranja, dužine međuatomskih rastojanja i uglova. Eksperimentalni podaci dobijeni difrakcijom rendgenskih zraka na monokristalima obrađuju se različitim matematičkim metodama da bi se odredila kristalna struktura, tj. našli položaji svih atoma u jediničnoj ćeliji i njihovi parametri pomeranja.

Korišćenjem metoda rendgenske difrakcije na monokristalu mogu se izmeriti položaji i intenziteti više hiljada refleksija. Za svaku refleksiju hkl , može se izračunati strukturni faktor $F(\mathbf{h})$ prema sledećoj formuli:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.1)$$

gde je f atomski faktor rasipanja, a x_n , y_n i z_n su frakcije koordinate atoma n . Raspodela elektronske gustine u kristalu može biti predstavljena trostrukim Furijeovim redom:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h^{+\infty} \sum_k^{+\infty} \sum_l^{+\infty} F(\mathbf{h}) e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.2)$$

gde je \mathbf{r} vektor u kristalnom prostoru čije su komponente koordinate x , y , z posmatrane tačke; V je zapremina jedinične ćelije, \mathbf{h} je vektor u recipročnom prostoru čije su komponente indeksi refleksije hkl , i $F(\mathbf{h})$ je strukturni faktor. Jednom kad su strukturni faktori poznati, položaji atoma mogu biti određeni izračunavanjem elektronske gustine u jediničnoj ćeliji.

Intenzitet izmerene refleksije $I(\mathbf{h})$ je funkcija strukturnog faktora:

$$I(\mathbf{h}) = KALpT|F(\mathbf{h})|^2 \quad (2.3)$$

gde je $I(\mathbf{h})$ intenzitet refleksije sa datog niza ravni hkl u kristalu, K je faktor skale, A je apsorpcioni faktor, Lp je Lorenc-polarizacioni faktor, T je temperaturni faktor, a $|F(\mathbf{h})|$ je strukturna amplituda. Iz kvadratnog korena izmerenog intenziteta može se izračunati samo amplituda strukturnog faktora, ali ne i faza ($\varphi(\mathbf{h})$). Ovo se u rendgenskoj strukturnoj analizi naziva „fazni problem”. Za rešavanje ovog problema i određivanje kristalnih struktura postoje brojne metode. Najstarija od tih metoda jeste metoda probe i greške, gde se strukturni model pretpostavlja, izračunavaju se strukturni faktori, a potom upoređuju sa eksperimentalnim vrednostima. Ova metoda ima istorijski značaj jer su upravo njome rešavane prve strukture. U današnje vreme postoji nekoliko metoda pogodnih za efikasno dolaženje do početnog modela, mada i one u neku ruku predstavljaju metodu probe i greške jer se postupak svodi na upoređivanje pretpostavljenog strukturnog modela sa eksperimentalnim podacima. Patersonova metoda ili metoda teškog atoma zasniva se na Patersonovoj funkciji i činjenici da se iz poznatog položaja samo jednog ili nekoliko teških atoma mogu približno odrediti vrednosti faza cele strukture. Direktno metode baziraju se na direktnom određivanju faza iz veza između strukturnih amplituda jakih refleksija. Obično, faza može imati bilo koju vrednost u intervalu $0 < \varphi(\mathbf{h}) < 360^\circ$ (što i jeste slučaj kod necentrosimetričnih struktura). U centrosimetričnim strukturama fazni ugao može imati samo dve vrednosti, 0 i 180° , što uveliko olakšava rešavanje ovih struktura, i kod njih se umesto o vrednostima faza najčešće govori o njihovim predznacima (kada je $\varphi(\mathbf{h}) = 0^\circ$, faza je pozitivna i njen predznak je $s(\mathbf{h}) = +$, a kada je $\varphi(\mathbf{h}) = 180^\circ$ faza je negativna i njen

predznak je $s(h) = -$. Za rešavanje faznog problema prilikom određivanja struktura velikih organskih molekula (npr. proteina i enzima) uglavnom se koriste metode izomorfne zamene i anomalne disperzije.

Pošto su određene približne koordinate svih atoma u asimetričnoj jedinici, položaji mogu biti utučnjeni metodom najmanjih kvadrata. U ovoj fazi, takođe je potrebno opisati pomeranja atoma, koja su posledica vibracija oko njihovih ravnotežnih položaja. Parametri pomeranja atoma su ili izotropni ili anizotropni i predstavljani su kao sfera ili elipsoid opisan sa šest parametara, tj. tenzor trećeg reda.

Kvalitet utučnjavanja strukture procenjuje se izračunavanjem faktora pouzdanosti, R :

$$R = \frac{\sum |\Delta F|}{\sum |F_o|} = \frac{\sum ||F_o| - |kF_c||}{\sum |F_o|} \quad (2.4)$$

gde je $|F_o|$ izmerena strukturna amplituda, $|F_c|$ izračunata strukturna amplituda, $|\Delta F|$ razlika između izmerene i izračunate strukturne amplitude i k faktor skale za izračunate strukturne amplitude.

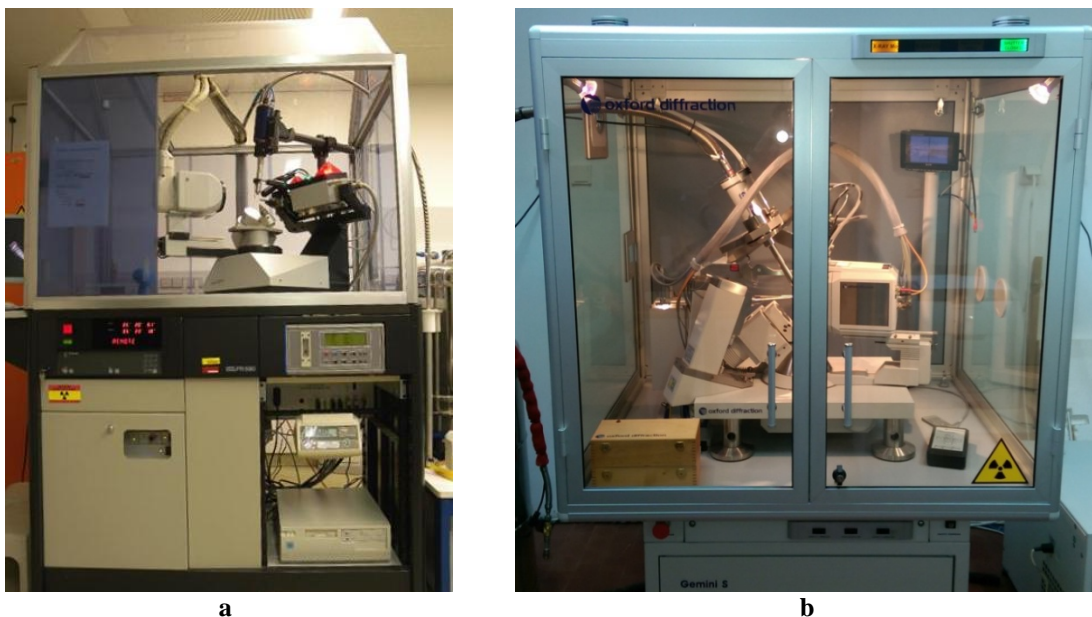
Ukoliko u strukturnom modelu nedostaje neki atom, on se može odrediti izračunavanjem diferentne Furijeove mape:

$$\Delta\rho = \rho_o(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_h^{+\infty} \sum_k^{+\infty} \sum_l^{+\infty} (|F_o| - |F_c|) e^{i\varphi_c} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.5)$$

gde je $\rho_o(\mathbf{r})$ izmerena elektronska gustina, $\rho_c(\mathbf{r})$ izračunata elektronska gustina i φ_c izračunata faza strukturnog faktora.

Položaji maksimuma na ovoj mapi predstavljaju položaje nedostajućih atoma. Kada je utučnjavanje završeno, koordinate atoma mogu se koristiti za izračunavanje dužina veza i uglova.

Na slici 5 prikazana su dva difraktometra za monokristale korišćena za prikupljanje podataka uzoraka opisanih u ovom radu, a eksperimentalni uslovi dati su u poglavlju 3.2.2.



Slika 5. Difraktometar za monokristal: a) Nonius Kappa CCD i b) Oxford Xcalibur Gemini.

2.5.3. Rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku i kvalitativna analiza

Najveći deo čvrstih supstanci ne javlja se u vidu monokristala, već kao polikristalni materijal koji je sačinjen od velikog broja različito orijentisanih kristalića jedne ili više kristalnih faza. Rendgenska difrakcija na polikristalnom materijalu pre svega se koristi za identifikaciju prisutnih faza, tj. za kvalitativnu analizu uzorka. Međutim, njom se mogu odrediti i precizni parametri jedinične ćelije, stepen kristaliniteta uzorka, veličina kristalita, naponi u rešetki, a moguća je i kvantitativna analiza, tj. određivanje masenih udela prisutnih faza, dok se na povišenim temperaturama mogu pratiti i fazne transformacije.

Difrakciona slika polikristalnog uzorka naziva se dijagram praha ili difraktogram i nastaje kada se sprašeni polikristalni uzorak postavi u snop rendgenskih zraka i dođe do difrakcije na onim kristalima koji su orijentisani tako da zadovoljavaju Bragov zakon. Difraktogram se sastoji od niza difrakcionih linija, tj. refleksija različitog intenziteta i položaja na osnovu kojih je moguće identifikovati prisutne kristalne faze i odrediti njihovu zastupljenost. Položaji pikova definisani su Bragovim uglom 2θ i

zavise od talasne dužine upotrebljenog zračenja, a intenziteti zavise od brojnih strukturnih, instrumentalnih i eksperimentalnih faktora.

Pošto je položaj pika na dijagramu praha određen veličinom, oblikom i simetrijom jedinične ćelije, a intenzitet pika vrstom i položajem atoma u jediničnoj ćeliji, može se reći da difraktogram predstavlja karakterističan „otisak prsta“ svake kristalne faze. Kada je ispitivani uzorak višefazni sistem, dijagram praha predstavlja sumu pikova svih prisutnih faza. Ukoliko se pikovi ne preklapaju, analiza je i dalje relativno jednostavna. Kada se utvrdi prisustvo jedne faze preostali pikovi koriste se za identifikaciju preostalih faza.

Korišćeni difraktometar za polikristalni materijal prikazan je na slici 6, a eksperimentalni uslovi opisani su u poglavlju 3.2.5.



Slika 6. Difraktometar za prah PHILIPS PW 1710.

2.5.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, engl. „scanning electron microscopy”) često je prva metoda koja se koristi u karakterizaciji materijala kad je neophodan „brz pogled” na materijal, a optički mikroskop više ne omogućava odgovarajuću rezoluciju i uvećanje. Koristi se upadni snop elektrona koji se usmerava na uzorak i ispituje se mali deo njegove površine. Interakcija upadnog snopa elektrona i površine uzorka proizvodi različite signale koji se beleže na različite načine. Korišćenjem ovih signala može se formirati slika na ekranu koja je veoma uvećana i liči na uobičajenu mikroskopsku sliku, ali sa većom dubinom. Osim toga, uz odgovarajuće dodatke, može se dobiti i hemijska analiza.

Prednost SEM-a je što se ispituje površina tako da debljina uzorka nije problem pri refleksionom načinu rada SEM-a. SEM može uvećati objekte više od 100000 puta, a može se dobiti i detaljna 3D slika. Takva tehnika je od koristi kad se ispituju veoma mali delovi uzorka. SEM, takođe, može da se kombinuje sa EDS-om (EDS, engl. „energy dispersive X-ray spectroscopy”) koja se naziva i EDX (EDX, engl. „energy dispersive X-ray”) za dobijanja hemijske analize uzoraka. U standardnom eksperimentu proizvodi se snop primarnih elektrona koji je fokusiran u finu tačku (engl. „spot”) prečnika od oko 5 nm sa energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. Osim tačkaste hemijske analize SEM može dati i mapu raspodele hemijskih elemenata na površini uzorka.

Kad snop elektrona velike energije udari u uzorak, neki elektroni se elastično rasipaju na atomima uzorka bez značajnog gubitka energije. Ovi elektroni imaju nešto nižu energiju od elektrona u primarnom snopu i poznati su kao povratni elektroni (BSE, engl. „backscattered electrons”). BSE se koriste za dobijanje slike površine uzorka jer daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor može se dobiti i difrakciona slika ovih elektrona. BSE mogu da potiču iz dubine 1 do 2 μm , tako da slika dobijena pomoću njih daje dubinu uzorka.

Preostali elektroni proizvode neelastične sudare i mogu dovesti do jonizacije atoma u uzorku. U neelastičnom sudaru upadni elektroni predaju deo svoje energije elektronima u atomima uzorka. Na taj način stvaraju se uslovi za njihovu emisiju u vidu sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Sekundarni

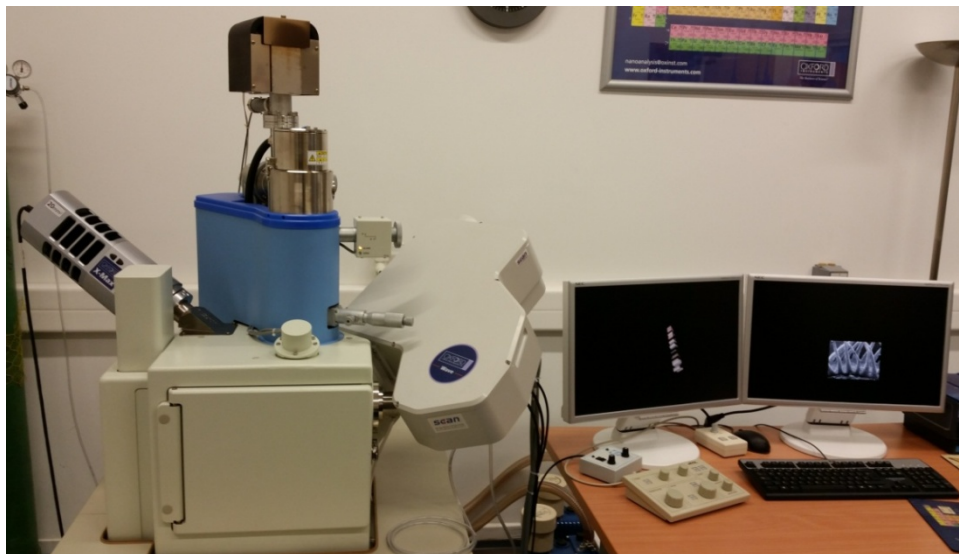
elektroni, (SE, engl. „secondary electrons”), koji su malih energija (0–30 eV), koriste se za prikazivanje morfologije i topografije uzorka jer dolaze sa dubine uzorka od najviše 5 nm.

Karakteristično rendgensko zračenje koristi se za određivanje zastupljenosti i raspodele elemenata na površini uzorka, jer svaki hemijski element daje karakterističan emisijski spektar rendgenskog zračenja. Merenje talasnih dužina (WD, engl. „wavelength dispersive”) ili energija (ED, engl. „energy dispersive”) emitovanog zračenja omogućava identifikaciju prisutnih elemenata. Za merenje služe spektrometri, WDS (engl. „wavelength dispersive spectrometer”) i EDS (engl. „energy dispersive spectrometer”). Na taj način noviji instrumenti mogu identifikovati Be i sve elemente teže od njega.

Da bi se uzorci sa malom električnom provodljivošću ispitivali na konvencionalnim SEM uređajima u visokoj rezoluciji, moraju da se napare elektroprovodljivim materijalom obično ugljenikom, zlatom, nekim drugim metalom ili legurom. Da bi se uzorci ispitivali pomoću SEM-a moraju biti stabilni u vakuumu reda veličine $10^{-5} - 10^{-6}$ tora ($1 \text{ torr} = 133,322368 \text{ Pa}$). Ako se ispituje neprovodni materijal, sekundarni elektroni prilikom napuštanja uzorka stvaraju višak pozitivnog naelektrisanja na površini. Ako se to pozitivno naelektrisanje ne ukloni ono će skrenuti elektrone koji putuju ka detektoru i rezultat će biti mutna slika.

Prednosti SEM instrumentacije je lako rukovanje, kratko vreme pripremanja uzorka i pribavljanja podataka, mada praktična SEM analiza pruža samo mali deo informacija o karakteristikama samog materijala. Iako ponekad elektronski snop može da ošteti uzorak, SEM analiza smatra se nedestruktivnom metodom, jer prilikom emitovanja rendgenskog zračenja ne dolazi do gubitka mase uzorka tako da je moguće ponoviti analizu istog materijala više puta.

Skenirajući elektronski mikroskop, korišćen za ispitivanje uzoraka u ovom radu, prikazan je na slici 7.



Slika 7. SEM JEOL JSM-6610 LV sa Oxford INCA Energy 350 EDX.

2.5.5. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija (engl. „Raman spectroscopy”) bazirana je na neelastičnom rasejanju ili ramanskom rasejanju upadnog monohromatskog zračenja (snop fotona iste talasne dužine), obično laserskog u vidljivom (VIS), bliskom infracrvenom (NIR) ili bliskom ultraljubičastom (UV) opsegu talasnih dužina. Neelastično rasejanje znači da se frekvencija (pa samim tim talasna dužina i energija) fotona upadnog monohromatskog zračenja menja usled interakcije sa uzorkom. Upadno zračenje interaguje sa molekulskim vibracijama u uzorku. Uzorak apsorbuje upadne fotone koji se kasnije emituju, pri čemu je frekvencija emitovanog fotona veća ili manja u poređenju sa prvobitnom frekvencijom upadnog fotona. Kada je energija rasejanog fotona manja od energije upadnog, rasejanje se naziva Stoksovim rasejanjem, a u slučaju kad je energija rasejanog fotona veća od energije upadnog, rasejanje se naziva anti-Stoksovim rasejanjem. Ovaj efekat poznat je pod nazivom Ramanov efekat ili ramansko rasejanje. Zahvaljujući ovoj promeni dobijaju se informacije o rotacionim, vibracionim i drugim niskofrekventnim prelazima u molekulu. Ramanska spektroskopija može da se koristi za proučavanje čvrstih, tečnih i gasovitih uzoraka.

Upadno monohromatsko lasersko zračenje frekvencije ν_0 pobuđuje atome u uzorku i transformiše ga u oscilatorni dipol koji vibrira karakterističnom frekvencijom

ν_m . Takav oscilatorni dipol emituje zračenje tri različite frekvencije. Molekul (ili grupa atoma) koji nije „ramanski aktivan“ apsorbuje upadni foton frekvencije ν_0 . Pobuđeni molekul spontano se vraća u osnovno vibraciono stanje i emituje zračenje iste frekvencije kao i izvor pobuđivanja. Ovaj tip interakcija naziva se elastično Rejljevo (Rayleigh) rasejanje. Kod Rejljevog rasejanja foton koji napušta uzorak ima istu energiju, ali različit smer, a sistem ostaje u istom, nepromenjenom energetskom stanju. Molekul koji je „ramanski aktivan“ i koji je u trenutku interakcije sa upadnim fotonom u osnovnom vibracionom stanju, apsorbuje upadni foton frekvencije ν_0 i sistem prelazi u pobuđeno stanje. Nakon toga sistem prelazi ili opet u osnovno stanje ili u pobuđeno stanje niže energije i pri tome emituje foton frekvencije $\nu_0 - \nu_m$. Deo energije fotona gubi se tako da je rezultujuća frekvencija rasejanog zračenja umanjena i iznosi $\nu_0 - \nu_m$ (Stouksovo rasejanje). Molekul koji je „ramanski aktivan“ i koji se u trenutku interakcije sa upadnim fotonom već nalazi u pobuđenom vibracionom stanju, apsorbuje upadni foton frekvencije ν_0 . Kada se molekul vraća u osnovno vibraciono stanje, rezultujuća frekvencija rasejanog zračenja iznosi $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stouksovo rasejanje).

U toku analize uzorak se ozračuje laserskim snopom u UV, VIS ili NIR oblasti. Rasejano zračenje usmerava se pomoću sočiva i šalje u monohromator (optička rešetka ili optička prizma kao i u UV-VIS spektroskopiji), gde se filtriraju talasne dužine bliske laserskoj liniji (elastično Rejljevo rasejanje), dok ostatak rasejanog zračenja odlazi u detektor (fotomultiplikator, fotoosetljive diode ili CCD čipovi). Na kraju se dobija ramanski spektar uzorka.

Ramanski spektar sastoji se od jedne linije jakog intenziteta, koja odgovara talasnoj dužini upadnog zračenja (Rejljevog rasejanja), traka na većim talasnim dužinama (anti-Stouksovo rasejanje) i traka na manjim talasnim dužinama (Stouksovo rasejanje) mnogo slabijeg intenziteta. Te grupe traka odgovaraju rotacionim, vibracionim i drugim niskofrekventnim prelazima u molekulu. Kako su Stouksove i anti-Stouksove trake mnogo slabijeg intenziteta od Rejljevog rasejanja, potrebno je koristiti izvor zračenja velikog intenziteta. Stouksovo i anti-Stouksovo rasejanje zavisi od promene polarizacije molekula u vremenu, i zato ramanski spektri pokazuju samo one vibracije i rotacije molekula koje menjaju polarnost molekula. Zbog toga iste trake u ramanskom i IR spektru obično imaju različite intenzitete, a ponekad su u jednom od njih potpuno nevidljive.

Ramanska spektroskopija koristi se za određivanje hemijskog i faznog sastava materijala, u analizi strukture, određivanju napreznja u vezama, veličine kristalnih zrna, kao i homogenosti uzoraka koji mogu biti čvrsti, tečni ili gasoviti. Prednost ramanske spektroskopije jeste što različite vrste uzoraka mogu biti ispitane i to sa minimalnom pripremom. Uzorci se stavljaju u kivete načinjene najčešće od optičkog stakla. Mogu se ispitivati čvrsti materijali u obliku praha, filmova ili vlakana, zatim tečnosti u kapilarama ili ampulama zavisno od količine raspoloživog uzorka. Ramanski spektri mogu se snimati u vodenim rastvorima. Ako postoji opasnost od pregrevanja uzorka laserskim zračenjem, uzorak može biti hlađen.

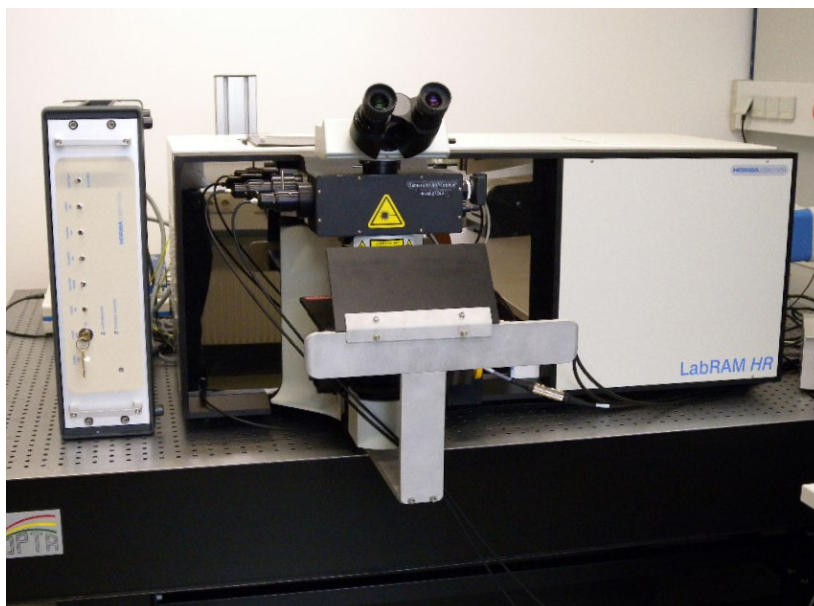
Ramanska spektroskopija se kao analitička tehnika često koristi u istraživanjima s obzirom da:

a) zahteva minimalnu pripremu uzorka, metoda je nedestruktivna (ako se zanemari upotreba lasera koji može značajno da degradira uzorak), dovoljne su veoma male količine materijala (mikrogrami ili nanogrami),

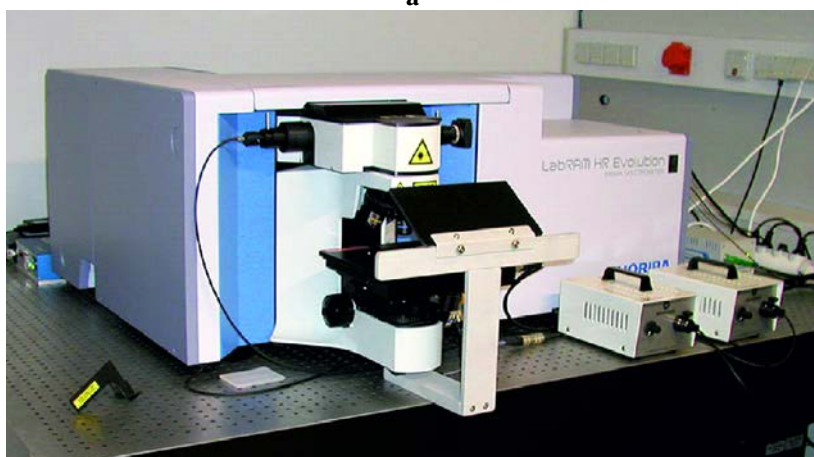
b) moguće je dobiti informacije na molekulskom nivou, čime je omogućeno istraživanje funkcionalnih grupa, tipova veza i konformacija molekula (Smith *et al.*, 1995),

c) ramanska spektroskopija je mnogo osetljivija na male količine sekundarne faze ili nečistoća nego rendgenska difrakcija na polikristalnom uzorku, ukoliko uzorak ima izrazito kovalentan karakter veza (neki neorganski materijali, u kojima je veza skoro čisto jonska, skoro da su neprimetni u višefaznom uzorku, ako je primarna faza dominantno kovalentnog karaktera).

Za dobijanje ramanskih spektara u ovom radu korišćena su dva instrumenta (slika 8), a eksperimentalni uslovi opisani su u poglavlju 3.2.7.



a



b

Slika 8. Ramanski spektrometri: a) Horiba Jobin-Yvon LabRam-HR i b) Horiba LabRam HR Evolution.

2.5.6. Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR, engl. „IR spectroscopy” ili „infrared spectroscopy”) jeste tehnika zasnovana na vibracijama atoma i apsorpciji (ili refleksiji) infracrvenog zračenja (Derrick *et al.*, 1999; Stuart, 2004). IR pokriva spektar između vidljivog elektromagnetnog zračenja i mikrotalasa, te obuhvata talasne dužine od 780 do 10^6 nm. Ovaj spektralni interval podeljen je na tri područja: bliska (NIR, engl. „near infrared”, talasna dužina 780–2500 nm), srednja (MIR, engl. „middle infrared”, talasna dužina 2500–50000 nm) i daleka (FIR, engl. „far infrared”, talasna dužina 50000– 10^6

nm) IR oblast. Najčešće korišćena oblast je sa talasnom dužinom, λ od 2,5–15 μm , što je ekvivalentno talasnom broju, $\bar{\nu}$ ($= 1/\lambda$, gde je talasna dužina λ data u cm) od 4000 do 667 cm^{-1} i frekvenciji, ν ($=\bar{\nu} \times c$, gde je c brzina svetlosti = $2,998 \times 10^{10}$ cm s^{-1}), od $1,2 \times 10^{14}$ do $2,0 \times 10^{14}$ Hz.

Energija svakog pika ili trake u spektru odgovara frekvenciji vibracije grupe atoma u uzorku. Vibracije mogu poticati od promene dužine veze (istežuće ili valentne, ν) i od promene ugla veze (savijajuće ili deformacione, δ). Veze mogu da se istegnu simetrično ili asimetrično. Savijajuće ili deformacione mogu biti u ravni (ljudajuće ili klackajuće, r , i makazaste ili seckajuće, sc) i izvan ravni (uvijajuće ili savijajuće, tw , i mašuće ili klanjajuće, wg). Ako su, na primer, u molekulu terminalni atomi različiti, onda to nisu više simetrične i asimetrične vibracije istih veza, nego je to kuplovanje vibracija različitih grupa.

U infracrvenom eksperimentu meri se intenzitet snopa infracrvenog elektromagnetnog zračenja u funkciji frekvencije ν , pre (I_0) i posle (I) njegove interakcije sa uzorkom. Grafik zavisnosti I/I_0 od $\bar{\nu}$ je infracrveni spektar iz koga se mogu odrediti konstituenti, njihova najbliža okolina i hemijske veze jer vibracije hemijski vezanih konstituenata u uzorku imaju karakteristične frekvencije.

Najčešća savremena tehnika infracrvene spektroskopije jeste Furijeova transformaciona infracrvena spektroskopija (FTIR, engl. „Fourier transform infrared spectroscopy”) koja se zasniva na interferenciji talasa dva snopa. Signal dobijen kao funkcija promene dužine puta između dva snopa IR zračenja naziva se interferogram (Griffiths and de Haseth, 1986; Stuart, 2004). U FTIR spektrometru zračenje koje izade iz izvora propušta se kroz interferometar do uzorka, a potom stiže do detektora. Izmereni podaci konvertuju se iz analognog u digitalni oblik pomoću konvertora i prebacuju se u računar koji je opremljen programom za Furijeovu transformaciju.

Najčešći interferometar korišćen u FTIR spektroskopiji jeste Majklsonov (Michelson) interferometar. Dobijeni interferogrami referentnog (standardnog) i ispitivanog uzorka transformišu se korišćenjem Furijeove transformacije u apsorpcione spektre.

Običan detektor za rutinsko korišćenje je piroelektrični uređaj koji upotrebljava kristal deuterisanog triglicin-sulfata. Za osetljivije analize može se koristiti telurid žive i kadmijuma, ali se on mora hladiti do temperatura tečnog azota. U dalekom

infracrvenom spektru (talasna dužina je od 50 do 1000 μm) koriste se germanijum- ili indijum-antimonski detektori, radeći na temperaturama tečnog helijuma. Detektori za bliski infracrveni spektar (talasna dužina je od 0,78 do 2,50 μm) su uglavnom fotoprovodnici od olovo-sulfida.

Za analizu čvrstih uzoraka postoje tri osnovne metode ispitivanja transmisijom infracrvenom spektroskopijom: pastile, smeše ili suspenzije i filmovi alkalnih halogenida. Korišćenje pastila podrazumeva mešanje čvrstog uzorka sa suvim prahom halogenida alkalnog elementa (oko 2–3 mg uzorka sa oko 200 mg halogenida). Smeša se priprema u ahatnom avanu i zatim presuje u pastilu. Najčešće korišćen alkalni halogenid je kalijum-bromid, koji je potpuno providan u srednjem delu infracrvenog spektra. Sve tri pomenute metode pripreme uzorka su destruktivne. Jedini način da se sačuva uzorak kada se primenjuje ova metoda jeste ukoliko je ispitivani monokristal dovoljno tanak ili ukoliko ga je moguće pripremiti na taj način. U tom slučaju dobijaju se najkorisnije informacije jer je moguće meriti spektre duž tačno određenih kristalografskih pravaca.

FTIR spektrofotometar korišćen za ispitivanje uzoraka u ovom radu prikazan je na slici 9, a eksperimentalni uslovi opisani su u poglavlju 3.2.8.



Slika 9. Bruker Tensor 27 FTIR spektrofotometar.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Svi kristali dobijeni su metodom hidrotermalne sinteze, a za njihovu karakterizaciju korišćene su metode opisane u prethodnom poglavlju.

U ovom poglavlju biće opisani uslovi pod kojima su korišćene ove metode i dat pregled postupaka u toku analize.

3.1. Sinteze monokristala hidrotermalnom metodom

Sve sinteze urađene su niskotemperaturnom hidrotermalnom metodom sa promenom temperaturnog gradijenta u Morejevim autoklavima. Nakon merenja na analitičkoj vagi, smeše reaktanata prebacivane su u teflonske sudove koji su dopunjeni destilovanom vodom do približno 70 % unutrašnje zapremine suda. Nakon merenja početne pH vrednosti rastvora, sudovi su zatvarani, prebacivani u čelične autoklave, stavljeni u sušnicu (ili peć) i zagrevani pod određenim temperaturnim režimom. Nakon završene sinteze i hlađenja, proizvodi reakcija ispirani su destilovanom vodom, filtrirani i sušeni na vazduhu. Po završetku reakcije, merena je pH vrednost rastvora nakon sinteze. U slučaju pojedinih sinteza, nije bilo moguće izmeriti pH vrednost jer je usled slabijeg zatvaranja autoklava u nekim sudovima dolazilo do potpunog uparavanja vode.

**a****b**

Slika 10. Pribor za hidrotermalnu sintezu: a) autoklav i hemikalije i b) peć.

Osam sintetisanih jedinjenja opisanih u ovoj disertaciji dobijeno je pri sledećim eksperimentalnim uslovima:

(H₂en)[ZnAsO₄]₂

Dobijen je iz smeše 0,2471 g 5ZnO·2CO₃·4H₂O, 0,2031 g 3As₂O₅·5H₂O i 0,1 ml etilendiamina.

Početna pH vrednost iznosila je 3. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 160 °C 4 sata, na toj temperaturi zadržana 72 sata, a potom hladena do sobne temperature 96 sati. Nakon sinteze pH vrednost rastvora iznosila je 3.

(H₂en)[Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄]₂

Dobijen je iz smeše 0,2030 g 5ZnO·2CO₃·4H₂O, 0,2753 g 3As₂O₅·5H₂O, 0,1237 g Co(OH)₂ i oko 0,15 ml etilendiamina.

Početna pH vrednost iznosila je 7. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 160 °C 4 sata, na toj temperaturi zadržana 72 sata, a potom hladena do sobne temperature 96 sati. Nakon sinteze proba je bila suva.

(H₂en)_{0,9}(en)_{0,1}[Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄]₂

Dobijen je iz smeše 0,1514 g 5ZnO·2CO₃·4H₂O, 0,2097 3As₂O₅·5H₂O, 0,1524 Fe₂O₃ i oko 0,1 ml etilendiamina.

Početna pH vrednost iznosila je 6. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 170 °C 4 sata, na toj temperaturi zadržana 72 sata, a potom hladena do sobne temperature 96 sati. Nakon sinteze proba je bila suva.

(H₂en)[ZnPO₄]₂

Dobijen je iz smeše 0,2348 g 5ZnO·2CO₃·4H₂O, 0,2137 (NH₄)₂HPO₄ i 0,05 ml etilendiamina.

Početna pH vrednost iznosila je 9. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 160 °C 4 sata, na toj temperaturi zadržana 72 sata, a potom hladena do sobne temperature 96 sati. Nakon sinteze pH vrednost rastvora iznosila je 7.

(H₂en)₂[Zn(PO₄)₂]

Dobijen je iz smeše 5ZnO·2CO₃·4H₂O, (NH₄)₂HPO₄ u zapreminskom odnosu 1:1 i 1 ml etilendiamina.

Početna pH vrednost iznosila je 10. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 160 °C 4 sata, na toj temperaturi zadržana 72 sata, a potom hlađena do sobne temperature 96 sati. Nakon sinteze pH vrednost rastvora iznosila je 9.

(NH₄)[(NH₃)Zn{(PO₄)Zn}₃]

Dobijen je iz smeše Sr(OH)₂·8H₂O, 5ZnO·2CO₃·4H₂O i (NH₄)₂HPO₄ u zapreminskom odnosu 1:1:1.

Početna pH vrednost iznosila je 9. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 200 °C devet dana, a potom spontano hlađena do sobne temperature. Nakon sinteze proba je bila suva.

Sr_{2,88}Cu_{3,12}(PO₄)₄

Dobijen je iz smeše Sr(OH)₂·8H₂O, Cu(OH)₂·2H₂O i (NH₄)₂HPO₄ u zapreminskom odnosu 1:1:1.

Početna pH vrednost iznosila je 8. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 200 °C devet dana, a potom spontano hlađena do sobne temperature. Nakon sinteze proba je bila suva.

Sr₂[Cu(OH)₆]

Dobijen je iz smeše Sr(OH)₂·8H₂O, Cu(OH)₂·2H₂O i (NH₄)₂HPO₄ u zapreminskom odnosu 1:1:1.

Početna pH vrednost iznosila je 8. Smeša reaktanata zagrevana je od sobne temperature do 100 °C 4 sata, na toj temperaturi zadržana 72 sata, a potom hlađena do sobne temperature 96 sati. Nakon sinteze pH vrednost rastvora iznosila je 10.

3.2. Eksperimentalni postupci analize

3.2.1. Optička mikroskopska ispitivanja kristala

U cilju dobijanja prvih informacija o rezultatima sinteza i prirodi nastalih supstanci (soli, jedinjenja), sintetisani uzorci pregledani su uz pomoć binokularne lupe Carl Zeiss Jenna i polarizacionog mikroskopa marke REICHERT, tip Neovar Pol u beloj svetlosti. Korišćeni su objektivni različitih uvećanja, 10 – 40×, zavisno od veličine dobijenih kristala i čestica.

Po završenim sintezama, svi uzorci su posmatrani pod binokularanom lupom, fotografisani, praćene su eventualne promene u slučaju rastvorljivosti ili nepostojanosti na vazduhu, i birani su kristali za dalje analize.

Za posmatranje pod polarizacionim mikroskopom, materijal je nanet na staklenu pločicu (predmetno staklo) i prekriven drugom staklenom pločicom (pokrovno staklo), a između dva stakla naneta je tečnost (npr. ksilol) određenog indeksa prelamanja tako da kristali budu uronjeni u nju. Pregledanjem tako pripremljenog preparata samo sa uključenim polarizatorom mogla se zapaziti forma (oblik), boja i veličina kristala. Pravilna forma (pločice, prizme, iglice...) ukazivala je na zaključak da su sintezom dobijeni monokristalni uzorci. Uključivanjem analizatora i obrtanjem mikroskopskog stočića za 360° posmatrani su efekti pomračenja i pojave interferentnih boja koji ukazuju na anizotropiju sredine kroz koju prolazi svetlost. Ukoliko su obrtanjem stočića kristali ostajali mračni, znači da su kristali teseralni ili je dobijena amorfná supstanca (ako su zrna ili agregati nepravilni, praškasti...). Nasuprot tome, ako se prilikom okretanja stočića za 360° sa uključenim analizatorom kristalna zrna četiri puta potpuno pomračuju, zaključak je da se radi o optički anizotropnim kristalima. Takođe, sa uključenim analizatorom, kada se radi o anizotropnim kristalima, moguće je zapaziti pojavu bližnjenja jer se blizne individue zbog različite orijentacije različito ponašaju prilikom okretanja stočića, tj. ne pomračuju se u istom trenutku.

3.2.2. Prikupljanje difrakcionih podataka i određivanje strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja na monokristalima

Svi sintetisani kristali analizirani su metodom rendgenske difrakcije na monokristalu, a eksperimentalni difrakcioni podaci prikupljeni su na dva difraktometra, na difraktometru Nonius Kappa CCD na Institutu za mineralogiju i kristalografiju Fakulteta za geonauke, geografiju i astronomiju Univerziteta u Beču i difraktometru Oxford Xcalibur Gemini sa detektorom Sapphire3 CCD na Departmanu za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Difrakcioni podaci za kristale ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs, ZnP, Zn₄P₃ i SrCuP prikupljeni su pomoću programa COLLECT (Nonius, 2002) na četverokružnom difraktometru Nonius Kappa CCD (MoK α -zračenje, grafitni monohromator) koristeći kolimator koji ima kapilarnu optiku sa prečnikom od 300 μ m. Prikupljeni su podaci za celu recipročnu sferu koristeći φ - i ω -skan. Parametri jedinične ćelije su utačnjeni koristeći program HKL SCALEPACK (Otwinowski and Minor, 1997), a početna obrada podataka, L_p -korekcija i korekcija za apsorpciju urađene su metodom multiskana pomoću programa DENZO-SMN (Otwinowski and Minor, 1997, Otwinowski *et al.*, 2003).

Podaci za kristale ZnP₂ i Sr₂Cu prikupljeni su na difraktometru Oxford Xcalibur Gemini sa detektorom Sapphire3 CCD (MoK α -radiation, graphite monochromator, ω -skan). Podaci su obrađeni (integraljenje refleksija, skaliranje intenziteta, L_p -korekcija i utačnjavanje parametara jedinične ćelije) pomoću programa CrysAlisPRO (Oxford Diffraction, 2009). Za empirijsku korekciju za apsorpciju metodom multiskana korišćen je program SCALE3 ABSPACK (Oxford Diffraction, 2009).

Metoda multiskana koristi se kad je višak prikupljenih podataka veliki, što je slučaj kad se koriste CCD površinski, tj. ravni detektori. Podaci se obično koriguju pomoću programa SADABS, autora Džordža Šeldrika (George Sheldrick), SORTAV autora Boba Blesinga (Bob Blessing) ili SCALEPACK autora Zbižeka Otwinovskog (Zbyszek Otwinowski) ili neke njihove novije verzije. Ovi programi modeluju apsorpcionu površinu na osnovu razlika u intenzitetima simetrijski ekvivalentnih

refleksija i zbog toga su manje efikasni za triklinične i monoklinične kristale koji nemaju mnogo ekvivalentnih refleksija.

Sve strukture rešene su direktnim metodama korišćenjem programa SIR97 (Altomare *et al.*, 1999) ili neke od novijih verzija istog programa.

3.2.3. Procedura utaćnjavanja metodom najmanjih kvadrata, neuređenost i bližnjenje

Sve opisane kristalne strukture utaćnjene su pomoću programa SHELXL97 (Sheldrick, 1997) koji je deo WinGX programskog paketa (Farrugia, 2012). Utaćnjavanje u rendgenskoj strukturnoj analizi podrazumeva utaćnjavanje parametara pretpostavljenog strukturnog modela i to najčešće metodom najmanjih kvadrata. Za vreme utaćnjavanja porede se promene parametara sa odgovarajućim standardnim devijacijama da bi se videlo da li utaćnjavanje konvergira. Parametri koji se utaćnjavaju u toku određivanja strukture su pozicioni parametri i izotropni ili anizotropni parametri pomeranja atoma, zatim faktor skale, a ponekad faktori zauzeća, ekstinkcije i Flakov (H. D. Flack) parametar (ako je struktura necentrosimetrična) itd. Utaćnjavanje treba završiti kada su promene u vrednostima parametara između dva uzastopna ciklusa utaćnjavanja zanemarljive, tj. kada su svi odnosi pomak/greška $< 0,05, \Delta P/\sigma$.

Za sve atome osim vodonika utaćnjavani su anizotropni parametri pomeranja. Svi vodonici su postavljeni u idealne položaje najčešće pomoću programa HYDROGEN (Nardelli, 1999) i utaćnjavani po modelu jašućeg atoma sa blago ograničenim parametrima pomeranja, tj. $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ i $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{N})$. Rastojanja C–H iz etilendiamina blago su ograničena na 0,97 Å, a N–H rastojanja na 0,89 Å. Katjoni NH_4^+ i molekuli NH_3 utaćnjavani su kao strogo definisane grupe držeći međuatomska rastojanja i uglove fiksiranim.

Posebna pažnja posvećena je neuređenosti u strukturi kristala. Ona podrazumeva bilo kakvo odstupanje od savršene trodimenzionalne periodičnosti. Postoje dva osnovna tipa neuređenosti atoma u strukturi: (1) poziciona neuređenost, kada neki atom (ili neki atomi) zauzima više od jednog položaja i (2) substitucionna neuređenost ili neuređen faktor zauzeća, kada je jedno isto kristalografsko mesto u susednim jediničnim ćelijama

zauzeto atomima različite vrste. Na neuređenost dela strukture mogu da ukažu određeni opšti pokazatelji. Parametri pomeranja nekih atoma mogu biti 2 do 3 puta veći nego kod drugih atoma iste vrste. Takođe, pikovi na diferentnoj mapi mogu biti suviše blizu postojećim atomima. Atomi koji su smešteni suviše blizu elementima simetrije izabrane prostorne grupe formiraju prekratka međuatomska rastojanja. Takva nelogičnost može se objasniti ako se u strukturni model uključi ili neka vrsta neuređenosti ili model blizanca.

Poziciona neuređenost utičnjavana je određivanjem položaja svakog neuređenog atoma (koordinate) i zastupljenosti atoma u svakom položaju (faktori zauzeća). Kod izduženih termalnih elipsoida atom se često može „podeliti” na dva položaja. Kristalografski program sam predlaže odgovarajuće koordinate za položaje tokom utičnjavanja strukture. Zatim se utičnjavaju koordinate i faktori zauzeća položaja neuređenog atoma. Ponekad čitavi delovi strukture pokazuju neuređenost (na primer, postojanje više od jedne orijentacije nekog molekula ili neke grupe atoma). Faktori zauzeća svih atoma u datoj orijentaciji moraju imati ekvivalentne vrednosti, tj. svi atomi u orijentaciji *A* treba da zauzimaju *N* svojih položaja, a u orijentaciji *B* treba očekivati da to bude $1-N$.

Da bi se utičnila supstitucionna neuređenost potrebno je znati koji su atomi smešteni u određeni kristalografski položaj. Utičnjavaju se njihovi faktori zauzeća. Kad strukturni model počne da konvergira onda se utičnjavaju parametri pomeranja, i to prvo izotropni, a kasnije, ako je moguće, anizotropni (često sa blagim ograničenjima). Nekad se moraju primeniti i stroga ograničenja kako bi se dobila kristalohemijski logična međuatomska rastojanja i uglovi.

Obe vrste neuređenosti modelovane su u strukturi kristala SrCuP (poglavlje 4.4). U jedinjenjima ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP sa zeolitskim DFT-tipom strukture javlja se simetrijom diktirana poziciona neuređenost katjona H_2en^{2+} u kanalima, a samo u ZnCoAs i ZnFeAs i supstitucionna neuređenost tetraedarskih katjona iz mreže (poglavlje 4.2).

Posebna procedura utičnjavanja koristi se za bližnjene kristale. Kristal koji se sastoji od dva ili više delova, tj. bliznih individua naziva se blizanac. Zakon bližnjenja definiše operacije simetrije kojom se blizne individue dovode u podudaran položaj. Ako se radi o racematskom bližnjenjenju (racematski blizanac je kristal koji ima

dvodomensku strukturu u kojoj su dva domena bližnjena preko centra simetrije i podjednako zastupljena) kristalografski program SHELXL automatski izračunava Flakov parametar x (frakcioni doprinos invertovane komponente racematskog blizanca) i njegovu standardnu devijaciju. Vrednost x je nula ako je apsolutna struktura tačna, a jedinica, ako se radi o invertovanoj strukturi. Ako je vrednost x približno 0,5 onda je kristal verovatno racematski blizanac, a ako je na primer, $x = 0,25$, radi se o smeši 75 % apsolutne strukture i 25 % invertovane strukture.

Ako bližnjenje nije racematsko, koristi se program TwinRotMat u okviru programskog paketa PLATON (Spek, 2009), koji je deo WinGX (Farrugia, 2012) programskog paketa, za određivanje zakona bližnjenja i matrice koja povezuje blizne individue. Ako je bližnjenje meroedarsko (meroedarsko bližnjenje jeste takvo bližnjenje kod koga se potpuno poklapaju svi čvorovi kristalnih rešetki bliznih individua) u toku utačnjavanja određuje se parametar BASF koji predstavlja doprinos jedne blizne individue.

Strukture ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs određene su iz kristala blizanaca (poglavlje 4.2).

3.2.4. Određivanje vodoničnih veza i valence veze

Do stvaranja vodoničnih veza dolazi u jedinjenjima gde je vodonik vezan sa vrlo elektronegativnim elementima (F ili O), a prikazuju se na sledeći način:



Atom A naziva se donor vodonične veze, a atom B je akceptor vodonične veze. Punom linijom označena je kraća veza (donor-vodonik) koja je kovalentnog karaktera, a tačkastom linijom duže rastojanje (vodonik \cdots akceptor) vodonične veze.

Vodonične veze dele se na intermolekulske (između molekula), intramolekulske (unutar molekula) i razgranate (kod kojih jedan atom vodonika učestvuje u stvaranju više veza). Tipična dužina veze O–H iznosi 0,8 Å, a rastojanje O \cdots H oko 1,9 Å, u slučaju najjače veze (linearne) kada je ugao O–H \cdots O blizak 180°. Tada je rastojanje donor-akceptor (između dva atoma kiseonika) oko 2,73 Å. Kao u strukturi leda kod vrlo kratkih, tj. jakih vodoničnih veza (obično intramolekulskog tipa), rastojanje između dva

atoma kiseonika može iznositi samo 2,3 Å. Maksimalno rastojanje između dva atoma kiseonika, a da se još uvek može govoriti o postojanju vodonične veze, iznosi oko 3,1 Å.

U svim strukturama detaljno je opisana mreža vodoničnih veza (poglavljja 4.2. 4.3. i 4.5), osim SrCuP (poglavljje 4.4) gde ih nema.

Da bi se proverilo oksidaciono stanje pojedinih atoma u strukturi izračunate su sume valenci veza, $\sum v_{ij}$. Suma valenci veza oko nekog atoma jednaka je oksidacionom stanju tog atoma, V :

$$V_j = \sum_i v_{ij} \quad (3.2)$$

Valenca veze obrnuto je proporcionalna dužini veze, i moguće je izračunati valencu veze ukoliko su dužine veza izračunate iz eksperimentalnih difrakcionih podataka. Pored toga što predstavljaju kvantitativnu meru jačine veze, ukazujući na to koje su najznačajnije veze u strukturi, valence veza mogu poslužiti i za otkrivanje grešaka u strukturnom modelu, za određivanje oksidacionog stanja atoma, za određivanje nepotpunog zauzeća nekog položaja, za određivanje vodoničnih veza, itd. Utačnjene kristalne strukture mogu biti proverene poređenjem oksidacionog stanja sa sumama valenci veza. Ukoliko je struktura tačna, slaganje je dobro, međutim kad se vrednosti razlikuju treba proveriti strukturni model.

Pomoću programa VaList (Wills, 2009), izračunate su valence veza po formuli:

$$\sum v_{ij} = \exp\left(\frac{R_o - R}{B}\right) \quad (3.3)$$

gde je $\sum v_{ij}$ - suma valenci veze; R_o - teorijska dužina veze, R - izmerena dužina veze, a B – konstanta, čija je vrednost najčešće 0,37.

U svim strukturama izračunate su i tabelarno prikazane valence veza (poglavljja 4.2. 4.3. 4.4. i 4.5). Posebna pažnja posvećena je mešovitim položajima, tj. onim mestima u strukturi gde jedan kristalografski položaj zauzavaju dva atoma različite veličine, naelektrisanja i zastupljenosti. U tom slučaju radi se o supstitucionoj neuređenosti i suma valenci veza računaju se prema sledećoj formuli (Skowron and Brown, 1990):

$$x \sum v_A + y \sum v_B = xV_A + yV_B \quad (3.4)$$

gde su x i y okupacioni brojevi katjona A i B ($x + y = 1$), $\sum v_A$ i $\sum v_B$ su sume valenci veza katjona A i B , a V_A i V_B oksidacioni brojevi katjona A i B .

3.2.5. Kvalitativna rendgenska analiza polikristalnog materijala

Polikristalni materijali ispitani su na difraktometru za prah PHILIPS PW 1710 pod sledećim uslovima: radni napon, $U = 40$ kV, jačina struje, $I = 30$ mA, rendgensko zračenje sa antikatode bakra, talasna dužina: $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$, grafitni monohromator. Za Zn_4P_3 opseg ispitivanja: $4 - 90^\circ 2\theta$, korak: $0,02^\circ 2\theta$, vremenska konstanta: 0,5 s po koraku (poglavlje 4.3); za SrCuP opseg ispitivanja: $5 - 60^\circ 2\theta$, korak: $0,02^\circ 2\theta$, vremenska konstanta: 2,5 s po koraku (poglavlje 4.4).

Na osnovu dobijenih vrednosti intenziteta I/I_{max} i međupljosnih rastojanja d i upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS standardima, identifikovane su prisutne kristalne faze.

Radi provere faznog sastava sprašenog dela sintetisanih uzoraka, rendgenska analiza polikristalnog materijala urađena je za SrCuP i Zn_4P_3 , a radi poređenja izračunati su i dijagrami praha iz strukturnih podataka dobijenih difrakcijom na monokristalu (poglavlja 4.3. i 4.4).

3.2.6. Morfološka i semikvantitativna hemijska analiza

Za morfološku i hemijsku karakterizaciju korišćena je metoda skenirajuće elektronske mikroskopije opremljene energetske-disperzivnim sistemom, a analize su urađene na instrumentu SEM JEOL JSM-6610 LV povezanom sa Oxford INCA Energy 350 EDX jedinicom.

Da bi se potvrdili rezultati rendgenske strukturne analize, urađena je semikvantitativna analiza ZnCoAs , ZnFeAs , SrCuP (poglavlja 4.2. i 4.4). Za ZnCoAs i ZnFeAs analiza je urađena da bi se potvrdili efekti jonske izmene Zn^{2+} sa jonima Co^{2+} i Fe^{3+} . Zbog veoma male zastupljenosti i sličnosti jonskih radijusa prisustvo Co^{2+} i Fe^{3+} nije bilo moguće nedvosmisleno utvrditi samo na osnovu međuatomskih rastojanja i rendgenske strukturne analize. Za SrCuP bilo je potrebno da se dokaže višak bakra u odnosu na stroncijum na koji su ukazali rezultati rendgenske strukturne analize.

3.2.7. Ramanski spektri

Metoda ramanske spektroskopije korišćena je za proučavanje spektralnih osobina, a za analize su korišćena dva instrumenta: disperzivni Horiba Jobin–Yvon LabRam–HR i Horiba LabRam HR Evolution. Oba sistema opremljena su sa silicijumskim Peltier-cooled CCD detektorom u opsegu talasnih brojeva od 4000 do 100 cm^{-1} (Zn4P3, ZnAs i ZnP) i od 4000 do 80 cm^{-1} (ZnP2) i optičkim mikroskopom Olympus BX41. Ekscitaciona linija He-Ne lasera na 663 nm fokusirana je objektivom uvećanja 100 \times na nasumično orijentisanim monokristalima ZnAs i ZnP. Na nasumično orijentisanim kristalima ZnP2 ekscitaciona linija He-Ne lasera na 632,8 nm fokusirana je objektivom uvećanja 50 \times , dok je na kristalima Zn4P3 ekscitaciona linija Ar lasera na 472,97 nm fokusirana objektivom uvećanja 100 \times . Spektri uzoraka dobijeni su pri vremenu izlaganja od 2 \times 2,5 s (konfokalni režim, Olympus 1800 linija/nm, Si-osnova, 1,5 μm bočna rezolucija, približno 3 μm dubinske rezolucije).

Pošto je ramanska spektroskopija metoda kojom je moguće ispitati funkcionalne grupe, tipove veza i konformacije molekula, korišćena je upravo za ispitivanje konformacija u ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs, ZnP (poglavlje 4.2), ZnP2 i Zn4P3 (poglavlje 4.3). Metoda je poslužila kao potvrda da postoji pozicina neuređenost u strukturama DFT-tipa i da ne postoji neuređenost H_2en^{2+} u ZnP2 i NH_3 i NH_4^+ u Zn4P3.

Uzorci ZnCoAs i ZnFeAs pokazuju jake efekte luminescencije, pa njihovi ramanski spektri nisu snimljeni, već je za njihovu analizu korišćena FTIR spektroskopija.

3.2.8. FTIR spektri

Furijeovi transformacioni infracrveni apsorpcioni spektri ZnCoAs i ZnFeAs (poglavlje 4.2.2) snimljeni su korišćenjem Bruker Tensor 27 FTIR spektrofotometra, opremljenog sa Globalovim izvorom svetlosti za srednji deo infracrvenog regiona i KBr razdelnikom za snop, vezanim za Hyperion 2000 FTIR mikroskop sa MCT detektorom širokog opsega koji je hlađen tečnim azotom. Prikupljeno je ukupno 128 skanova između 4000 i 370 cm^{-1} korišćenjem uzoraka pripremljenih kao KBr mikropastile.

3.2.9. Veza supergrupa-subgrupa i Bernighauzenovo stablo

Da bi se objasnila povezanost supergrupa-subgrupa mikroporoznih DFT-struktura (ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs, ZnP), iz hipotetičke tetragonalne strukture aristotipa izvedeni su pojedinačni idealizovani modeli.

Za određenu grupu sličnih struktura, ona struktura koja kristališe u prostornoje grupi najviše simetrije naziva se aristotip. Grupa koja nastaje uklanjanjem nekih elemenata simetrije naziva se subgrupa. Ukoliko u tom međukoraku ne postoji još neka prostorna grupa, onda se ta subgrupa naziva maksimalna subgrupa. Indeks sniženja simetrije predstavlja broj umanjenih operacija simetrija.

Povezanost struktura prikazuje se Bernighauzenovim (Bärnighausen) stablom (Bärnighausen, 1980). Sve prostorne grupe opisane su pomoću veza između podgrupa tj. subgrupa (t -subgrupe od nemačkog *translationengleiche*, ili k -subgrupe od nemačkog *klassengleiche*) uključujući indeks subgrupe, koji predstavlja faktor sniženja simetrije:

1. t -subgrupe, u ovom slučaju jedinična ćelija je nepromenjena, ali uklanjanje elemenata simetrije pomera strukturu u nižu kristalnu klasu. Transformacija se opisuje kao t -transformacija sa indeksom 2 ili 3, što se obeležava sa $t2$ ili $t3$.
2. k -subgrupe, kristalna klasa i kristalni sistem su nepromenjeni, ali je promenjena Bravaisova rešetka kao posledica gubitka centra ili je jedinična ćelija udvostručena ili utrostručena. U ovom slučaju to se obeležava kao $k2$ ili $k3$.
3. Izomorfne subgrupe su vrsta k -grupa, kod kojih je prostorna grupa nepromenjena. Kao rezultat povećanja parametara rešetke, elementi simetrije su proređeni, tj. u većoj ćeliji javlja se isti broj istih elemenata simetrije istog rasporeda.

Važno je napomenuti da nije jednostavno zaključiti da su dve strukture simetrijski povezane samo zato što između njih postoji odnos grupa-subgrupa. Potrebno je objasniti postupak kojim se položaji atoma strukture niže simetrije mogu izvesti iz strukture više simetrije.

Povezanost grupa-subgrupa prikazuje se konstruisanim stablom, gde je prostorna grupa aristotipa na samom vrhu, a svaki modul predstavlja jedan stepen redukcije do

maksimalne subgrupe (ako između prostorne grupe i njene subgrupe ne postoji grupa, onda se ovakva subgrupa naziva maksimalnom subgrupom te prostorne grupe). Za dve strukture međusobno povezane, postave se njihovi simboli prostornih grupa jedan ispod drugog i pokaže se opadanje simetrije strelicom na dole. Na sredini strelice upisuje se maksimalna subgrupa koristeći skraćenice t , k i i . Indeks redukcije simetrije (2, 3) dodaje se iza oznake za vrstu subgrupe. Ukoliko se orijentacija ili veličina jedinične ćelije promenila upisuju se i novi jedinični vektori izraženi kao vektorske sume jediničnih vektora ćelije više simetrije.

Ako se koordinate atoma dve povezane kristalne strukture razlikuju zbog različitih orijentacija jediničnih ćelija, sličnosti struktura se teže uočavaju i mogu biti nejasne. Stoga je preporučljivo izbegavati transformacije ćelije ukoliko je to moguće. Ukoliko je neophodno, mnogo je bolje umesto transformacije ćelije iskoristiti mogućnosti koje pruža Herman-Mogenova (Hermann-Mauguin) ili „internacionalna” notacija za označavanje elemenata i operacija simetrije i izabrati nestandardnu orijentaciju prostorne grupe, tj. prostorne grupe koje ne odgovaraju standardnim orijentacijama datim u Internacionalnim tabelama za kristalografiju (poglavlja 3.1.4 i 3.1.6 u ITC Vol. A1).

Pomeranja ishodišta često stvaraju probleme i čine povezanost struktura nejasnim. Međutim, veoma često nemoguće je izbeći pomeranje ishodišta. Nema svrhe odstupati od standardnih orijentacija i ishodišta definisanih u Internacionalnim tabelama za kristalografiju (ITC), jer će u suprotnom za nedvosmislen opis biti neophodno mnogo više dodatnih informacija.

Koordinate koje određuju pomeranje ishodišta upisuju se na strelici grupa-subgrupa i odnose se na osni sistem prostorne grupe više simetrije, dok se odgovarajuće promene koordinata atoma odnose na koordinatni sistem subgrupe i zato su uvek različite (detalji su dati u poglavlju 3.1.3 u ITC Vol. A1). Takođe, treba obratiti pažnju na to da su u različitim delovima Internacionalnih tabela za kristalografiju, II i III ITC Vol. A1, pomeranja ishodišta data na različite načine. U II delu odnose se na prostornu grupu više simetrije, dok su u III delu data samo kao deo transformacija koordinata, tj. u koordinatnim sistemima subgrupa.

Za neke prostorne grupe ITC daju dva moguća izbora ishodišta: ishodište 1 bira se u tački najviše simetrije, a ishodište 2 u centru. Ako je na Bernighauzenovom stablu

prikazano nekoliko odnosa grupa-subgrupa, preporučljivo je zadržati vertikalna rastojanja između simbola prostornih grupa kako bi se sve subgrupe, koje su na istom hijerarhijskom rastojanju od supergrupe, nalazile na istom nivou.

Odnosi grupa-supergrupa nemaju veliki značaj ako nisu dati uobičajeni kristalografski podaci za svaku strukturu. Samo navođenje prostorne grupe je nedovoljno. Mnogo važnije su koordinate atoma. Takođe, veoma važno je predstaviti sve strukture tako da njihov odnos bude jasan. Posebno značajno jeste da svi atomi iz asimetrične jedinice budu jasno određeni tako da njihovi pozicioni parametri mogu lako da se uporede. Nažalost, za gotovo sve prostorne grupe postoji nekoliko različitih ekvivalentnih setova koordinata koje opisuju jednu strukturu, stoga je često neophodno transformisati koordinate da bi se postiglo neophodno slaganje.

Ukoliko prostor to dozvoljava, korisno je navesti i simetriju položaja i koordinate atoma pored prostorne grupe u Bernighauzenovom stablu. Ukoliko nema dovoljno mesta, te informacije moraju da se navedu u posebnoj tabeli.

3.2.10. Sličnosti struktura i stepen distorzije jedinične ćelije

Za analizu distorzije koja se javlja u DFT-strukturama i poređenja dva strukturna modela, idealizovanog (izveden iz aristotipa) i stvarnog (dobijenog iz eksperimentalnih podataka), korišćen je program COMPSTRU koji se nalazi na Bilbao kristalografskom serveru (Bilbao Crystallographic Server, <http://www.cryst.ehu.es>). Ovaj program poredi dva strukturna modela koja kristališu u istoj prostornoj grupi i čiji atomi zauzimaju iste položaje (slika 11). Razlika između dva modela određena je stepenom distorzije rešetke S i merom sličnosti Δ (Bergerhoff *et al.*, 1999), a obe vrednosti iznose nula u slučaju potpunog slaganja. Stepem distorzije rešetke izračunava se po formuli:

$$S = \frac{1}{3} \sqrt{\sum_{i=1}^3 \eta_i^2} \quad (3.5)$$

gde su η_i svojstvene vrednosti (nem. „Eigenwert“) Lagranžeovog tenzora konačne deformacije (Capillas *et al.*, 2007). Mera sličnosti definisana je formulom:

$$\Delta = \left[2^{\frac{1}{2}} \Delta(c) + 1 \right] \Delta(d) - 1 \quad (3.6)$$

gde je $\Delta(c)$ suma srednjih razlika koordinata atoma u strukturama 1 i 2 koje se poredi, a $\Delta(d)$ je veza između njihovih osnih odnosa.

Pored toga izračunati su maksimalno rastojanje, d_{\max} i prosečno rastojanje, d_{av} . Maksimalno rastojanje, d_{\max} , pokazuje pomeranje između položaja sparenih atoma (slika 12). Prosečno rastojanje, d_{av} , definisano je kao srednja vrednost rastojanja između položaja dva atoma u jediničnim ćelijama strukture 1 i strukture 2 i izračunava se po sledećoj formuli:

$$d_{\text{av}} = \frac{1}{n} \sum_i m_i u_i \quad (3.7)$$

gde je i oznaka zauzetog Vikofovog položaja, m_i je multiplicitet položaja u primitivnoj jediničnoj ćeliji, u_i je pomeranje između položaja sparenih atoma, a n je broj atoma u primitivnoj jediničnoj ćeliji (Orobengoa *et al.*, 2009).

Na slikama 11 i 12 prikazani su primeri ulaznih i izlaznih fajlova programa COMPSTRU.

Comparison of crystal structures of the same symmetry

Structure Data
[in CIF format]

Browse...

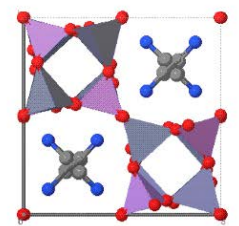
HINT: [The option for a given filename is preferential]

```

86
10.6795 10.6795 9.0528 90 90 90
9
# [atom type] [number] [WP] [x] [y] [z]
Zn 12 8g 0.1068 0.8716 0.3349
As 11 8g 0.1129 0.5914 0.1988
O 11 8g 0.0571 0.7367 0.2027
O 2 8g 0.1641 0.5480 0.0321
O 3 8g -0.0002 0.4955 0.2576
O 12 8g 0.2246 0.5706 0.3246
N 1 8g -0.1249 0.6266 0.4932
C 2 8g -0.2154 0.7150 0.4348
C 1 8g -0.2230 0.7114 0.5571

```

F4 2/a
a=10.6795 Å
b=10.6795 Å
c=9.0528 Å
α=90.0°
β=90.0°
γ=90.0°



Structure Data
[in CIF format]

Browse...

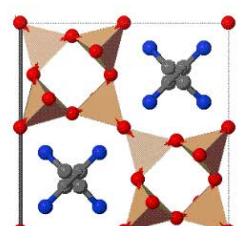
HINT: [The option for a given filename is preferential]

```

86
10.0056 10.0056 9.0230 90 90 90
9
# [atom type] [number] [WP] [x] [y] [z]
Si 11 8g 0.1126 0.8875 0.3260
Si 12 8g 0.1126 0.6126 0.1740
O 12 8g 0.0643 0.7500 0.2500
O 2 8g 0.1371 0.6371 0.0000
O 3 8g 0.0000 0.5000 0.1976
O 11 8g 0.2500 0.5643 0.2500
N 1 8g 0.8800 0.6200 0.5000
C 12 8g 0.7850 0.7150 0.4375
C 11 8g 0.7850 0.7150 0.5625

```

F4 2/a
a=10.0056 Å
b=10.0056 Å
c=9.0230 Å
α=90.0°
β=90.0°
γ=90.0°



Slika 11. Primer ulaznih fajlova programa COMPSTRU.

Comparison of crystal structures of the same symmetry $P4_2/n$ (No. 86) [origin choice 2]

Structure #1

```

86
10.6795 10.6795 9.0528 90 90 90
9
Zn 12 8g 0.108500 0.571800 0.334900
As 11 8g 0.112900 0.591400 0.198800
O 11 8g 0.057100 0.738700 0.202700
O 2 8g 0.164100 0.545000 0.032100
O 3 8g 0.999800 0.495500 0.257600
O 12 8g 0.224600 0.570600 0.324600
N 1 8g 0.875100 0.626600 0.493200
C 2 8g 0.784600 0.715000 0.434800
C 1 8g 0.777000 0.711400 0.557100

```

Visualize this structure CIF File Cartesian Coordinates

Structure #2

```

86
10.0056 10.0056 9.0230 90 90 90
9
Si 11 8g 0.112800 0.612800 0.174000
Si 12 8g 0.112800 0.612800 0.174000
O 12 8g 0.084300 0.750000 0.250000
O 2 8g 0.137100 0.637100 0.000000
O 3 8g 0.000000 0.500000 0.197800
O 11 8g 0.250000 0.564300 0.250000
N 1 8g 0.880000 0.620000 0.500000
C 12 8g 0.785000 0.715000 0.457800
C 11 8g 0.785000 0.715000 0.662600

```

Visualize this structure CIF File Cartesian Coordinates

Description of Structure #2 in the most similar configuration to Structure #1

```

086
10.005600 10.005600 9.023000 90.000000 90.000000 90.000000
9
Si 11 8g 0.112500 0.587400 0.326000
Si 12 8g 0.112800 0.612800 0.174000
O 12 8g 0.250000 0.564300 0.250000
O 2 8g 0.137100 0.637100 0.000000
O 3 8g 0.000000 0.500000 0.197800
O 11 8g 0.064300 0.780000 0.250000
N 1 8g 0.880000 0.620000 0.500000
C 12 8g 0.785000 0.715000 0.562500
C 11 8g 0.785000 0.715000 0.437500

```

Visualize this structure CIF File Cartesian Coordinates

Transformation matrix (P, p): -b, -a, -c ; 1/2, 1/2, 0

Matrix form:

$$(P, p) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 & 1/2 \\ -1 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

Atom pairings and distances

Atom Mappings					
WP	Atom	Coordinates in S ₁	Atom	Coordinates in S ₂	
8g	(x,y,z)	C2	(0.784600,0.715000,0.434800)	C11	(0.785000,0.715000,0.437500)
8g	(x,y,z)	C1	(0.777000,0.711400,0.557100)	C12	(0.785000,0.715000,0.562500)
8g	(x,y,z)	N1	(0.875100,0.626600,0.493200)	N1	(0.880000,0.620000,0.500000)
8g	(x,y,z)	O2	(0.164100,0.548000,0.032100)	O2	(0.137100,0.637100,0.000000)
8g	(x,y,z)	O3	(0.999800,0.495500,0.257600)	O3	(0.000000,0.500000,0.197600)
8g	(x,y,z)	As11	(0.112900,0.591400,0.198800)	Si12	(0.112600,0.612600,0.174000)
8g	(x,y,z)	O12	(0.224600,0.570600,0.324600)	O12	(0.250000,0.564300,0.250000)
8g	(x,y,z)	Zn12	(0.106800,0.871600,0.334900)	Si11	(0.112500,0.887400,0.326000)
8g	(x,y,z)	O11	(0.057100,0.736700,0.202700)	O11	(0.064300,0.750000,0.250000)

WP	Atom Structure1	Atom Structure2	Atomic Displacements				
			u _x	u _y	u _z	u	
8g	(x,y,z)	C2	C11	0.0004	0.0000	0.0027	0.0248
8g	(x,y,z)	C1	C12	0.0080	0.0036	0.0054	0.1057
8g	(x,y,z)	N1	N1	0.0049	-0.0066	0.0068	0.1072
8g	(x,y,z)	O2	O2	-0.0270	0.0891	-0.0321	1.0359
8g	(x,y,z)	O3	O3	0.0002	0.0045	-0.0600	0.5453
8g	(x,y,z)	As11	Si12	-0.0003	0.0212	-0.0248	0.3189
8g	(x,y,z)	O12	O12	0.0254	-0.0063	-0.0746	0.7309
8g	(x,y,z)	Zn12	Si11	0.0057	0.0158	-0.0089	0.1966
8g	(x,y,z)	O11	O11	0.0072	0.0133	0.0473	0.4576

Evaluation of the structure similarity

S	d _{max} (Å)	d _{av} (Å)	Δ
0.0328	1.0359	0.3914	0.124

Slika 12. Primer izlaznog fajla programa COMPSTRU.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Rezultati hidrotermalne sinteze monokristala

U toku izrade ove disertacije urađeno je 225 sinteza i sintetisani su monokristali 25 jedinjenja. Određeno je 8 struktura. To su strukture jedinjenja novog hemijskog sastava, a neke od njih predstavljaju novi strukturni tip. Još 17 sinteza dalo je monokristale, ali dobijena su jedinjenja sa već rešenim i poznatim strukturama koja zbog toga nisu opisivana (tabela 4). Za sve sinteze korišćene su hemikalije date u tabeli 3.

Osam sintetisanih jedinjenja opisanih u ovoj disertaciji dato je u tabeli 5.

Tabela 3. Spisak hemikalija korišćenih za hidrotermalne sinteze.

redni broj	hemikalija	proizvođač
1	$5\text{ZnO}\cdot 2\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Alfa Products, >99 %
2	$3\text{As}_2\text{O}_5\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck, 99 %
3	$\text{Co}(\text{OH})_2$	Aldrich, 95 %
4	Fe_2O_3	Merck, 99 %
5	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Loba Chemie, >99 %
6	$\text{Sr}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Merck, >97 %
7	$\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck, >99 %
8	etilendiamin	Alfa Aesar, 99 %

Tabela 4. Sintetisana jedinjenja sa poznatim strukturama.

redni broj	formula jedinjenja	uslovi sinteze	zapreminski odnos/masa
1	$(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 10, pH _{posle} = 10	1:1 V _{en} = 0,1 ml
2	$(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 9, pH _{posle} = 6	1:1 V _{en} = 0,1 ml
3	$(\text{H}_2\text{en})(\text{AsO}_3\text{OH})$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 12, pH _{posle} = s.p.	1:1 V _{en} = 1 ml
4	$\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 12, pH _{posle} = s.p.	1:1 V _{en} = 1 ml
5	As_2O_3	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 12, pH _{posle} = s.p.	1:1 V _{en} = 1 ml
6	$\text{Zn}_2(\text{As}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 3, pH _{posle} = 3	1:1 V _{en} = 0,1 ml
7	As_2O_3	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 2, pH _{posle} = s.p.	1:1 V _{en} = 0,1 ml
8	$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 11, pH _{posle} = 12	1:1 V _{en} = 0,25 ml
9	$\text{Co}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 10, pH _{posle} = 12	1:1 V _{en} = 0,1 ml
10	$(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 12, pH _{posle} = 12	1:1 V _{en} = 1 ml
11	$(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 12, pH _{posle} = 12	1:2 V _{en} = 1 ml
12	$(\text{NH}_4)\text{Co}(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 10, pH _{posle} = 12	1:1 V _{en} = 0,1 ml
13	$(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=160 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 12, pH _{posle} = 11	1:3 V _{en} = 1 ml
14	$\text{SrCo}_2(\text{HAsO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{OH})_2 + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=150 °C, hladeno 96 h	1:1:1
15	$\text{Co}(\text{HAsO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{OH})_2 + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=150 °C, hladeno 96 h	1:1:1
16	As_2O_3	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=170 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 6, pH _{posle} = s.p.	0,1514 g:0,2097 g:0,1524 g V _{en} = 0,1 ml
17	As_2O_3	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$ 72 h t=170 °C, hladeno 96 h, pH _{pre} = 11, pH _{posle} = s.p.	0,1534 g:0,2116 g:0,1508 g V _{en} = 2,5 ml

*s.p. suva proba po završetku sinteze

Tabela 5. Osam jedinjenja kojima je određena struktura u ovom radu.

br.	formula jedinjenja	smeša reaktanata
1	$(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnAsO}_4]_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$
2	$(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$
3	$(\text{H}_2\text{en})_{0,9}(\text{en})_{0,1}[\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$
4	$(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$
5	$(\text{H}_2\text{en})_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$	$5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{en} + \text{H}_2\text{O}$
6	$(\text{NH}_4)[(\text{NH}_3)\text{Zn}\{(\text{PO}_4)\text{Zn}\}_3]$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Sr}_{2,88}\text{Cu}_{3,12}(\text{PO}_4)_4$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$	$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

4.2. Strukture sa DFT-topologijom: $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnAsO}_4]_2$, $(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$, $(\text{H}_2\text{en})_{0,9}(\text{en})_{0,1}[\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$ i $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$

4.2.1. Uvod

Fleksibilnost 3D mreže uzrok je raznovrsnosti struktura DFT-tipa kako u hemijskom sastavu tako i u simetriji (tabela 6). Jedna od interesantnih karakteristika ove grupe jedinjenja jeste da neki članovi, i pored toga što imaju isti hemijski sastav, mogu imati simetriju nekoliko različitih prostornih grupa. Baur i Fišer (Baur and Fischer, 2002) objavili su simetrijsku povezanost šest ranije poznatih jedinjenja sa DFT-tipom strukture (jedinjenja 4, 5, 9, 11, 17 i 18 u tabeli 6). U novije vreme proširen je opseg sastava i simetrija prostornih grupa ovih mikroporoznih materijala. Podaci o parametrima ćelije, hemijske formule, literaturni i neki dodatni podaci za sva do sada poznata jedinjenja sa DFT-tipom strukture dati su u tabeli 6. Prostorna grupa najviše simetrije, u kojoj može da se opiše 3D mreža DFT-tipa strukture jeste $P4_2/mmc$ (br. 131) (Baerlocher *et al.*, 2007). Takva struktura naziva se aristotip. Kristalne strukture svih do sad poznatih jedinjenja DFT-tipa imaju nižu simetriju od aristotipa (prostorna grupa $P4_2/mmc$, $a \approx 7,4$ i $c \approx 9,1$ Å, sa jednim jedinstvenim T atomom u tetraedarskom okruženju), imaju veće jedinične ćelije i sadrže dva ili više vrsta tetraedarskih atoma. Sva do sad dobijena jedinjenja kristališu kao tetragonalni, rombični ili monoklinični hetotipovi (strukture niže simetrije povezane sa aristotipom). Kristalne strukture $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$ (Jones *et al.*, 1994) i $(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{PO}_4]_2$ (Ke *et al.*, 2002) opisane su u tetragonalnoj prostornoj grupi $P4_2bc$ (br. 106). Pored toga, još sedam struktura kristališe tetragonalno, prostorna grupa $P4_2/n$ (br. 86): $(\text{H}_2\text{en})[\text{AlSiO}_4]_2$ (Dong *et al.*, 2008), $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$ (Pan and Yang, 2007), $(\text{H}_{1,4}\text{en})[\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{PO}_4]_2$ (Bu *et al.*, 1998a), $(\text{H}_2\text{en})[\text{GaGeO}_4]_2$ (Bu *et al.*, 1998b), $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnAsO}_4]_2$ (Bu *et al.*, 1998a), $(\text{H}_{1,8}\text{en})[\text{Al}_{0,90}\text{Ge}_{0,73}\text{Si}_{0,37}\text{O}_4]_2$ (Ren *et al.*, 2009) i $(\text{H}_{1,88}\text{en})[\text{Al}_{0,94}\text{Ge}_{0,43}\text{Si}_{0,63}\text{O}_4]_2$ (Ren *et al.*, 2009). Kristalne strukture $(\text{H}_2\text{en})[\text{MgPO}_4]_2$ (Kongshaug *et al.*, 2000b) i $(\text{H}_2\text{en})[\text{CoPO}_4]_2$ (Chen, *et al.*, 1994) kristališu u istoj monokliničnoj prostornoj grupi, samo su opisane u različitoj orijentaciji: $(\text{H}_2\text{en})[\text{MgPO}_4]_2$ u standardnoj $C2/c$, a $(\text{H}_2\text{en})[\text{CoPO}_4]_2$ u nestandardnoj $I2/b$ (br. 15). Kristalnu strukturu

(H₂en)[Fe_{0,4}Zn_{0,6}PO₄]₂ opisali su Žao i koautori (Zhao *et al.*, 2005) u prostornoj grupi *P4₂/ncm* (br. 138), ali parametri atoma objavljeni u Kembričkoj bazi strukturnih podataka (Cambridge Structural Database) odgovaraju rombičnoj simetriji, prostorna grupa *Pccn* (br. 56). Nedavno su Liu i koautori (Liu *et al.*, 2008) objavili podatke za polikristalni uzorak (H₂en)[ZnPO₄]₂, i utvrdili da je izostrukturan sa (H₂en)[ZnPO₄]₂ koji su objavili Džouns i saradnici (Jones *et al.*, 1994). Za sintezu, oni su koristili nestabilni rastvarač, a etilendiamin je dobijen kao jedan od proizvoda razlaganje tog rastvarača. Na ovaj način identifikovane su četiri različite prostorne grupe za poznata jedinjenja sa DFT-topologijom: dve tetragonalne *P4₂bc* i *P4₂/n*, jedna rombična *Pccn*, i jedna monoklinična *C2/c(1)(b)* ili *I2/b(3)(c)* (tabela 6).

Opšta formula jedinjenja DFT-tipa može biti napisana kao (H₂en)[*TT'*O₄] gde su *T* i *T'* različiti katjoni, a negativno naelektrisanje mreže izbalansirano je dvostruko protonovanim etilendiaminom (Ren *et al.*, 2009).

U ovom poglavlju opisana su četiri nova jedinjenja sa zeolitskim DFT-tipom strukture. Strukturna analiza (H₂en)[ZnAsO₄]₂ (ZnAs), (H₂en)[Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄]₂ (ZnCoAs), (H₂en)_{0,9}(en)_{0,1}[Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄]₂ (ZnFeAs) i (H₂en)[ZnPO₄]₂ (ZnP) pokazala je da, iako su DFT 3D mreže ova četiri jedinjenja veoma slične i izgrađene od uglavnom pravilnih ili blago deformisanih tetraedara, ona kristališu u različitim prostornim grupama. Jedinjenja ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs kristališu u tetragonalnoj prostornoj grupi *P4₂/n* i pokazuju bližnjenje. Zato je bilo posebno interesantno analizirati simetrijske povezanosti među svim poznatim kristalnim strukturama DFT-tipa u zavisnosti od hemijskog sastava i distorzije strukture.

Karakteristika ZnCoAs i ZnFeAs jeste novi hemijski sastav kobaltnoplavih i crvenkastomrkih kristala, gde je mešoviti tetraedarski položaj zauzet sa Zn/Co i Zn/Fe u odnosu Zn:*T* = 0,91:0,09, gde je *T* = Co ili Fe.

Posebna pažnja posvećena je vodoničnim vezama. Analiza vodoničnih veza u ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP pokazala je da su geometrije H₂en²⁺-katjona uglavnom nenarušene. Vodonične veze i sume valenci veza pokazuju da svi atomi kiseonika 3D mreže učestvuju kao akceptori vodoničnih veza.

Konstruisano je opadajuće Bernighauzenovo stablo počevši od aristotipa pa do hetotipova najniže simetrije, monoklinične *C2/c*. Pokazano je razdvajanje položaja

atoma kiseonika i tetraedarskih katjona usled snižavanja simetrije prostorne grupe od aristotipa sve do različitih izvedenih struktura hetotipova.

Idealne forme DFT-tipa struktura izvedene od aristotipa upoređene su sa stvarnim strukturama. Parametar, S , koji određuje stepen distorzije rešetke i parametar, Δ , koji je mera sličnosti struktura, korišćeni su kao mera razlike između dva modela.

Tabela 6. Hemijske formule, skraćenice, kristalografski podaci i gustina mreže jedinjenja sa DFT-mrežom.

	skraćenica; formula; broj <i>T</i> -katjona, <i>Z</i>	tetraedarski atomi	prostorna grupa i podaci o jediničnoj ćeliji (Å/°)	gustina <i>T</i> -atoma (<i>T</i> /1000Å ³) ⁱ	literatura
1	idealizovana DFT 3D mreža; SiO ₂ <i>T</i> = 8, <i>Z</i> = 8	[Si–Si–O]	<i>P4₂/mmc</i> (br.131) <i>a</i> = 7,075 <i>c</i> = 9,023 <i>V</i> = 451,65	17,71	Baerlocher <i>et al.</i> , 2007
2	ZCP-DFT ; (H ₂ en)[Co _{0,3} Zn _{0,7} PO ₄] ₂ <i>T</i> = 32, <i>Z</i> = 8	[Zn–Co–P–O]	<i>P4₂bc</i> (br.106) <i>a</i> = 14,7236(6) <i>c</i> = 8,9544(5) <i>V</i> = 1941,17(16)	16,48	Ke <i>et al.</i> , 2002
3	DAF-3 ; (H ₂ en)[ZnPO ₄] ₂ <i>T</i> = 32, <i>Z</i> = 8	[Zn–P–O]	<i>P4₂bc</i> (br.106) <i>a</i> = 14,7017* <i>c</i> = 8,9417 <i>V</i> = 1932,66	16,56	Jones <i>et al.</i> , 1994
4	UCSB-3GaGe ; (H ₂ en)[GaGeO ₄] ₂ <i>T</i> = 32, <i>Z</i> = 8	[Ga–Ge–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 15,0254(2) <i>c</i> = 8,9822(2) <i>V</i> = 2027,85(6)	15,78	Bu <i>et al.</i> , 1998b
5	UCSB-3ZnAs, UCSB-3 ; (H ₂ en)[ZnAsO ₄] ₂ <i>T</i> = 16, <i>Z</i> = 4	[Zn–As–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 10,7598(1) <i>c</i> = 9,1015(1) <i>V</i> = 1053,71(2)	15,18	Bu <i>et al.</i> , 1998a
6	(H ₂ en) _{0,9} (en) _{0,1} [Fe _{0,1} Zn _{0,9} AsO ₄] ₂ <i>T</i> = 16, <i>Z</i> = 4	[Zn–Fe–As–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 10,6819(15) <i>c</i> = 9,0590(18) <i>V</i> = 1033,7(3)	15,48	ZnFeAs -ovaj rad
7	(H ₂ en)[Co _{0,1} Zn _{0,9} AsO ₄] ₂ <i>T</i> = 16, <i>Z</i> = 4	[Zn–Co–As–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 10,6845(15) <i>c</i> = 9,0492(18) <i>V</i> = 1033,0(3)	15,49	ZnCoAs -ovaj rad
8	(H ₂ en)[ZnAsO ₄] ₂ <i>T</i> = 16, <i>Z</i> = 4	[Zn–As–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 10,6795(15) <i>c</i> = 9,0528(18) <i>V</i> = 1032,5(3)	15,50	ZnAs -ovaj rad
9	UCSB-3GaGe ; (H ₂ en)[GaGeO ₄] ₂ <i>T</i> = 16, <i>Z</i> = 4	[Ga–Ge–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 10,6245(1) <i>c</i> = 8,9822(2) <i>V</i> = 1013,91(3)	15,78	Bu <i>et al.</i> , 1998b
10	SU-57-I ; (H _{1,8} en)[Al _{0,90} Ge _{0,73} Si _{0,37} O ₄] ₂ <i>T</i> = 16, <i>Z</i> = 4	[Al–Ge–Si–O]	<i>P4₂/n</i> (br. 86) <i>a</i> = 10,4678(5) <i>c</i> = 8,9227(6) <i>V</i> = 977,70(9)	16,36	Ren <i>et al.</i> , 2009

Tabela 6. nastavak

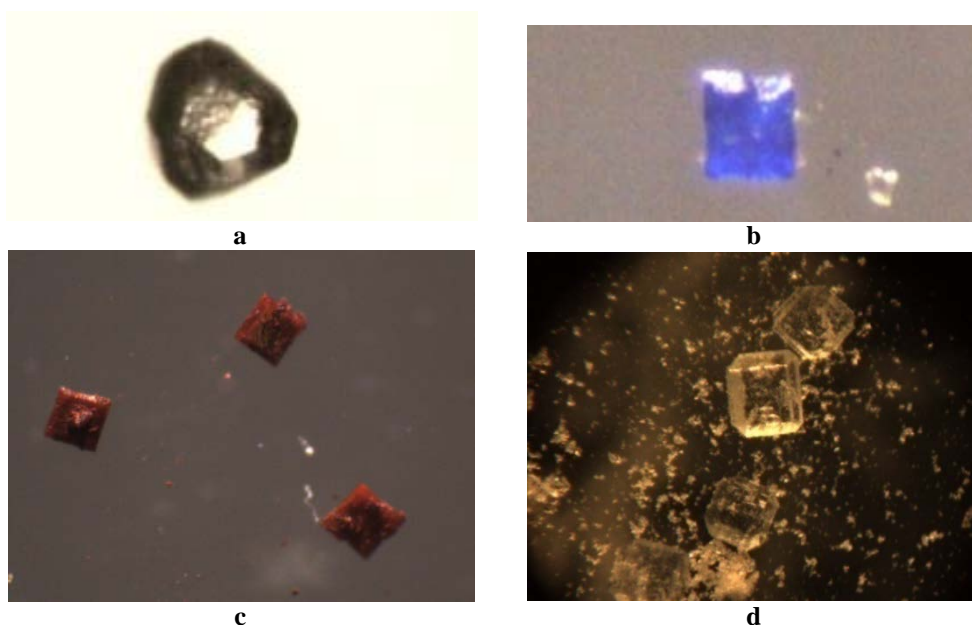
	skraćena; formula; broj T-katjona, Z	tetraedarski atomi	prostorna grupa i podaci o jedinичnoj ćeliji (Å/°)	gustina T-atoma (T/1000Å ³) [†]	literatura
11	ACP-3; (H _{1,4} en)[Al _{0,3} Co _{0,7} PO ₄] ₂ T = 16, Z = 4	[Co–Al–P–O]	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> (br. 86) a = 10,4236(1) c = 8,9487(1) V = 972,29(2)	16,46	Bu <i>et al.</i> , 1998a
12	SU-57-II; (H _{1,88} en)[Al _{0,94} Ge _{0,43} Si _{0,63} O ₄] ₂ T = 16, Z = 4	[Al–Si–Ge–O]	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> (br. 86) a = 10,4464(6) c = 8,9083(8) V = 972,14(12)	16,46	Ren <i>et al.</i> , 2009
13	(H ₂ en)[ZnPO ₄] ₂ T = 16, Z = 4	[Zn–P–O]	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> (br. 86) a = 10,3940(8) c = 8,9094(10) V = 962,53(15)	16,62	Pan and Yang, 2007
14	AS-1; (H ₂ en)[AlSiO ₄] ₂ T = 16, Z = 4	[Al–Si–O]	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> (br. 86) a = 10,3022(1) c = 8,8785(1) V = 942,33(2)	16,98	Dong <i>et al.</i> , 2008
15	(H ₂ en)[Fe _{0,4} Zn _{0,6} PO ₄] ₂ T = 16, Z = 4	[Zn–Fe–P–O]	<i>Pccn</i> (br. 56) a = b = 10,429(3) c = 8,990(3) V = 977,8(5)	16,36	Zhao <i>et al.</i> , 2005
16	(H ₂ en)[ZnPO ₄] ₂ T = 32, Z = 8	[Zn–P–O]	<i>Pcca</i> (br. 54) a = 14,7266(3) b = 8,9439(2) c = 14,6966(3) V = 1935,7(6)	16,53	ZnP -ovaj rad
17	UiO-20; (H ₂ en)[MgPO ₄] ₂ T = 64, Z = 16	[Mg–P–O]	<i>C</i> 2/ <i>c</i> (1)(b) (br. 15) a = 20,9098(8) b = 17,8855(7) c = 14,7913(6) β = 134,842(2) V = 3922,3(3)	16,32	Kongshaug <i>et al.</i> , 2000b
18	DAF-2; (H ₂ en)[CoPO ₄] ₂ T = 64, Z = 16	[Co–P–O]	<i>I</i> 2/ <i>b</i> (3)(c) (br. 15) a = 14,719(6) b = 14,734(5) c = 17,891(6) γ = 90,02(2) V = 3880,02*	16,49	Chen, <i>et al.</i> , 1994

*Koordinate ili standardne devijacije nisu date.

[†] Gustina tetraedarskog atoma definiše se kao broj T- atoma u 1000 Å³.

4.2.2. Rezultati i diskusija

Izgled sintetisanih kristala dat je na slici 13. Kristali ZnAs su bezbojni, providni u obliku deformisanog oktaedra (slika 13.a). U probi su zastupljeni oko 10 %, a pojavljuju se zajedno sa providnim igličastim kristalima $\text{Zn}_2(\text{As}_2\text{O}_7) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Wu *et al.*, 1996). Kristali ZnCoAs su prizmatični, kobaltnoplavi, providni (slika 13.b) i zastupljeni oko 20 %. Ostatak je crni prah. Kristali ZnFeAs su prizmatični, crvenkastomrki, providni (slika 13.c) i zastupljeni oko 30 %. Ostatak je crvenkastomrki prah. Kristali ZnP su prizmatični, bezbojni, providni (slika 13.d) i zastupljeni oko 50 %. Javljaju se zajedno sa belim prahom.



Slika 13. Fotografije uzoraka posmatranih pod binokularnom lupom: a) ZnAs, b) ZnCoAs, c) ZnFeAs, d) ZnP.

Difrakcioni podaci za odabrane kristale prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.2.2. Sve četiri strukture rešene su direktnim metodama i utaćnjenje metodom najmanjih kvadrata kako je opisano u poglavljima 3.2.2. i 3.2.3.

Kristalne strukture ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs rešene su i utaćnjene u tetragonalnoj prostornoj grupi $P4_2/n$ iz bližnjih monokristala, sa gotovo jednakim zapreminskim odnosima dve blizne individue (utaćnjeni BASF parametri (poglavlje 3.2.3) iznose 0,5175(8) za ZnAs, 0,443(1) za ZnCoAs i 0,608(1) za ZnFeAs). Osa

bližnjena drugog reda nalazi se duž kristalografskog pravca [100], a zakon bližnjena definisan je matricom $1\ 0\ 0 / 0\ \bar{1}\ 0 / 0\ 0\ \bar{1}$ za sve tri strukture.

Tetraedarski položaji, u ZnCoAs i ZnFeAs utičnjavani su sa strogim ograničenjima kao mešoviti položaji, Zn₁₂/Co₁₂ i Zn₁₂/Fe₁₂. Primenjene su identične frakcione koordinate i parametri pomeranja atoma za oba atoma u mešovitom položaju. U obe strukture, ZnCoAs i ZnFeAs, dobijene su jednake vrednosti zauzeća položaja, 0,91(1) za Zn₁₂ i 0,09(1) za Co₁₂ odnosno Fe₁₂.

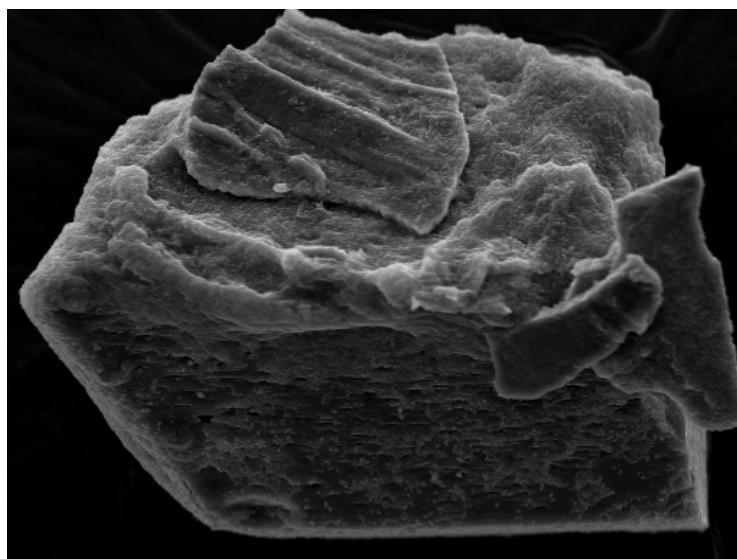
Iako je hemijski sastav kristala ZnP isti kao jedinjenja H₂(C₂H₈N₂)(ZnPO₄)₂ objavljenog u prostornoj grupi *P4₂bc* (Jones *et al.*, 1994) i kasnije u prostornoj grupi *P4₂/n* (Pan and Yang, 2007), bilo je nemoguće utičniti strukturu ZnP u ovim prostornim grupama. Pokušaji da se struktura utični u drugim prostornim grupama koje imaju jedinjenja sa DFT-topologijom uvek su rezultovali lošijim *R*-vrednostima i nerealnim međuatomskim rastojanjima. U skladu su sistematskim gašenjima i rezultatima utičnjavanja, rombična prostorna grupa *Pcca* određena je kao najpogodnija.

Svim atomima osim vodonika utičnjavani su anizotropni parametri pomeranja, a vodonici su tretirani na način opisan u poglavlju 3.2.3. U ovim strukturama katjoni H₂eⁿ²⁺ imaju pozicionu neuređenost kao posledicu zahteva simetrije prostorne grupe (poglavlje 3.2.3). Zbog toga su položaji atoma ugljenika i vodonika utičnjavani sa faktorom zauzeća fiksiranim na 0,5.

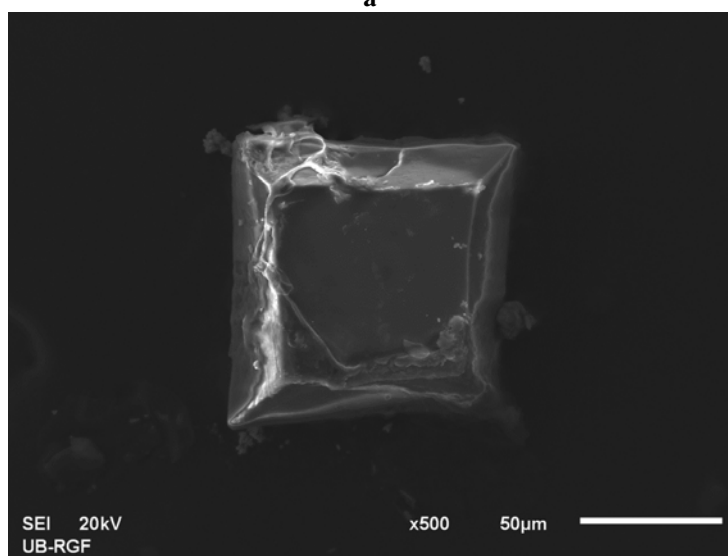
Izabrani kristalografski i eksperimentalni podaci dati su u tabeli 7, utičnjene koordinate u tabelama 8, 9, 10 i 11, a anizotropni parametri pomeranja atoma u tabelama 12, 13, 14 i 15. Odabrana rastojanja i uglovi dati su u tabelama 16, 17, 18 i 19, a geometrija vodoničnih veza u tabelama 20, 21, 22 i 23. Rezultati izračunavanja valenci veza dati su u tabelama 24, 25, 26 i 27.

Semikvantitativna hemijska analiza uzoraka ZnCoAs i ZnFeAs, (poglavlje 3.2.6) potvrdila je prisustvo Zn i Co u ZnCoAs, kao i prisustvo Zn i Fe u ZnFeAs. Kristali ZnFeAs (0,05–0,20 mm) na mikrofotografijama izgledaju nehomogeni (hemijska analiza je pokazala zonarnost sastava) (slika 14.a), dok su kristali ZnCoAs (0,02–0,10 mm) uglavnom homogeni (slika 14.b). Gvoždem dopirani kristali ZnFeAs pokazivali su nehomogenost čak i nakon odstranjivanja površinskih slojeva. Osim toga, kristali pokazuju znake raspadanja pod uticajem elektronskog snopa, formirajući kapljice tečne faze što smanjuje tačnost merenja. Uprkos razlikama u hemijskom sastavu različitih

zona, odnos As:(Zn+Fe) se održava blizu 1 (u rasponu od 1,1 do 0,9), dok je odnos As:(Zn+Co) nešto malo veći od 1 (u rasponu od 1,1 do 1,3).



a



b

Slika 14. SEM mikrofotografije: a) ZnFeAs, b) ZnCoAs.

Tabela 7. Kristalografski podaci za ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP.

	ZnAs	ZnCoAs	ZnFeAs	ZnP
prostorna grupa	$P4_2/n$	$P4_2/n$	$P4_2/n$	$Pcca$
λ (Å)	0,71069	0,71069	0,71069	0,71069
μ (mm ⁻¹)	11,04	10,91	10,86	5,32
a (Å)	10,6795(15)	10,6845(15)	10,6819(15)	14,7266(3)
b (Å)				8,9439(2)
c (Å)	9,0528(18)	9,0492(18)	9,0590(18)	14,6966(3)
V (Å ³)	1032,5(3)	1033,0(3)	1033,7(3)	1935,7(6)
R_{int}	0,032	0,099	0,056	0,040
R_1	0,016	0,033	0,027	0,025
wR_2	0,039	0,054	0,055	0,071
S	1,19	1,05	1,08	1,11
Z	4	4	4	8
ρ_c (g cm ⁻³)	3,028	3,019	3,014	2,627
broj izmerenih refleksija	14172	13949	14656	19417
broj nezavisnih refleksija	1798	1802	1800	2615
broj refleksija sa $I > 2\sigma(I)$	1783	1466	1630	2234
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0,47	0,89	0,78	0,65
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-0,33	-0,66	-0,60	-0,71

Tabela 8. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnAs.

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Zn12	0,10681(2)	0,87165(2)	0,33498(2)	0,01446(6)
As11	0,11293(2)	0,59146(2)	0,19884(2)	0,01287(6)
O11	0,0572(4)	0,7367(2)	0,2027(3)	0,0555(9)
O12	0,22466(19)	0,5707(3)	0,3246(2)	0,0443(7)
O2	0,1642(2)	0,5480(2)	0,03217(18)	0,0264(4)
O3	-0,0003(3)	0,4956(3)	0,2577(2)	0,0463(7)
N1	-0,12490(19)	0,6266(2)	0,4933(2)	0,0213(4)
C1 ¹	-0,2230(5)	0,7114(5)	0,5571(5)	0,0198(9)
C2 ¹	-0,2155(5)	0,7151(5)	0,4349(5)	0,0212(10)
H1 ¹	-0,0883	0,5834	0,5655	0,03
H2 ¹	-0,0676	0,6723	0,4465	0,03
H3 ¹	-0,1605	0,5739	0,4299	0,03

Tabela 8. nastavak

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
H4 [†]	-0,0898	0,5846	0,4190	0,03
H5 [†]	-0,1634	0,5733	0,5534	0,03
H6 [†]	-0,0661	0,6681	0,5426	0,03
H11 [†]	-0,1848	0,7688	0,6278	0,024
H12 [†]	-0,2854	0,6623	0,6098	0,024
H21 [†]	-0,2794	0,6701	0,3791	0,024
H22 [†]	-0,1743	0,7724	0,3671	0,024

[†] Atomi u opštem položaju sa faktorom zauzeća 0,5

Tabela 9. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnCoAs.

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Zn _{0,9} Co _{0,1}	0,10703(4)	0,87187(4)	0,33512(4)	0,01887(15)
As11	0,11281(4)	0,59176(4)	0,19889(4)	0,01761(12)
O11	0,0574(5)	0,7362(3)	0,2023(4)	0,0576(12)
O12	0,2241(3)	0,5717(4)	0,3253(4)	0,0488(10)
O2	0,1646(3)	0,5479(3)	0,0322(3)	0,0305(8)
O3	0,0000(4)	0,4956(4)	0,2570(4)	0,0470(10)
N1	-0,1244(3)	0,6267(3)	0,4932(4)	0,0250(7)
C1 [†]	-0,2233(8)	0,7131(9)	0,5569(12)	0,024(2)
C2 [†]	-0,2150(9)	0,7159(8)	0,4334(11)	0,026(2)
H1 [†]	-0,0889	0,5835	0,5661	0,037
H2 [†]	-0,0672	0,6718	0,4467	0,037
H3 [†]	-0,1606	0,5739	0,4301	0,037
H4 [†]	-0,0891	0,5845	0,4194	0,037
H5 [†]	-0,1633	0,5735	0,5534	0,037
H6 [†]	-0,0657	0,6678	0,5433	0,037
H11 [†]	-0,2857	0,6643	0,6103	0,029
H12 [†]	-0,1851	0,7708	0,6264	0,029
H21 [†]	-0,2780	0,6714	0,3768	0,032
H22 [†]	-0,1729	0,7739	0,3678	0,032
Zauzeće (Zn)	0,913(14)			
Zauzeće (Co)	0,087(14)			

[†] Atomi u opštem položaju sa faktorom zauzeća 0,5

Tabela 10. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnFeAs.

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Zn _{0,9} Fe _{0,1}	0,10697(3)	0,87180(4)	0,33497(3)	0,01850(11)
As11	0,11281(3)	0,59158(3)	0,19897(3)	0,01691(9)
O11	0,0574(4)	0,7362(3)	0,2033(3)	0,0593(11)
O12	0,2246(3)	0,5718(4)	0,3250(3)	0,0475(9)
O2	0,1640(3)	0,5480(3)	0,0322(3)	0,0308(6)
O3	0,0005(3)	0,4951(3)	0,2576(3)	0,0482(9)
N1	-0,1249(3)	0,6265(3)	0,4941(3)	0,0258(6)
C1 [†]	-0,2232(6)	0,7116(7)	0,5580(7)	0,0218(14)
C2 [†]	-0,2157(7)	0,7160(7)	0,4358(8)	0,0251(15)
H1 [†]	-0,0874	0,5846	0,5661	0,039
H2 [†]	-0,0684	0,6718	0,4449	0,039
H3 [†]	-0,1611	0,5729	0,4319	0,039
H4 [†]	-0,0878	0,5846	0,4198	0,039
H5 [†]	-0,1632	0,5728	0,5527	0,039
H6 [†]	-0,0659	0,6675	0,5445	0,039
H11 [†]	-0,2852	0,664	0,6117	0,026
H12 [†]	-0,1845	0,7706	0,6272	0,026
H21 [†]	-0,2782	0,6723	0,3757	0,03
H22 [†]	-0,173	0,7751	0,3678	0,03
Zauzeće (Zn)	0,909(10)			
Zauzeće (Fe)	0,091(10)			

[†] Atomi u opštem položaju sa faktorom zauzeća 0,5

Tabela 11. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnP.

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Zn11	0,13146(2)	0,34264(3)	-0,25779(2)	0,01292(10)
Zn12	-0,01042(2)	0,15691(3)	0,11828(2)	0,01484(10)
P13	0,14636(4)	0,29800(7)	0,23889(4)	0,01001(13)
P14	0,01141(4)	0,20093(7)	-0,10234(4)	0,01062(13)
O11	0,10380(18)	0,2854(3)	0,33217(15)	0,0387(6)
O12	0,10590(14)	0,1822(2)	0,17380(15)	0,0258(5)
O13	-0,07834(13)	0,2079(2)	-0,15337(14)	0,0247(4)
O14	0,07950(15)	0,3175(2)	-0,13849(14)	0,0251(5)
O21	0,13491(13)	0,5460(2)	-0,30171(13)	0,0205(4)
O22	-0,05383(12)	-0,04614(19)	0,10795(13)	0,0175(4)
O31	0,24692(13)	0,2572(3)	0,24723(17)	0,0325(6)

Tabela 11. nastavak

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O32	-0,00597(12)	0,2459(2)	-0,00279(13)	0,0183(4)
N1	0,12286(15)	0,5114(2)	0,00588(15)	0,0174(4)
N21	0,25	0	0,6239(2)	0,0190(6)
N22	0,25	0	0,3680(2)	0,0285(8)
C1	0,21714(17)	0,5656(3)	0,0006(2)	0,0185(5)
C21 [†]	0,2505(4)	0,0596(6)	0,5303(4)	0,0192(10)
C22 [†]	0,2550(3)	-0,0676(6)	0,4622(4)	0,0166(9)
H11	0,085	0,589	0,0059	0,026
H12	0,1154	0,4591	0,0568	0,026
H13	0,1111	0,4534	-0,0419	0,026
H211 [†]	0,2473	0,0754	0,6633	0,028
H212 [†]	0,3005	-0,0523	0,6335	0,028
H213 [†]	0,2019	-0,059	0,6313	0,028
H221 [†]	0,2525	-0,0724	0,3266	0,043
H222 [†]	0,2965	0,0622	0,3601	0,043
H223 [†]	0,1981	0,05	0,362	0,043
H14	0,2298	0,63	0,0522	0,022
H15	0,2252	0,6237	-0,0545	0,022
H214 [†]	0,3025	0,1248	0,5221	0,023
H215 [†]	0,196	0,1179	0,5199	0,023
H224 [†]	0,3112	-0,1227	0,4695	0,02
H225 [†]	0,2047	-0,1359	0,4716	0,02

[†] Atomi u opštem položaju sa faktorom zauzeća 0,5

Tabela 12. Anizotropni parametri pomeranja atoma (Å²) za ZnAs.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn12	0,01349(12)	0,01498(12)	0,01489(10)	0,00236(10)	0,00108(8)	0,00036(8)
As11	0,01152(10)	0,01308(10)	0,01401(8)	-0,00213(8)	-0,00031(7)	-0,00216(7)
O11	0,105(3)	0,0229(11)	0,0385(12)	0,0266(13)	-0,0257(15)	-0,0186(10)
O12	0,0164(9)	0,093(2)	0,0238(10)	-0,0149(10)	-0,0072(7)	0,0246(12)
O2	0,0319(10)	0,0343(11)	0,0131(7)	0,0168(8)	0,0058(7)	0,0058(7)
O3	0,0455(15)	0,0721(18)	0,0211(8)	-0,0488(13)	0,0034(10)	-0,0059(12)
N1	0,0227(9)	0,0207(9)	0,0205(8)	0,0015(8)	0,0031(8)	0,0004(7)
C1	0,018(2)	0,026(2)	0,015(2)	0,0072(16)	0,0001(16)	-0,0001(18)
C2	0,024(2)	0,025(2)	0,014(2)	0,0036(18)	-0,0016(17)	-0,0006(17)

Tabela 13. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnCoAs.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn _{0,9} Co _{0,1}	0,0181(2)	0,0194(2)	0,0193(2)	0,00050(17)	0,00133(16)	0,00278(19)
As11	0,0181(2)	0,0194(2)	0,0193(2)	0,00050(17)	0,00133(16)	0,00278(19)
O11	0,103(3)	0,0286(18)	0,041(2)	-0,0166(16)	-0,021(2)	0,0286(19)
O12	0,0225(16)	0,094(3)	0,0295(19)	0,0276(19)	-0,0062(13)	-0,0118(17)
O2	0,0342(18)	0,0400(18)	0,0175(16)	0,0048(13)	0,0052(12)	0,0154(13)
O3	0,047(2)	0,068(3)	0,0266(15)	-0,0026(18)	0,0047(16)	-0,0425(18)
N1	0,0262(17)	0,0252(16)	0,0237(15)	0,0023(13)	0,0015(15)	0,0006(14)
C1	0,019(5)	0,032(5)	0,022(6)	-0,001(4)	-0,001(3)	0,003(3)
C2	0,027(5)	0,030(5)	0,023(6)	0,001(4)	-0,007(4)	0,004(3)

Tabela 14. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnFeAs.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn _{0,9} Fe _{0,1}	0,01745(19)	0,01907(19)	0,01897(17)	0,00052(14)	0,00100(13)	0,00261(14)
As11	0,01556(16)	0,01698(16)	0,01820(14)	-0,00219(11)	-0,00037(11)	-0,00227(12)
O11	0,111(3)	0,0262(15)	0,0406(17)	-0,0195(13)	-0,0249(19)	0,0294(17)
O12	0,0241(14)	0,091(3)	0,0275(14)	0,0214(16)	-0,0078(11)	-0,0151(15)
O2	0,0351(15)	0,0384(15)	0,0191(12)	0,0036(10)	0,0050(10)	0,0167(11)
O3	0,048(2)	0,071(2)	0,0261(12)	-0,0065(16)	0,0048(14)	-0,0449(17)
N1	0,0256(14)	0,0254(13)	0,0263(12)	0,0008(11)	0,0037(12)	0,0025(11)
C1	0,017(3)	0,031(4)	0,017(3)	0,001(3)	0,001(2)	0,007(2)
C2	0,026(4)	0,024(4)	0,025(4)	-0,001(3)	-0,001(3)	0,002(2)

Tabela 15. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnP.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn11	0,01207(15)	0,01316(16)	0,01352(16)	0,00004(10)	0,00089(10)	-0,00042(10)
Zn12	0,01748(16)	0,01380(16)	0,01322(16)	-0,00055(10)	-0,00052(11)	-0,00029(10)
P13	0,0087(3)	0,0102(3)	0,0111(3)	-0,0004(2)	0,0001(2)	-0,0014(2)
P14	0,0134(3)	0,0090(3)	0,0095(3)	0,0013(2)	0,0013(2)	0,0003(2)
O11	0,0612(15)	0,0296(12)	0,0253(11)	-0,0051(9)	0,0269(11)	-0,0225(11)
O12	0,0276(10)	0,0170(10)	0,0329(12)	-0,0099(8)	-0,0162(9)	0,0033(8)
O13	0,0258(10)	0,0231(10)	0,0254(10)	0,0043(8)	-0,0113(9)	0,0059(8)
O14	0,0397(12)	0,0173(10)	0,0184(9)	-0,0045(7)	0,0157(9)	-0,0123(8)
O21	0,0295(10)	0,0115(8)	0,0207(10)	-0,0010(7)	-0,0039(8)	-0,0036(7)

Tabela 15. nastavak

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O22	0,0136(8)	0,0111(8)	0,0279(10)	-0,0017(7)	-0,0012(7)	0,0011(6)
O31	0,0073(8)	0,0205(10)	0,0696(18)	0,0098(10)	-0,0037(9)	-0,0022(7)
O32	0,0260(9)	0,0188(9)	0,0101(8)	0,0019(7)	0,0052(7)	0,0019(7)
N1	0,0148(10)	0,0163(10)	0,0212(11)	-0,0018(9)	-0,0010(8)	0,0011(8)
N21	0,0242(16)	0,0166(15)	0,0161(15)	0	0	-0,0046(12)
N22	0,038(2)	0,033(2)	0,0155(16)	0	0	-0,0014(16)
C1	0,0161(11)	0,0109(11)	0,0286(14)	0,0014(10)	0,0002(10)	-0,0009(9)
C21	0,026(3)	0,016(2)	0,016(3)	0,0031(19)	0,002(2)	0,001(2)
C22	0,015(2)	0,014(2)	0,021(3)	0,000(2)	-0,001(2)	-0,0016(17)

Tabela 16. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u strukturi ZnAs.

Zn12–O12 ⁱ	1,905(2)	O12 ⁱ –Zn12–O2 ⁱⁱ	114,64(9)
Zn12–O2 ⁱⁱ	1,9306(17)	O12 ⁱ –Zn12–O3 ⁱⁱⁱ	106,44(16)
Zn12–O3 ⁱⁱⁱ	1,9414(17)	O2 ⁱⁱ –Zn12–O3 ⁱⁱⁱ	110,86(10)
Zn12–O11	1,947(2)	O12 ⁱ –Zn12–O11	117,80(14)
$\langle \text{Zn12–O} \rangle^{\dagger}$	1,9310(47)	O2 ⁱⁱ –Zn12–O11	109,48(11)
As11–O11	1,662(2)	O3 ⁱⁱⁱ –Zn12–O11	95,88(11)
As11–O12	1,6643(19)	O11–As11–O12	111,52(16)
As11–O2	1,6707(17)	O11–As11–O2	113,30(11)
As11–O3	1,6717(17)	O12–As11–O2	110,24(11)
$\langle \text{As11–O} \rangle^{\dagger a}$	1,6672(12)	O11–As11–O3	107,8(2)
N1–C2	1,452(6)	O12–As11–O3	102,65(12)
N1–C1	1,501(6)	O2–As11–O3	110,77(11)
C1–C2 ^{vi}	1,507(6)	N1–C2–C1 ^{vi}	111,2(3)
		N1–C1–C2 ^{vi}	109,6(3)
torzioni ugao		N1–C1–C2 ^{vi} –N1 ^{vi}	-176,7

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $y-1/2, -x+1, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x+1, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x+1/2, z-1/2$; (v) $y-1, -x+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x-1/2, -y+3/2, z$.

$$^{\dagger} \text{ Izračunato kao } \sigma_d = \sqrt{\sum_m (d_m - \bar{d})^2 / m(m-1)}$$

Tabela 17. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u strukturi ZnCoAs.

*T12–O12 ⁱ	1,904(3)	O12 ⁱ –T12–O2 ⁱⁱ	114,63(13)
T12–O2 ⁱⁱ	1,932(3)	O12 ⁱ –T12–O3 ⁱⁱⁱ	107,0(2)
T12–O3 ⁱⁱⁱ	1,942(3)	O2 ⁱⁱ –T12–O3 ⁱⁱⁱ	110,73(15)
T12–O11	1,956(3)	O12 ⁱ –T12–O11	117,55(19)

Tabela 17. nastavak

<T12-O> [†]	1,9335(55)	O2 ⁱⁱ - T 12-O11	109,23(15)
As11-O11	1,653(3)	O3 ⁱⁱⁱ - T 12-O11	96,06(16)
As11-O12	1,664(3)	O11-As11-O12	111,3(2)
As11-O3	1,669(2)	O11-As11-O3	108,1(3)
As11-O2	1,673(3)	O12-As11-O3	102,73(18)
<As11-O> ^{†a}	1,6648(22)	O11-As11-O2	113,35(16)
N1-C2	1,462(9)	O12-As11-O2	110,30(17)
N1-C1	1,517(10)	O3-As11-O2	110,54(17)
C1-C2 ^{vi}	1,503(10)	N1-C2-C1 ^{vi}	110,1(6)
		N1-C1-C2 ^{vi}	109,3(3)
torzioni ugao		N1-C1-C2 ^{vi} -N1 ^{vi}	-176,6

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $y-1/2, -x+1, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x+1, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x+1/2, z-1/2$; (v) $y-1, -x+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x-1/2, -y+3/2, z$.

$$^{\dagger} \text{ Izračunato kao } \sigma_d = \sqrt{\sum_m (d_m - \bar{d})^2 / m(m-1)}$$

$$*T12 = \text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}$$

Tabela 18. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u strukturi ZnFeAs.

**T12-O12 ⁱ	1,900(3)	O12 ⁱ - T 12-O2 ⁱⁱ	114,56(12)
T12-O2 ⁱⁱ	1,933(2)	O12 ⁱ - T 12-O3 ⁱⁱⁱ	106,65(19)
T12-O3 ⁱⁱⁱ	1,945(2)	O2 ⁱⁱ - T 12-O3 ⁱⁱⁱ	110,83(13)
T12-O11	1,950(3)	O12 ⁱ - T 12-O11	117,64(17)
<T12-O> [†]	1	O2 ⁱⁱ - T 12-O11	109,27(14)
As11-O11	1,655(3)	O3 ⁱⁱⁱ - T 12-O11	96,25(14)
As11-O12	1,665(3)	O11-As11-O12	111,03(19)
As11-O3	1,668(2)	O11-As11-O3	108,2(2)
As11-O2	1,673(2)	O12-As11-O3	102,66(15)
<As11-O> ^{†a}	1	O11-As11-O2	113,48(14)
N1-C2	1,461(8)	O12-As11-O2	110,44(14)
N1-C1	1,505(7)	O3-As11-O2	110,52(15)
C1-C2 ^{vi}	1,499(8)	N1-C2-C1 ^{vi}	111,1(6)
		N1-C1-C2 ^{vi}	109,1(6)
torzioni ugao		N1-C1-C2 ^{vi} -N1 ^{vi}	-176,5

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $y-1/2, -x+1, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x+1, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x+1/2, z-1/2$; (v) $y-1, -x+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x-1/2, -y+3/2, z$.

$$^{\dagger} \text{ Izračunato kao } \sigma_d = \sqrt{\sum_m (d_m - \bar{d})^2 / m(m-1)}$$

$$**T12 = \text{Zn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}$$

Tabela 19. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u strukturi ZnP.

Zn11–O14	1,9261(19)	O14–Zn11–O21	115,13(8)
Zn11–O21	1,9309(18)	O14–Zn11–O13 ⁱ	112,31(9)
Zn11–O13 ⁱ	1,9416(19)	O21–Zn11–O13 ⁱ	111,76(8)
Zn11–O31 ⁱⁱ	1,949(2)	O14–Zn11–O31 ⁱⁱ	106,56(10)
<Zn11–O> ^{1a}	1,9369(26)	O21–Zn11–O31 ⁱⁱ	110,97(9)
Zn12–O12	1,9109(19)	O13 ⁱ –Zn11–O31 ⁱⁱ	98,76(10)
Zn12–O22	1,9313(18)	O12–Zn12–O22	116,22(8)
Zn12–O11 ⁱⁱⁱ	1,934(2)	O12–Zn12–O11 ⁱⁱⁱ	113,96(10)
Zn12–O32	1,951(2)	O22–Zn12–O11 ⁱⁱⁱ	110,67(10)
<Zn12–O> ^{1a}	1,9318(41)	O12–Zn12–O32	108,12(9)
P13–O11	1,512(2)	O22–Zn12–O32	108,86(9)
P13–O21 ^{iv}	1,5265(19)	O11 ⁱⁱⁱ –Zn12–O32	97,17(9)
P13–O31	1,530(2)	O11–P13–O21 ^{iv}	112,13(13)
P13–O12	1,530(2)	O11–P13–O31	108,11(15)
<P13–O> ¹	1,5246(21)	O21 ^{iv} –P13–O31	110,87(12)
P14–O13	1,521(2)	O11–P13–O12	110,79(13)
P14–O22 ^v	1,5211(18)	O21 ^{iv} –P13–O12	109,33(11)
P14–O32	1,539(2)	O31–P13–O12	105,40(12)
P14–O14	1,541(2)	O13–P14–O22 ^v	111,55(11)
<P14–O> ¹	1,5305(27)	O13–P14–O32	108,28(11)
N1–C1	1,473(3)	O22 ^v –P14–O32	110,97(11)
N21–C21	1,475(6)	O13–P14–O14	111,58(12)
N22–C22	1,512(6)	O22 ^v –P14–O14	109,27(11)
C1–C1 ^{viii}	1,521(5)	O32–P14–O14	105,01(11)
C21–C22	1,516(8)	N1–C1–C1 ^{viii}	110,3(3)
		N21–C21–C22	110,1(4)
		N22–C22–C21	107,6(4)
torzioni ugao		N1–C1–C1 ^{viii} –N1 ^{viii}	–173,6
torzioni ugao		N21–C21–C22–N22	176,9

Simetrijski kodovi: (i) $-x, y, -z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y, z-1/2$; (iii) $-x, y, -z+1/2$; (iv) $x, -y+1, z+1/2$;
(v) $-x, -y, -z$; (vi) $x, -y+1, z-1/2$; (vii) $-x+1/2, y, z+1/2$; (viii) $-x+1/2, -y+1, z$.

$$^1 \text{ Izračunato kao } \sigma_d = \sqrt{\sum_m (d_m - \bar{d})^2 / m(m-1)}$$

Tabela 20. Vodonične veze u strukturi ZnAs.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H1...O3 ^{vii}	0,89	2,041	2,928(2)	173,16
N1-H2...O2 ⁱⁱ	0,89	2,275	2,920(2)	129,23
N1-H3...O11 ^v	0,89	2,146	3,030(2)	173,09
N1-H4...O3	0,89	1,988	2,877(2)	176,08
N1-H5...O12 ^{vii}	0,89	2,003	2,880(2)	168,80
N1-H6...O2 ⁱⁱ	0,89	2,169	2,920(2)	141,86

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $y-1/2, -x+1, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x+1, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x+1/2, z-1/2$; (v) $y-1, -x+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x-1/2, -y+3/2, z$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$.

Tabela 21. Vodonične veze u strukturi ZnCoAs.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H1...O3 ^{vii}	0,89	2,044	2,930(3)	173,18
N1-H2...O2 ⁱⁱ	0,89	2,273	2,914(3)	129,09
N1-H3...O11 ^v	0,89	2,150	3,036(4)	173,27
N1-H4...O3	0,89	1,992	2,880(3)	176,36
N1-H5...O12 ^{vii}	0,89	2,008	2,885(4)	168,15
N1-H6...O2 ⁱⁱ	0,89	2,165	2,914	141,28

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $y-1/2, -x+1, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x+1, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x+1/2, z-1/2$; (v) $y-1, -x+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x-1/2, -y+3/2, z$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$.

Tabela 22. Vodonične veze u strukturi ZnFeAs.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H1...O3 ^{vii}	0,89	2,042	2,929(3)	174,47
N1-H2...O2 ⁱⁱ	0,89	2,286	2,915(3)	127,81
N1-H3...O11 ^v	0,89	2,148	3,036(3)	174,67
N1-H4...O3	0,89	1,988	2,881(3)	177,68
N1-H5...O12 ^{vii}	0,89	2,006	2,884(3)	168,86
N1-H6...O2 ⁱⁱ	0,89	2,170	2,915(3)	140,48

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1/2, -y+3/2, z$; (ii) $y-1/2, -x+1, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x+1, -z+1/2$; (iv) $-y+1, x+1/2, z-1/2$; (v) $y-1, -x+1/2, -z+1/2$; (vi) $-x-1/2, -y+3/2, z$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$.

Tabela 23. Vodonične veze u strukturi ZnP.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
N1-H11...O32 ^{ix}	0,89	1,879	2,769(2)	178,61
N1-H12...O21 ^{iv}	0,89	2,098	2,880(2)	146,00
N1-H13...O14	0,89	1,926	2,814(2)	175,24
N21-H211...O31 ^{vii}	0,89	2,043	2,929(2)	173,93
N21-H212...O13 ^x	0,89	2,281	3,168(2)	174,04
N21-H213...O12 ^{xi}	0,89	1,898	2,775(2)	167,83
N22-H221...O31 ^{xii}	0,89	2,023	2,906(2)	171,70
N22-H222...O22 ^x	0,89	2,259	2,939(2)	133,10
N22-H223...O22 ⁱⁱⁱ	0,89	2,334	2,939(2)	125,32
N22-H223...O11	0,89	2,560	3,381(2)	153,64

Simetrijski kodovi: (i) $-x, y, -z-1/2$; (ii) $-x+1/2, y, z-1/2$; (iii) $-x, y, -z+1/2$; (iv) $x, -y+1, z+1/2$; (v) $-x, -y, -z$; (vi) $x, -y+1, z-1/2$; (vii) $-x+1/2, y, z+1/2$; (viii) $-x+1/2, -y+1, z$; (ix) $-x, -y+1, -z$; (x) $x+1/2, -y, -z+1/2$; (xi) $x, -y, z+1/2$; (xii) $-x+1/2, -y, z$.

Tabela 24. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnAs.

atom	veza	v_{ij}	Σv_{ij}
As11	As11-O11	1,33	5,24
	As11-O12	1,32	
	As11-O2	1,30	
	As11-O3	1,29	
Zn12	Zn12-O12	0,58	2,17
	Zn12-O2	0,54	
	Zn12-O3	0,53	
	Zn12-O11	0,52	
O11	O11-Zn12	0,52	1,85
	O11-As11	1,33	
O12	O12-Zn12	0,58	1,90
	O12-As11	1,32	
O2	O2-Zn12	0,54	1,84
	O2-As11	1,30	
O3	O3-Zn12	0,53	1,82
	O3-As11	1,29	

Tabela 25. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnCoAs.

atom	veza	v_{ij}	Σv_{ij}	
As11	As11–O11	1,36	5,27	
	As11–O12	1,32		
	As11–O3	1,30		
	As11–O2	1,29		
Zn12	Zn12–O12	0,58	2,15	2,15*
	Zn12–O2	0,54		
	Zn12–O3	0,53		
	Zn12–O11	0,50		
Co12	Co12–O12	0,56	2,08	
	Co12–O2	0,52		
	Co12–O3	0,51		
	Co12–O11	0,49		
O11	O11–As11	1,36	1,87	
	O11–Zn12	0,50		
O12	O12–Zn12	0,58	1,90	
	O12–As11	1,32		
O2	O2–Zn12	0,54	1,83	
	O2–As11	1,29		
O3	O3–Zn12	0,53	1,83	
	O3–As11	1,30		

*izračunato po formuli 3.4

Tabela 26. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnFeAs.

atom	veza	v_{ij}	Σv_{ij}	
As11	As11–O11	1,35	5,27	
	As11–O12	1,32		
	As11–O3	1,31		
	As11–O2	1,29		
Zn12	Zn12–O12	0,59	2,16	2,20*
	Zn12–O2	0,54		
	Zn12–O3	0,52		
	Zn12–O11	0,51		
Fe12	Fe12–O12	0,68	2,51	
	Fe12–O2	0,62		
	Fe12–O3	0,60		
	Fe12–O11	0,60		

Tabela 26. nastavak

atom	veza	ν_{ij}	$\Sigma \nu_{ij}$
O11	O11-As11	1,35	1,87
	O11-Zn12	0,51	
O12	O12-Zn12	0,59	1,91
	O12-As11	1,32	
O2	O2-Zn12	0,54	1,83
	O2-As11	1,29	
O3	O3-Zn12	0,52	1,83
	O3-As11	1,31	

*izračunato po formuli 3.4

Tabela 27. Sume valenci veza ($\Sigma \nu_{ij}$) u strukturi ZnP.

atom	veza	ν_{ij}	$\Sigma \nu_{ij}$
Zn11	Zn11-O14	0,55	2,13
	Zn11-O21	0,54	
	Zn11-O13	0,53	
	Zn11-O31	0,52	
Zn12	Zn12-O12	0,57	2,16
	Zn12-O22	0,54	
	Zn12-O11	0,54	
	Zn12-O32	0,51	
P13	P13-O11	1,33	5,14
	P13-O21	1,28	
	P13-O31	1,26	
	P13-O12	1,26	
P14	P14-O13	1,30	5,05
	P14-O22	1,30	
	P14-O32	1,23	
	P14-O14	1,23	
O11	O11-Zn12	0,54	1,86
	O11-P13	1,33	
O12	O12-Zn12	0,57	1,84
	O12-P13	1,26	
O13	O13-Zn11	0,53	1,82
	O13-P14	1,30	

Tabela 27. nastavak

atom	veza	ν_{ij}	$\Sigma \nu_{ij}$
O14	O14–Zn11	0,55	1,78
	O14–P14	1,23	
O21	O21–Zn11	0,54	1,82
	O21–P13	1,28	
O22	O22–Zn12	0,54	1,84
	O22–P14	1,30	
O31	O31–Zn11	0,52	1,78
	O31–P13	1,26	
O32	O32–Zn12	0,51	1,75
	O32–P14	1,23	

Da bi se ispitale spektroskopske osobine prikupljeni su ramanski (ZnAs i ZnP) i infracrveni (ZnCoAs i ZnFeAs) spektri kristala. Eksperimentalni uslovi dati su u poglavlju 3.2.7 i 3.2.8.

Ramanski spektri ZnAs i ZnP prikazani su na slici 15, a talasni brojevi i opisi traka u tabeli 28, dok su infracrveni spektri ZnCoAs i ZnFeAs prikazani na slici 16, a talasni brojevi i opisi traka u tabeli 29. Interpretacija spektara može da se uradi na osnovu karakterističnih vibracija AsO_4^- i PO_4^- grupa i NH_3^- i CH_2^- grupa za en i H_2en^{2+} -katjone.

Tabela 28. Talasni brojevi i opisi traka ramanskih spektara ZnAs i ZnP.

ZnAs		ZnP		vibracije**
talasni brojevi (cm^{-1})	intenzitet*	talasni brojevi (cm^{-1})	intenzitet*	
3016	vw	3008	w	νNH_3
2994	s	3002	sh	
2981	s	2988	m	
2945	m	2944	m	νCH_2
2923	w	2909	m	
2911	w	2903	sh	
2901	w	2822	w	
2812	w	2816	w	

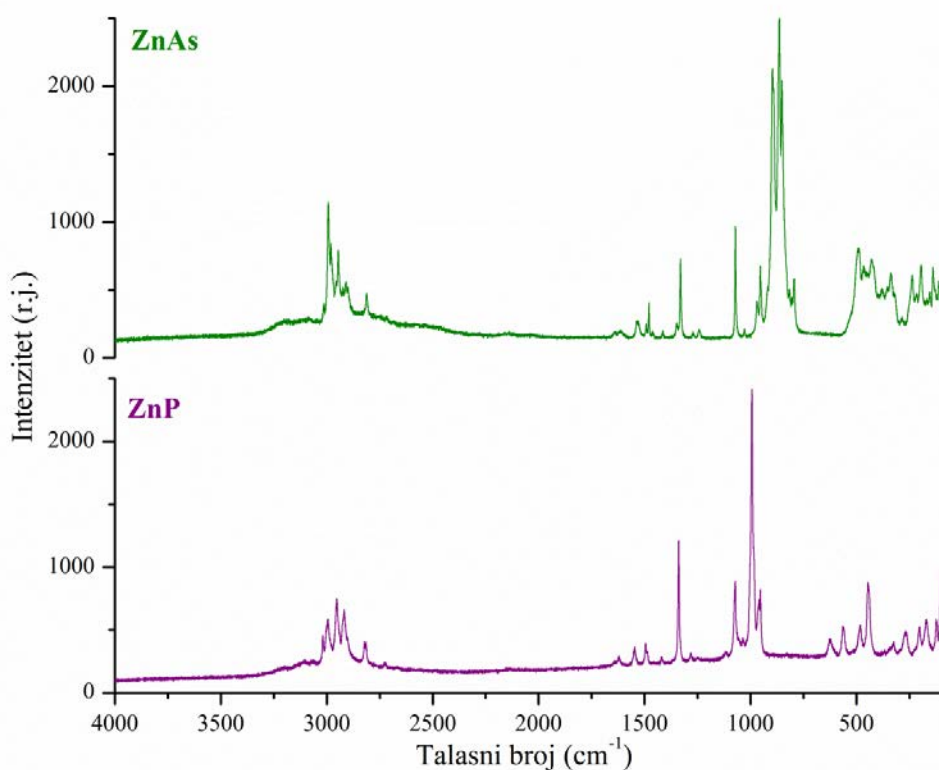
Tabela 28. nastavak

ZnAs		ZnP		vibracije**
talasni brojevi (cm ⁻¹)	intenzitet*	talasni brojevi (cm ⁻¹)	intenzitet*	
1639	vw	1621	w	δNH ₃
1612	vw			
1534	w	1546	w	
1492	w	1496	w	δCH ₂
1480	m	1486	sh	
1414	w	1419	vw	
1348	vw			τCH ₂
1331	s	1338	s	
1271	w	1281	vw	
1241	w			
		1116	m	νCN
		1071	s	
		1035	w	νCH ₂ -CH ₂
		971	sh	νCN
		994	vs	νAsO ₄ /νPO ₄
		962	s	
895	sh			
890	m			
863	vs (sh)			
850	vs			

*Intenziteti pikova: vs - veoma jak, s - jak, m - srednji, w - slab, vw - veoma slab, sh - rame.

**Vibracije: ν - istežuće, δ - savijajuće, τ - torzione.

Ramanski spektri ZnAs i ZnP su slični u delu visokih talasnih brojeva (slika 15). Ispod 1200 cm⁻¹, trake imaju različite položaje, zbog razlika vibracionih traka AsO₄³⁻ u ZnAs i PO₄³⁻-jona u ZnP. Precizno definisanje svih traka prisutnih na spektru je teško zbog njihovog velikog broja, a i zbog činjenice da su mnoge vibracije različitih grupa atoma u istom spektralnom opsegu. Međutim, poređenjem sa literaturnim podacima (Capitelli *et al.*, 2006; Giorgini *et al.*, 1983; Philip and Aruldas, 1990; Karanović *et al.*, 2011) različiti opsezi frekvencija mogu biti opisani na sledeći način.



Slika 15. Ramanski spektri ZnAs i ZnP.

Oblast visokih frekvencija ZnAs (talasni brojevi od 4000 do 1700 cm^{-1}) pokazuje trake istežućih i savijajućih vibracija NH_3 i CH_2 . Pikovi na 3016 (vw), 2994 (s) i 2981 (s) cm^{-1} u ZnAs i pikovi na 3008 (w), 3002 (sh) i 2988 (m) cm^{-1} u ZnP pripadaju asimetričnim $\nu_{\text{asim}}\text{NH}_3$ istežanjima. Pikovi između 2945 i 2810 cm^{-1} pripadaju C–H asimetričnim i simetričnim istežanjima (νCH_2).

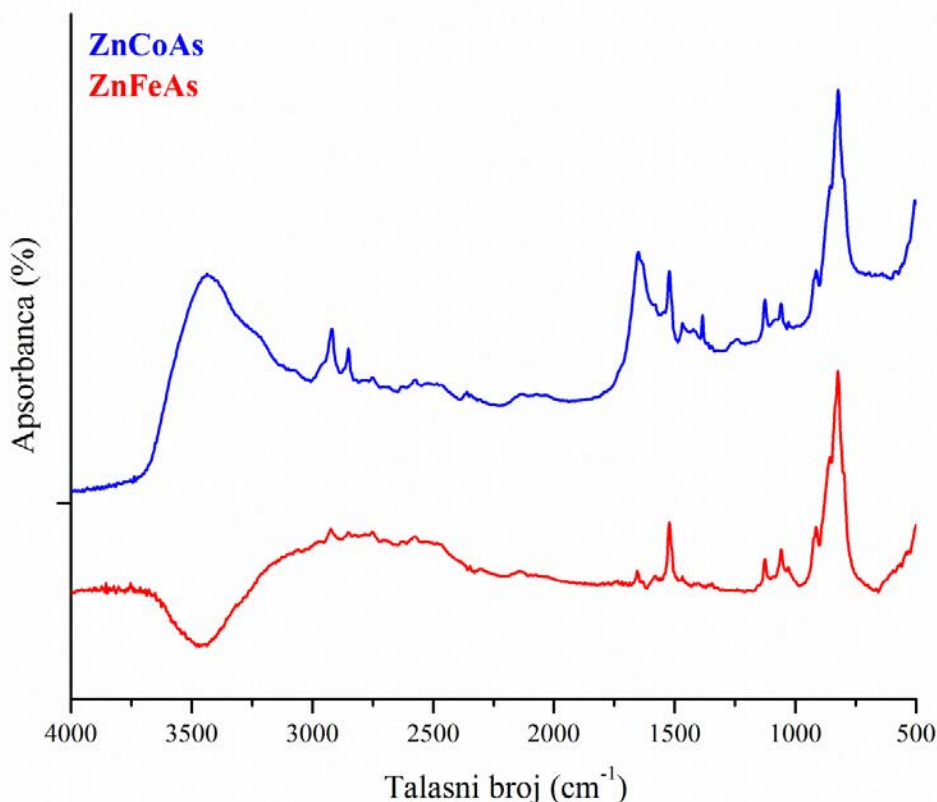
U opsegu između 1700 i 1200 cm^{-1} pojavljuju se trake koje su posledica različitih savijajućih vibracija NH_3 - i CH_2 -grupa [$\nu_{\text{sc}}\text{NH}_3$: 1639 (vw), 1612 (vw), 1534 (w) cm^{-1} i $\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$: 1492 (w), 1480 (m), 1414 (w) cm^{-1} u ZnAs i $\nu_{\text{sc}}\text{NH}_3$: 1621 (w), 1546 (w) i $\nu_{\text{sc}}\text{CH}_2$: 1496 (w), 1486 (sh), 1419 (vw) cm^{-1} u ZnP] praćeno i trakama torzionih vibracija CH_2 [$\nu_{\text{wg}}\text{CH}_2$: 1348 (vw) i $\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$: 1331 (s) cm^{-1} u ZnAs, i $\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2$: 1338 (s) cm^{-1} u ZnP, dok su trake na 1271 (w) i 1241 (w) u ZnAs i 1281 (vw) u ZnP posledica uvijajućih vibracija CH_2 - i NH_3 -grupa, $\nu_{\text{tw}}\text{CH}_2 + \nu_{\text{tw}}\text{NH}_3$]. Nekoliko traka ispod 1116 cm^{-1} je posledica istežućih vibracija, νCN i $\nu\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ (Batista de Carvalho *et al.*, 1999). U oblasti ispod 1000 cm^{-1} pojavljuju se trake savijajućih vibracija AsO_4 i PO_4 -grupa, vibracija ZnO_4 i različite trake koje su posledica strukturnih rešetki ovih jedinjenja.

Tabela 29. Talasni brojevi i opisi traka FTIR spektara ZnCoAs i ZnFeAs.

ZnCoAs		ZnFeAs		vibracije**
talasni brojevi (cm ⁻¹)	intenzitet*	talasni brojevi (cm ⁻¹)	intenzitet*	
3431	s			νNH ₃
3266	m (sh)			
3105	m (sh)			
2923	m	2922	w	νCH ₂
2851	m	2853	w	
1649	s	1652	w	δNH ₃
1632	sh			
1581	m	1580	w	
1522	s	1522	s	
1468	w	1469	w	δCH ₂
		1456	vw	
1418	w			
1386	m			τCH ₂
1362	w	1362	w	
1346	w	1345	w	
1242	w	1242	vw	
1127	m	1127	m	δNH ₃
1085	sh			
1059	m	1059	m	νCN, νCC
857	sh	857	sh	νAsO ₄ /δAsO ₄
832	vs	832	vs	
796	sh	796	sh	
504	sh	504	sh	
479	s	479	s	
460	sh	460	sh	

*Intenziteti pikova: vs - veoma jak, s - jak, m - srednji, w - slab, vw - veoma slab, sh - rame.

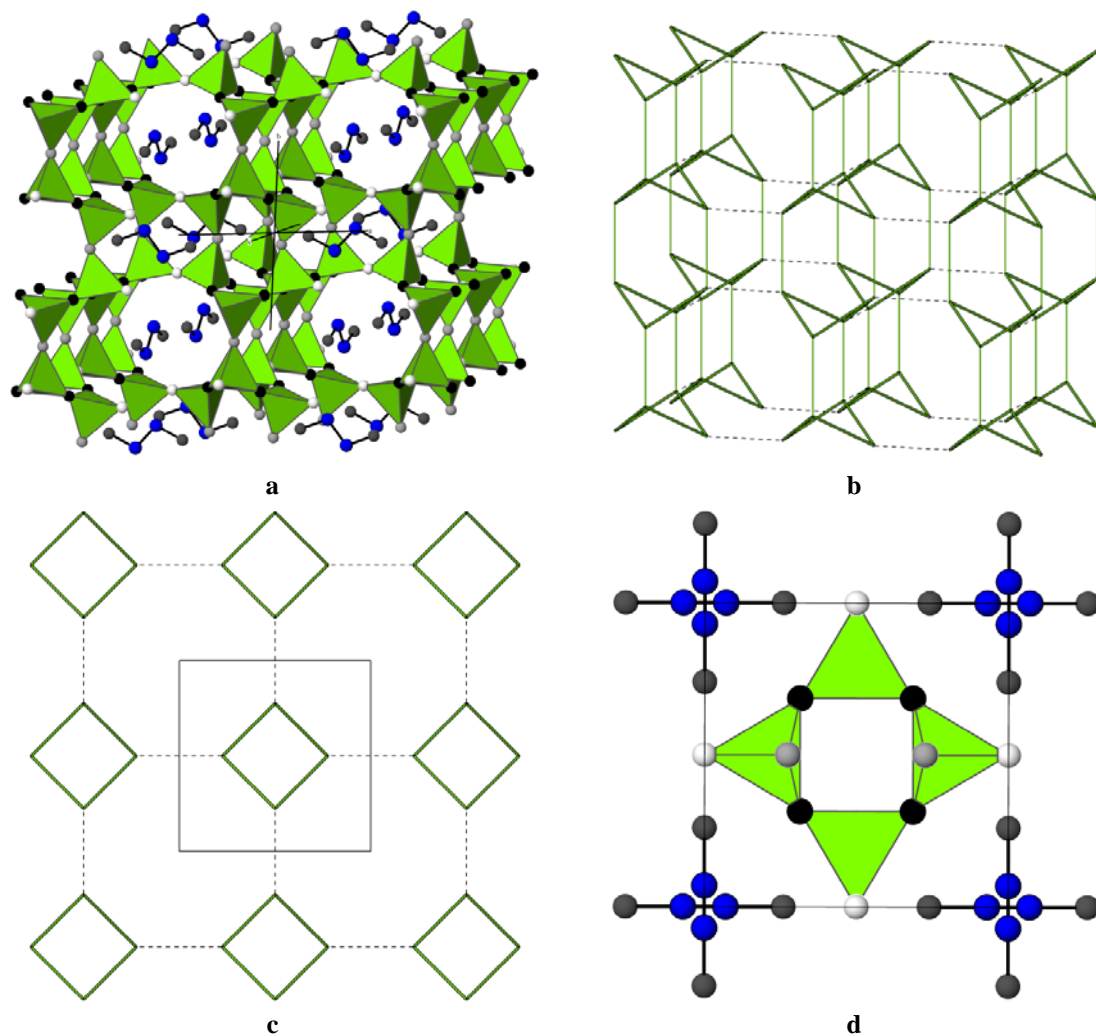
**Vibracije: ν - istežuće, δ - savijajuće, τ - torzione, r - ljujajuće.



Slika 16. FTIR spektri ZnCoAs i ZnFeAs.

FTIR spektri ZnCoAs i ZnFeAs su veoma slični: trake iznad 3000 cm^{-1} pripadaju asimetričnom i simetričnom istezanju $\nu_{sim}\text{NH}_3$ -grupe i na infracrvenom spektru ZnCoAs predstavljene su širokim jakim pikom na 3431 cm^{-1} , zajedno sa dva ramena srednjeg intenziteta (slika 16). Asimetrično i simetrično istezanje $\nu_{asim}\text{C-H}$ u CH_2 -grupama javlja se između $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$, sa oštrim pikovima ν_{sim} na 2923 cm^{-1} u spektru ZnCoAs i 2853 cm^{-1} u spektru ZnFeAs. Pikovi između 2840 i 1700 cm^{-1} slabog i srednjeg intenziteta su posledica overtone (maskirani su višim harmonicima) i kombinovanih traka, a moguće i da je nekoliko traka posledica interakcije sa KBr matriksom (Capitelli *et al.*, 2006 i tamo navedena literatura). U spektralnom delu između 1700 i 1200 cm^{-1} pojavljuju se trake koje su posledica savijajućih makazastih vibracija $\nu_{sc}\text{NH}_3$ i $\nu_{sc}\text{CH}_2$ -grupa, praćene trakama torzionih vibracija τCH_2 (u opsegu talasnih brojeva od 1390 do 1240 cm^{-1}). Trake između 1200 i 1000 cm^{-1} su posledica različitih savijajućih vibracija ($\nu_{wg}\text{NH}_3$, $\nu_{r}\text{CH}_2$ i $\nu_{tw}\text{NH}_3$) i C–N i C–C istežućih vibracija (1059 cm^{-1} u oba jedinjenja) (Noorani *et al.*, 2010). Pikovi ispod 900 cm^{-1} na FTIR spektrima oba jedinjenja, predstavljaju frekvencije istežućih vibracija νAsO_4 -grupe i

pokazuju dobro slaganje sa infracrvenim spektrom adamita, $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ (Giorgini *et al.*, 1983). Trake savijajućih vibracija δAsO_4 -grupa, vibracije ZnO_4 -grupe i različite trake koje su posledica strukturnih vibracija ovih jedinjenja pojavljuju se ispod 750 cm^{-1} .

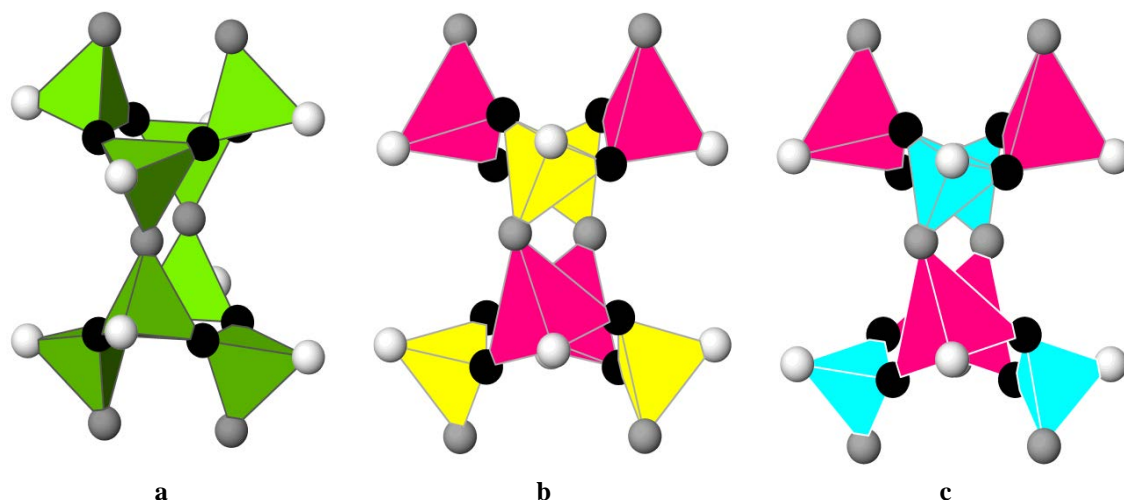


Slika 17. Tetragonalni aristotip strukture zeolita sa DFT-topologijom: a) 3D mreža tetraedara vezanih preko rogljeva i $8M$ kanali ispunjeni H_2en^{2+} -kationima gledano približno duž $[100]$. Atomi vodonika su izostavljeni zbog preglednosti, b) veza bhs lanaca izgrađenih od $4M$ tetraedarskih prstenova povezanih u 3D mrežu gledano približno duž $[100]$, c) dvodimenzionalna 4.8^2 mreža normalna na $[001]$ sa $4M$ i $8M$ tetraedarskim prstenovima, centralni kvadrat (tanka puna linija) predstavlja jediničnu ćeliju, d) pravilni SiO_4 tetraedri povezani u $4M$ tetraedarske prstenove sa H_2en^{2+} duž $[100]$ i $[010]$ u jediničnoj ćeliji gledano duž $[001]$. Atomi kiseonika O1 su crni, O2 svetlo sivi, a O3 beli. Atomi azota N1, iz H_2en^{2+} , su tamno sivi, a ugljenika C1 su plavi.

Da bi se odredila vrsta i stepen neuređenosti, ispitivane strukture poređene su sa odgovarajućim idealnim strukturnim modelom izvedenim iz aristotipa. Tetragonalni aristotip strukture DFT-tipa (prostorna grupa $P4_2/mmc$, br. 131) formira pravilnu 3D mrežu tetraedara povezanih preko zajedničkih rogljeva (slika 17.a). Ovakva 3D mreža je izgrađena od račvastih lanaca koji se sastoje od $4M$ tetraedarskih prstenova (neplanarni kvadrati iscrtani debljim linijama na slici 17.b) povezanih tako da grade šestougaoike (engl. „bifurcated hexagonal-square“, skr. „bhs“) ili od vertikalno povezanih dvodimenzionalnih 4.8^2 mreža (slika 17.c) broj 38 koju je predložio Smit (Smith, 1978).

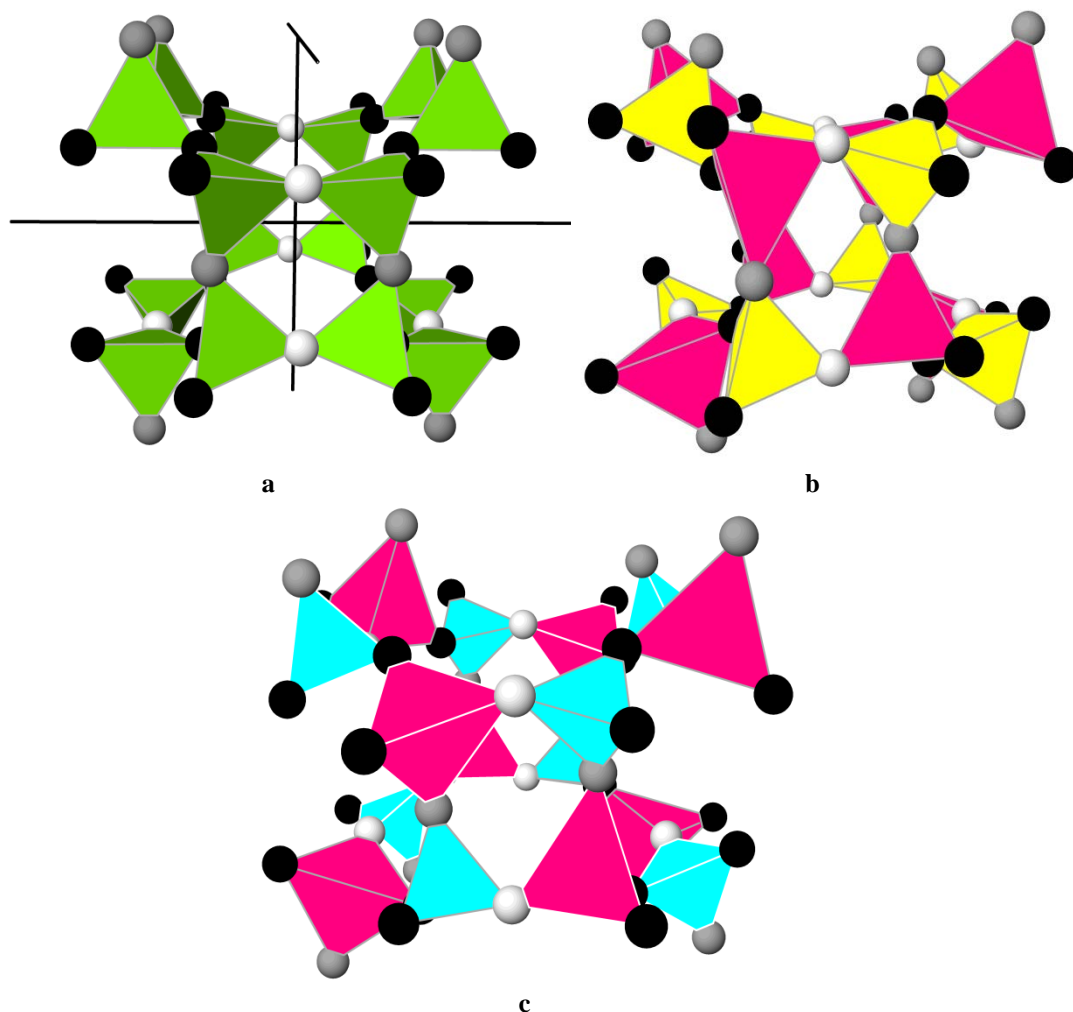
Asimetrična jedinica sadrži jedan atom silicijuma i tri atoma kiseonika: Si1 u $8p$, O1 u $8n$, O2 u $4m$ i O3 u $4i$ Vikofovom položaju. Parametri jedinične ćelije ove hipotetičke strukture su: $a = 7,075$ i $c = 9,023$ Å, $V = 451,65$ Å³ (Baerlocher *et al.*, 2007). U strukturi aristotipa pravilni SiO₄-tetraedri, kao osnovne gradivne jedinice, raspoređeni su u tetraedarske prstenove $4M$, koji dele zajedničke atome O1. Rogljevi tetraedara (O2 atomi) u $4M$ prstenu okrenuti su naizmenično gore i dole (slika 17.d). Ugao Si1–O1–Si1 u $4M$ prstenu iznosi 145 °. Tetraedarski prsten $4M$ je sekundarna gradivna jedinica strukture.

Sva četiri jedinjenja imaju istu topologiju kao i tetragonalni aristotip, ali kristališu u dve različite prostorne grupe usled strukturne neuređenosti, što je prikazano na slikama 18–21. Zbog toga što ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs imaju veoma slične strukture, na ovim slikama prikazani su samo ZnAs i ZnP. Strukturna neuređenost povezana je sa snižavanjem simetrije i odgovarajućim povećanjem jedinične ćelije. Simetrija ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs i dalje je tetragonalna (prostorna grupa $P4_2/n$, br. 86) sa dvostruko većom ćelijom ($a' \approx a-b$, $b' \approx a+b$, $c' \approx c$, $V' \approx 2V$), dok je rombična struktura ZnP (prostorna grupa $Pcca$, br. 54) izrazito pseudotetragonalna duž [010] sa četiri puta većom zapreminom ćelije ($a' \approx 2a$, $b' \approx c$, $c' \approx 2a$, $V' \approx 4V$) u odnosu na aristotip. U svim tetragonalnim jedinjenjima, ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs, izabrano je ishodište 2, koje je u centru simetrije za jediničnu ćeliju u $P4_2/n$. Ova transformacija zahteva pomeranje ishodišta za $\frac{1}{2}, 0, 0$ u odnosu na koordinatni sistem aristotipa.



Slika 18. Dva $4M$ tetraedarska prstena povezana preko O_2 (tamno sivo) atoma u dvostrukim $4M$ jedinicama i dva $6M$ prstena sa četiri zajednička tetraedra u strukturi: a) aristotipa (osa c je vertikalna), b) $ZnAs$, c) ZnP . Atomi kiseonika O_1 su crni, O_2 su tamno sivi, O_3 su beli. Tetraedri SiO_4 su zeleni, ZnO_4 ružičasti, AsO_4 žuti, a PO_4 tirkizni.

Anjonska 3D mreža sva četiri jedinjenja sačinjena je od naizmeničnih tetraedara: ZnO_4 i AsO_4 u $ZnAs$, $(Co_{0,1}Zn_{0,9})O_4$ i AsO_4 u $ZnCoAs$, $(Fe_{0,1}Zn_{0,9})O_4$ i AsO_4 u $ZnFeAs$ i ZnO_4 i PO_4 u ZnP . Povezani su preko zajedničkih rogljeva u $4M$, $6M$ i $8M$ tetraedarske prstenove, koji formiraju tri međusobno normalna $8M$ kanala (slika 19.a) duž pravaca $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ i $[1\ \bar{1}\ 0]$ u jediničnoj ćeliji aristotipa. U preseku ovih kanala smešteni su joni H_2en^{2+} , koji su vodoničnim vezama povezani sa susednim atomima kiseonika anjonske 3D mreže. Trodimenzionalna mreža u svim strukturama DFT-tipa ima hemijski sastav $[TT'O_4]_2$, gde je T dvovalentni ili trovalentni veći tetraedarski katjon (Al, Co, Fe, Ga, Mg, Zn), a T' je tetraedarski katjon manjeg radijusa i višeg oksidacionog stanja (IV, V) kao što su P, As, Ge. Stoga, dokle god je naelektrisanje $T+T' = 8+$, 3D mreža je neutralna. Ukoliko je naelektrisanje tetraedarskih katjona manje od $8+$, 3D mreža DFT-tipa ima negativno naelektrisanje koje je balansirano pozitivnim naelektrisanjem H_2en^{2+} . Sve strukture DFT-tipa sadrže H_2en^{2+} kao organski templat. Samo u $ZnFeAs$, H_2en^{2+} je delimično zamenjen etilendiaminom zbog prisustva Fe^{3+} i održavanja elektroneutralnosti.

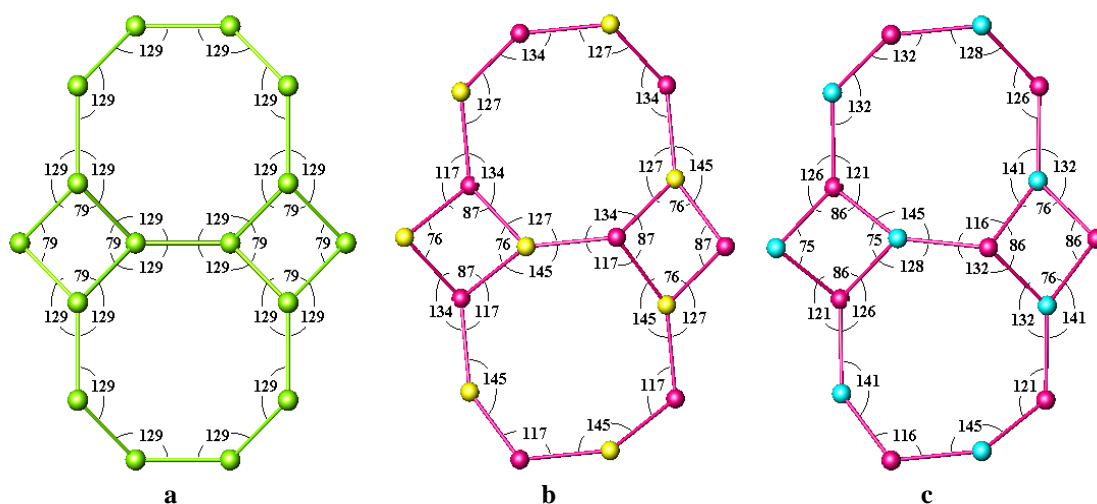


Slika 19. Dva $4M$ sa četiri $8M$ tetraedarska prstena koji formiraju tri međusobno normalna kanala u: a) aristotipu (linije predstavljaju pravac pružanja kanala: kanal 1 duž $[100]$ je horizontalan, kanal 2 duž $[010]$ je približno normalan na ravan papira i kanal 3 duž $[001]$ je vertikalno), b) ZnAs, c) ZnP. Atomi kiseonika O1 su crni, O2 su tamno sivi, a O3 su beli. Tetraedri SiO_4 su zeleni, ZnO_4 ružičasti, AsO_4 žuti, a PO_4 tirkizni.

U svim do sad objavljenim strukturama DFT-tipa, smatra se da je raspored tetraedara TO_4 i $T'O_4$ u 3D mreži naizmeničan, izuzev kod galogermanata gde nije moguće razlikovati Ga i Ge kao mrežne katjone (Ren *et al.*, 2009), a zbog svojih karakteristika oni verovatno formiraju mešovite položaje.

Manje vrednosti $T-O-T'$ uglova su pogodnije za 3D mrežne strukture koje sadrže $3M$ i $4M$ prstenove (O'Keeffe and Yaghi, 1999). U strukturama ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP u $4M$ tetraedarskom prstenu smenjuju se dva tetraedra različitih veličina, pa $T-O-T'$ ($T = Zn, Co, Fe; T' = As, P$) uglovi odstupaju od 145° i variraju u opsegu od $127,32(16) - 135,80(11)$ kod ZnAs, $127,3(2) - 136,16(19)$ kod ZnCoAs, $127,65(19) - 135,85(15)$ kod ZnFeAs, i $130,63(12) - 142,46(14)^\circ$ kod ZnP (slike 18 i 19). Svi

tetraedri u ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs uglavnom su pravilni ili blago deformisani. Prosečna $T-O$ rastojanja (1,931(5) u ZnAs, 1,933(5) u ZnCoAs, 1,932(11) u ZnFeAs, kao i 1,937(3) i 1,932(4) Å u ZnP) bliska su vrednosti 1,95 Å izračunatoj kao suma efektivnih jonskih radijusa za Zn–O (0,60 i 1,35 Å za cink u koordinaciji 4 i za kiseonik u koordinaciji 2, Shannon, 1976). Ulazak veoma male količine kobalta u ZnCoAs i gvožđa u ZnFeAs ne utiče bitno na ovu vrednost jer, ne samo da su količine dopanta veoma male, već su i jonski radijusi sličnih veličina. Prosečna As–O rastojanja od 1,667(1) u ZnAs, 1,665(2) u ZnCoAs, 1,665(4) u ZnFeAs i P–O rastojanja od 1,525(2) i 1,530(3) Å u ZnP takođe su bliska izračunatim vrednostima 1,685 i 1,52 Å (tabela 16, 17, 18 i 19).



Slika 20. Nodalni prikaz dvodimenzionalnih 4.8^2 mreža u strukturama: a) aristotipa gledano duž [001] (zelene sfere predstavljaju SiO_4 tetraedre), b) ZnAs gledano duž [001] (ružičaste sfere predstavljaju ZnO_4 , a žute AsO_4 -tetraedre), c) ZnP gledano duž [010] (ružičaste sfere predstavljaju ZnO_4 , a tirkizne PO_4 -tetraedre) sa uglovima distorzije $\text{Zn}T'\text{Zn}$ i $T'\text{Zn}T'$ ($T' = \text{As}$ i P u ZnAs i ZnP).

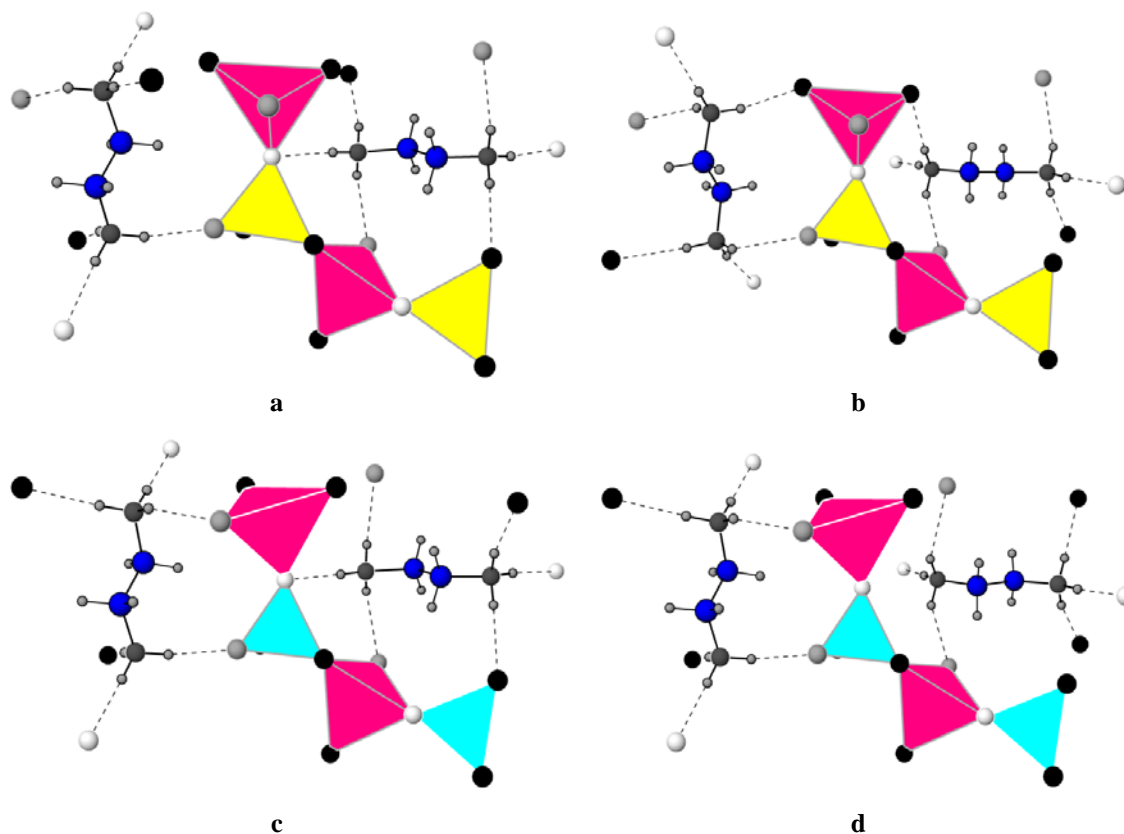
Distorzija dvodimenzionalne 4.8^2 mreže u strukturama ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP prikazana je na slici 20. Očigledno da je odstupanje $T'-T-T'$ i $T-T'-T$ uglova u $4M$ i $8M$ tetraedarskim prstenovima različito u tetragonalnoj strukturi u odnosu na rombičnu.

U kanalima deformisane mreže smešteni su katjoni H_2en^{2+} . Strukturna analiza je pokazala da je geometrija H_2en^{2+} -katjona relativno nenarušena. Vodonične veze date u tabelama 20, 21, 22 i 23 i proračuni valenci veza dati u tabelama 24, 25, 26 i 27 pokazuju da svi atomi kiseonikaučestvuju u vodoničnim vezama kao akceptori

vodoničnih veza. Uzimajući u obzir da su formalne valence katjona u mreži sledeće: Zn +2, Co +2, As +5, P +5 i O -2, stehiometrija 3D mreže $[TT'O_4]_2$ daje naelektrisanje mreže od -2, što je i potvrđeno rezultatima izračunavanja valenci veza (tabele 24, 25, 26 i 27).

Da bi se razumela struktura 3D mreže i promene u hemijskom sastavu, važno je odrediti tačnu raspodelu katjona u 3D mreži strukture. Za takva ispitivanja neophodno je kombinovati različite metode karakterizacije (Ren *et al.*, 2009). U ZnFeAs, mala količina trovalentnog gvožđa zamenjuje dvovalentni cink. Balans naelektrisanja postignut je najverovatnije istovremenom zamenom H_2en^{2+} -katjona elektroneutralnim molekulima etilendiamina. Redukcija trovalentnog u dvovalentno gvožđe manje je verovatna, iako ne potpuno isključena. Tome u prilog ide činjenica da manji jon, Fe^{3+} [$r(Fe^{3+})^{IV} = 0,49 \text{ \AA}$] ima veći afinitet prema tetraedarskom položaju u odnosu na veći jon Fe^{2+} [$r(Fe^{2+})^{IV} = 0,63 \text{ \AA}$]. Treba naglasiti da maksimalna količina Co^{2+} i Fe^{3+} koja je pronađena u mešovitim položajima ZnCoAs i ZnFeAs iznosi 10 %. Stoga, efekte zamene jona Zn^{2+} sa jonima Co^{2+} i Fe^{3+} sličnih jonskih radijusa [$r(Zn^{2+})^{IV} = 0,60$; $r(Co^{2+})^{IV} = 0,58$, $r(Fe^{3+})^{IV} = 0,49 \text{ \AA}$, (Shannon, 1976)] nije moguće nedvosmisleno utvrditi samo analizom međuatomskih rastojanja.

Asimetrična jedinica ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs sadrži anjon $[TT'O_4]^-$ i polovinu H_2en^{2+} -katjona. Katjoni H_2en^{2+} smešteni su u $8M$ kanalima i pružaju se paralelno pravcima $[100]$ i $[010]$ (slika 17.a). Osa inverzije četvrtog reda $\bar{4}$ ($1/4, 1/4, z$) prolazi sredinom H_2en^{2+} -katjona u obe orijentacije. Svaki H_2en^{2+} -katjon ima samo jedan kristalografski jedinstven N1 atom, dok svaki atom vodonika iz NH_3^+ -grupe kao i atomi C i H iz dve CH_2 -grupe imaju po dva moguća položaja diktirana simetrijom. Zbog toga se pri modelovanju strukture mora voditi računa o dve različite i jednako moguće orijentacije atoma C i H. Prema tome postoje dve moguće šeme vodoničnih veza prikazane na slikama 21.a i 21.b. $N1H_3$ -grupe u ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs vezane su vodoničnim vezama za sve susedne atome kiseonika, na $N \cdots O$ rastojanjima $2,877(3) - 3,030(4)$ u ZnAs, $2,881(5) - 3,036(5)$ u ZnCoAs i $2,881(4) - 3,036(5) \text{ \AA}$ u ZnFeAs (tabela 20, 21 i 22). H_2en^{2+} ima *anti* konformaciju sa torzionim uglom $N1-C1-C2-N1$ od $-176,7$ u ZnAs, $-176,6$ u ZnCoAs i $-176,5^\circ$ u ZnFeAs (poglavlje 2.3). Neuređenost položaja CH_2 i NH_3^+ -grupa je slično strukturama u prostornoj grupi $P4_2/n$.



Slika 21. Dve moguće orijentacije H_2en^{2+} -katjona: a,b) u ZnAs dva simetrijska ekvivalenta H_2en^{2+} , c,d) u ZnP jedan uređen H_2en^{2+} u kanalu 1 (vertikalni) i drugi delimično neuređen u kanalu 2 (horizontalni). Atomi kiseonika O1 su crni, O2 svetlo sivi, a O3 beli. Tetraedri ZnO_4 su ružičasti, AsO_4 žuti, a PO_4 tirkizni. Atomi azota N su tamno sivi, a ugljenika C plavi.

U asimetričnoj jedinici ZnP u *Pcca* postoje četiri opšta katjonska položaja (8c), od kojih dva zauzima fosfor, a preostala dva cink (tabela 30). U prostornoj grupi *Pcca* središta 4*M* prstenova su smeštena na osi drugog reda, dok u središtima 8*M* prstenova ne postoje elementi simetrije. Dva kristalografski različita H_2en^{2+} -katjona orijentisana su svojom izduženom osom paralelno pravcima [100] i [001] u 8*M* kanalima (slike 21.c i 21.d). Katjon H_2en^{2+} , koji se nalazi u kanalu 1 je uređen. Jedna njegova polovina je simetrijski ekvivalent druge polovine, a povezane su preko ose rotacije drugog reda koja je paralelna sa [001]. Terminalne N1H_3 -grupe ovog uređenog katjona u ZnP povezane su vodoničnim vezama za atome kiseonika sa $\text{N}\cdots\text{O}$ rastojanjima 2,769(3), 2,880(3) i 2,814(3) Å (tabela 23). Drugi H_2en^{2+} , smešten u kanalu 2 je neuređen. Atomi azota N21 i N22 uređeni su i nalaze se na osi rotacije drugog reda u specijalnim 4*d* položajima, dok su oba atoma ugljenika i svi atomi vodonika neuređeni i smešteni u podeljene položaje sa zauzećem od 50 %. Neuređenost položaja ugljenika i vodonika određena je

simetrijom prostorne grupe. Atomi vodonika u N21H₃ i N22H₃-grupama neuređenog H₂en²⁺-katjona imaju najmanje dve moguće orijentacije uzrokovane simetrijom (slike 21.c i 21.d, tabela 23). Uzimajući u obzir proračune valenci veze i moguće rotacije, svi atomi kiseonika iz 3D mreže su akceptori vodoničnih veza u slučaju različito orijentisanih N21H₃ i N22H₃-grupa sa N···O rastojanjima između 2,775(2) i 3,381(2) Å. Oba H₂en²⁺ u ZnP imaju konformaciju *anti* sa torzionim uglovima N1–C1–C1–N1 od –173,6 i N21–C21–C22–N22 od 176,9 °.

Rezultati izračunavanja valenci veza (Brese and O’Keeffe, 1991) potvrđuju prisustvo dvovalentnog cinka i kobalta sa petovalentnim arsenom i fosforom u ZnAs, ZnCoAs i ZnP (tabela 24, 25 i 27). Izračunate vrednosti kreću se od 2,1 do 2,2 valentnih jedinica (v.j.) za $\sum v_{ij}(T)$ i od 5,1 do 5,3 v.j. za $\sum v_{ij}(T')$ gde je $T = \text{Zn, Co}$ i $T' = \text{As, P}$. Pojedine vrednosti valenci veza su uvećane što je posledica napregnutosti strukture. Zbog male količine Fe³⁺ u ZnFeAs, supstituciju Zn²⁺ sa Fe³⁺ jonima u mešovitom tetraedarskom položaju nije moguće nedvosmisleno utvrditi samo na osnovu izračunavanja valenci veza (tabela 26). Zanimajući doprinos vodoničnih veza, sume valenci veza za atome kiseonika iznose od 1,7 do 1,9 v.j. što ukazuje na to da su svi atomi kiseonika akceptori vodoničnih veza (tabela 24, 25, 26 i 27).

ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs sa 3D mrežama [Zn–As–O], [(Zn_{0,9}Co_{0,1})–As–O] i [(Fe_{0,1}Zn_{0,9})–As–O] karakterišu se malo manjom tetraedarskom atomskom gustinom (15,50, 15,49 i 15,48 tetraedarskih atoma na 1000 Å³) u poređenju sa ZnP sa [Zn–P–O] 3D mrežom (16,53 tetraedarskih atoma na 1000 Å³), što ukazuje na to da jedinjenja ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs pripadaju nešto otvorenijoj strukturi u odnosu na ZnP. Vrednosti tetraedarske atomske gustine za poznate strukture sa DFT-topologijom date su u tabeli 6.

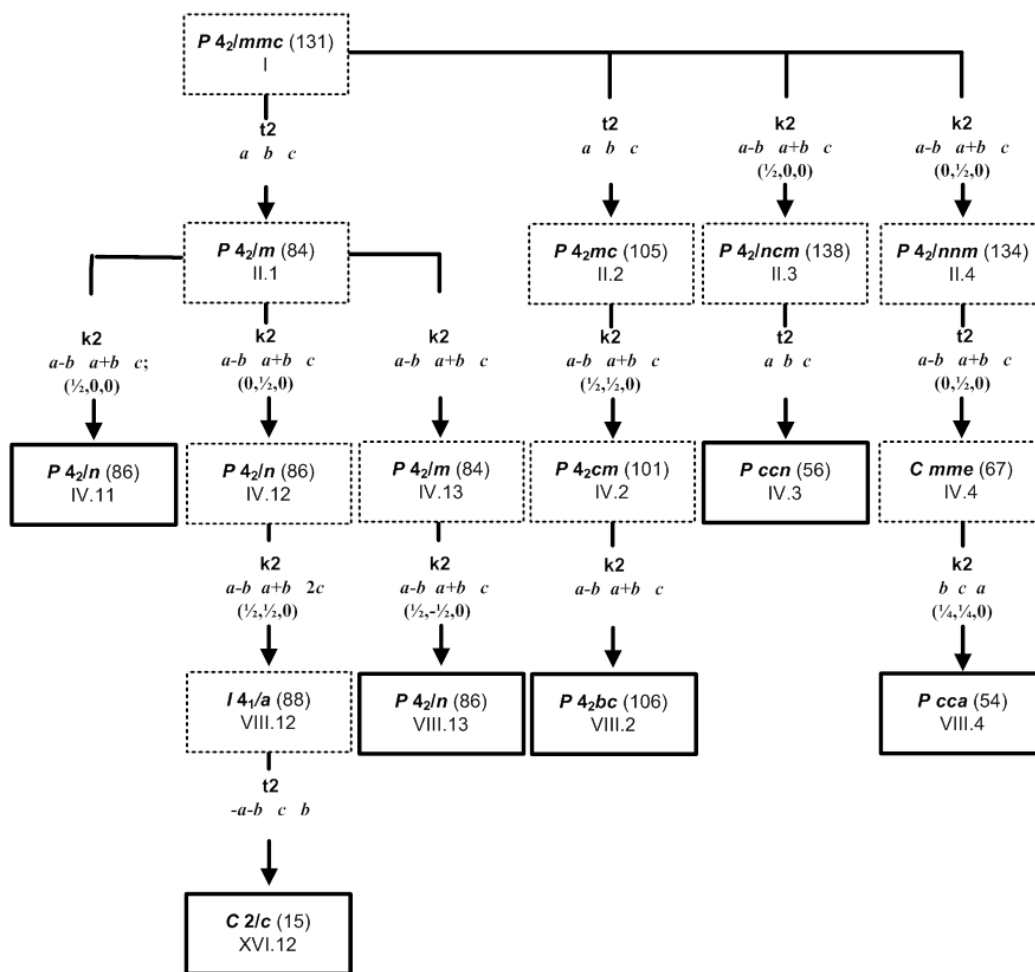
Povezanost simetrija među kristalnim strukturama DFT-tipa veoma je složena. Sve poznate strukture imaju niže simetrije u odnosu na aristotip u $P4_2/mmc$ (br. 131). Prema Fišeru i Bauru (Fischer and Baur, 2009) svako snižavanje simetrije može biti uzrokovano ili distorzijom strukture ili uređivanjem različitih hemijskih elemenata, i navode da se mogu razlikovati četiri tipa snižavanja simetrije (Baur, 1994; Baur, 2007; Baur and Fischer, 2002). Za porozne strukture karakterističan je četvrti tip gde se može razlikovati snižavanje simetrije kao posledica distorzije ili uređenja unutar 3D mreže i sniženje simetrije kao posledica promene atoma, jona ili molekula koji popunjavaju

pore. Ti atomi, joni ili molekuli mogu biti uređeni, neuređeni ili usmereni u nekom pravcu unutar pora i na taj način utiču i na 3D mrežu.

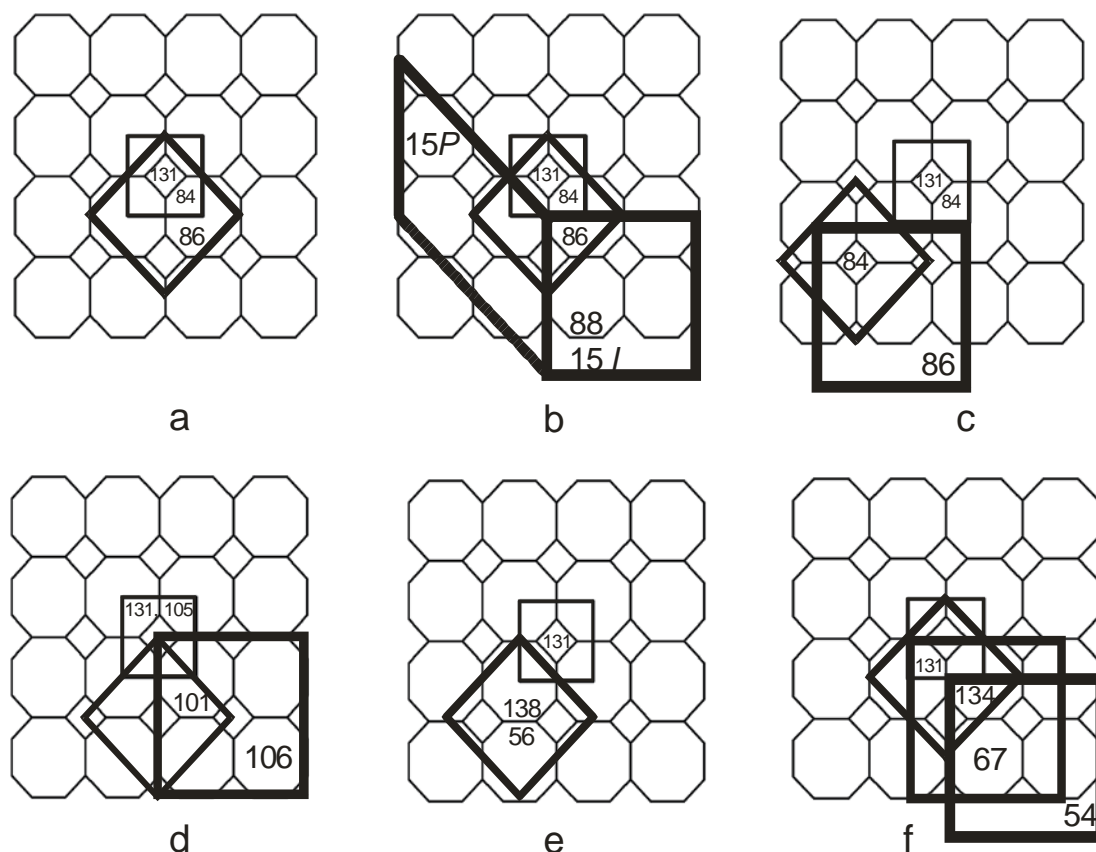
Isti autori objasnili su povezanost simetrije između šest ranije poznatih jedinjenja sa DFT-topologijom (Baur and Fischer, 2002). Povezanost supergrupa-subgrupa među svim do danas poznatim strukturama prikazana pomoću Bernighauzenovog stabla (poglavlje 3.2.9) data je na slici 22. Idealizovani strukturni modeli izvedeni su iz hipotetičke tetragonalne strukture aristotipa, a veza između položaja atoma u idealizovanim strukturama više simetrije sa položajima atoma u strukturama niže simetrije data je u tabeli 30. Rimski broj I dodeljen je simbolu prostorne grupe aristotipa, dok subgrupe imaju brojeve koji odgovaraju njihovom indeksu redukcije simetrije u odnosu na aristotip. Članovi sa istim indeksom ucrtani su na istom horizontalnom nivou i označeni su arapskim brojevima (poglavlje 3.2.9). Odgovarajuće transformacije jedinične ćelije prikazane su na slici 23 sa novom orijentacijom osa jedinične ćelije u subgrupi.

U poglavlju 3.2.9 naglašeno je da odnosi grupa-supergrupa nemaju veliki značaj, ako nisu dati uobičajeni kristalografski podaci za svaku strukturu. Posebno je važno da svi atomi iz asimetrične jedinice budu jasno određeni tako da njihovi pozicioni parametri mogu lako da se uporede. Zato su u tabeli 30 dati ekvivalentni setovi koordinata koji odgovaraju sadržaju svih jediničnih ćelija prikazanih na slici 23. i prostornih grupa u Bernighauzenovom stablu (slika 22).

Utačnjavanje ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP u drugim prostornim grupama prikazanim na stablu bilo je neuspešno i praćeno brojnim velikim korelacijama, nedvosmisleno negativnim parametrima pomeranja atoma kiseonika i razdvajanjem položaja atoma kiseonika i ugljenika.



Slika 22. Bernighausenovo stablo prikazuje odnose supergrupa/subgrupa među jedinjenjima DFT-tipa. Prostorne grupe date u zacrnjenim okvirima odgovaraju stvarnim kristalnim strukturama, dok prostorne grupe date u tačkastim okvirima odgovaraju međukoracima potrebnim za izvođenje subgrupa. Pomeranje ishodišta dato je u koordinatnom sistemu prostorne grupe više simetrije.



Slika 23. Jedinične ćelije izvedene iz aristotipa (br. 131): a) tetragonalna ćelija u $P4_2/n$ (br. 86), b) monoklinična ćelija u $C2/c$ i $I2/b$ (br. 15), c) tetragonalna superćelija u $P4_2/n$ (br. 86), d) tetragonalna ćelija u $P4_2bc$ (br. 106), e) rombična ćelija u $Pccn$ (br. 56), f) rombična ćelija u $Pcca$ (br. 54). Tanke linije prikazuju 4.8^2 dvodimenzionalnu mrežu i jediničnu ćeliju aristotipa, dok deblje linije prikazuju jedinične ćelije niže simetrije. Debljina linije povećava se sa snižavanjem simetrije. Brojevi prostornih grupa prikazani su na slici.

Tabela 30. Veza između položaja atoma u strukturama DFT-tipa i inicijalna procena parametara jedinične ćelije.

aristotip $P4_2/mmc$ (br.131)	$P4_2bc$ (br.106)	$P4_2/n$ (br. 86)	$Pccn$ (br. 56)	$Pcca$ (br. 54)	$C 2/c$ (1)(b) (br. 15)	$I 2/b$ (3)(c) (br. 15)
$T(8p)$ [.m.]	T11(8c) [1] T12(8c) [1] T13(8c) [1] T14(8c) [1]	T11(8g) [1] T12(8g) [1]	T11(8e) [1] T12(8e) [1]	T11(8c) [1] T12(8c) [1] T13(8c) [1] T14(8c) [1]	T11(8f) [1] T12(8f) [1] T13(8f) [1] T14(8f) [1] T15(8f) [1] T16(8f) [1] T17(8f) [1] T18(8f) [1]	T11(8f) [1] T12(8f) [1] T13(8f) [1] T14(8f) [1] T15(8f) [1] T16(8f) [1] T17(8f) [1] T18(8f) [1]
$O1(8n)$ [...2]	O11(8c) [1] O12(8c) [1] O13(8c) [1] O14(8c) [1]	O11(8g) [1] O12(8g) [1]	O11(8e) [1] O12(8e) [1]	O11(8c) [1] O12(8c) [1] O13(8c) [1] O14(8c) [1]	O11(8f) [1] O12(8f) [1] O13(8f) [1] O14(8f) [1] O15(8f) [1] O16(8f) [1] O17(8f) [1] O18(8f) [1]	O11(8f) [1] O12(8f) [1] O13(8f) [1] O14(8f) [1] O15(8f) [1] O16(8f) [1] O17(8f) [1] O18(8f) [1]
$O2(4m)$ [m2m.]	O21(8c) [1] O22(8c) [1]	O2(8g) [1]	O2(8e) [1]	O21(8c) [1] O22(8c) [1]	O21(8f) [1] O22(8f) [1] O23(8f) [1] O24(8f) [1]	O21(8f) [1] O22(8f) [1] O23(8f) [1] O24(8f) [1]
$O3(4i)$ [2mm.]	O31(8c) [1] O32(8c) [1]	O3(8g) [1]	O3(8e) [1]	O31(8c) [1] O32(8c) [1]	O31(8f) [1] O32(8f) [1] O33(8f) [1] O34(8f) [1]	O31(8f) [1] O32(8f) [1] O33(8f) [1] O34(8f) [1]
$a = 7,075 \text{ \AA}$ $c = 9,023 \text{ \AA}$ $V = 451,65 \text{ \AA}^3$	$a' \approx 2a$ $b' \approx 2a$ $c' \approx c$ $V' \approx 4V$	$a' \approx a-b$ $b' \approx a+b$ $c' \approx c$ $V' \approx 2V$	$a' \approx a-b$ $b' \approx a+b$ $c' \approx c$ $V' \approx 2V$	$a' \approx 2a$ $b' \approx c$ $c' \approx 2a$ $V' \approx 4V$	$a' \approx 2a-2b$ $b' \approx 2c$ $c' \approx 2a$ $\gamma \approx 135$ $V' \approx 8V$	$a' \approx 2a$ $b' \approx 2a$ $c' \approx 2c$ $\gamma \approx 90$ $V' \approx 8V$

Tabela 31. Strukturne sličnosti kristalnih struktura DFT-tipa.

skraćeno ime; formula; broj T -katjona, Z , prostorna grupa	legenda	S	d_{\max} (Å)	d_{av} (Å)	Δ	literatura
ZCP-DFT ; $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Co}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{PO}_4)_2$ $T = 32, Z = 8, P4_2/bc$ (br. 106)	ZnCoP-106	0,0197	0,9746	0,2957	0,096	Ke <i>et al.</i> , 2002
UCSB-3ZnAs, UCSB-3 ; $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{ZnAsO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	ZnAs-86	0,0370	1,0441	0,4785	0,127	Bu <i>et al.</i> , 1998a
$\text{H}_{1,8}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	3-ZnFeAs-86	0,0330	1,0361	0,4746	0,124	ZnFeAs – ovaj rad
$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	2-ZnCoAs-86	0,0331	1,0390	0,4757	0,126	ZnCoAs – ovaj rad
$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{ZnAsO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	1-ZnAs-86	0,0328	1,0359	0,4743	0,124	ZnAs – ovaj rad
UCSB-3GaGe ; $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{GaGeO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	GaGe-86	0,0301	0,9642	0,4271	0,122	Bu <i>et al.</i> , 1998b
SU-57-I ; $\text{H}_{1,8}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Al}_{0,90}\text{Ge}_{0,73}\text{Si}_{0,37}\text{O}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	AlGe-86	0,0226	0,7913	0,2897	0,103	Ren <i>et al.</i> , 2009
ACP-3 ; $\text{H}_{1,4}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{PO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	CoAlP-86	0,0203	0,9097	0,4274	0,106	Bu <i>et al.</i> , 1998a
SU-57-II ; $\text{H}_{1,88}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Al}_{0,94}\text{Ge}_{0,43}\text{Si}_{0,63}\text{O}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	AlSiGe-86	0,0226	0,7857	0,2844	0,102	Ren <i>et al.</i> , 2009
$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{ZnPO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	ZnP-86	0,0191	0,9134	0,4227	0,107	Pan and Yang, 2007
AS-I ; $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{AlSiO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, P4_2/n$ (br. 86_2)	AlSi-86	0,0151	0,6163	0,2831	0,085	Dong <i>et al.</i> , 2008
$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{PO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, Pccn$ (br. 56)	ZnFePI-56*	0,0204	0,9554	0,4272	0,100	Zhao <i>et al.</i> , 2005
$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{PO}_4)_2$ $T = 16, Z = 4, Pccn$ (br. 56)	ZnFePII-56**	0,0204	0,9573	0,4281	0,100	Zhao <i>et al.</i> , 2005
$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{ZnPO}_4)_2$ $T = 32, Z = 8, Pcca$ (br. 54)	4-ZnP-54	0,0193	0,9909	0,3077	0,105	ZnP – ovaj rad
UiO-20 ; $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{MgPO}_4)_2$ $T = 64, Z = 16, C2/c$ (br. 15)	MgP-15	0,0227	0,9478	0,1745	0,098	Kongshaug <i>et al.</i> , 2000b
DAF-2 ; $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{CoPO}_4)_2$ $T = 64, Z = 16, C2/c$ (br. 15)	CoP-15	0,0227	0,9866	0,1804	0,097	Chen, <i>et al.</i> , 1994

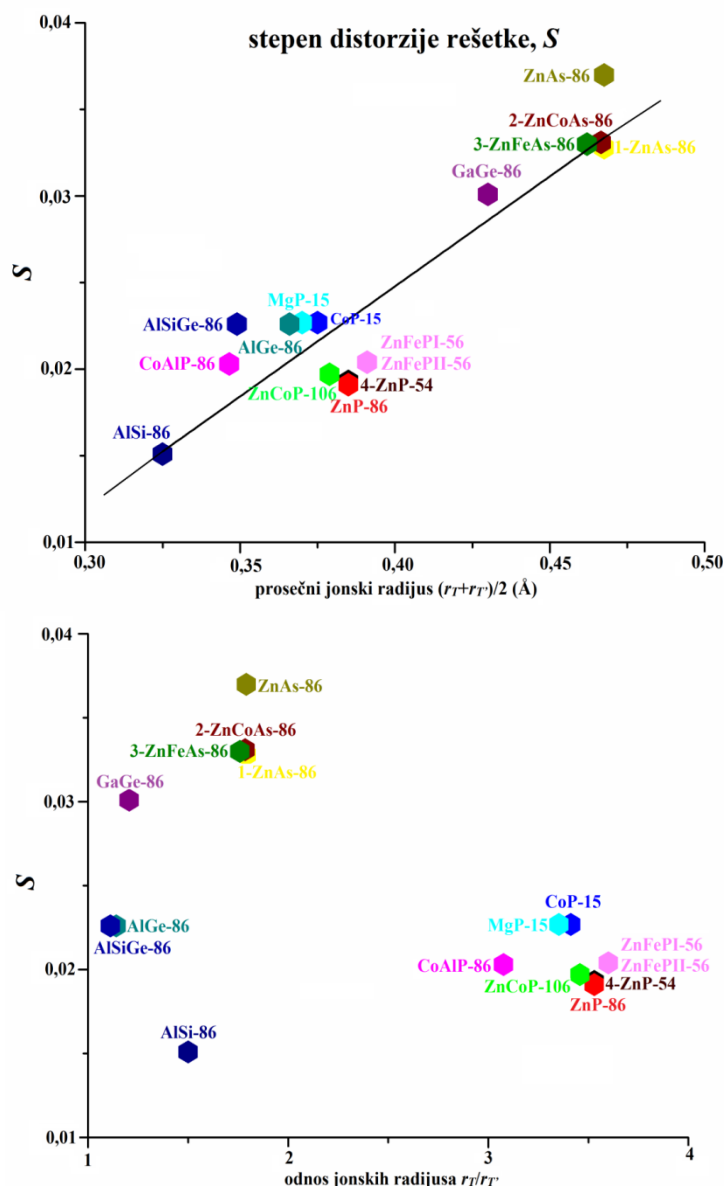
*Pretpostavljeno je prisustvo O2, O3 i O4 u FeZnPI-56; **Pretpostavljeno je prisustvo O2', O3' i O4' u FeZnPII-56.

Analize distorzije, koja se javlja u ovim strukturama, urađene su korišćenjem programa COMPSTRU koji se nalazi na Bilbao kristalografskom serveru (poglavlje 3.2.10), a rezultati su dati u tabeli 31. Relativne koordinate struktura DFT-tipa i odgovarajuće koordinate izvedene iz aristotipa, sa izračunatim vrednostima S , Δ , d_{\max} i d_{av} date su u Prilogu 1.

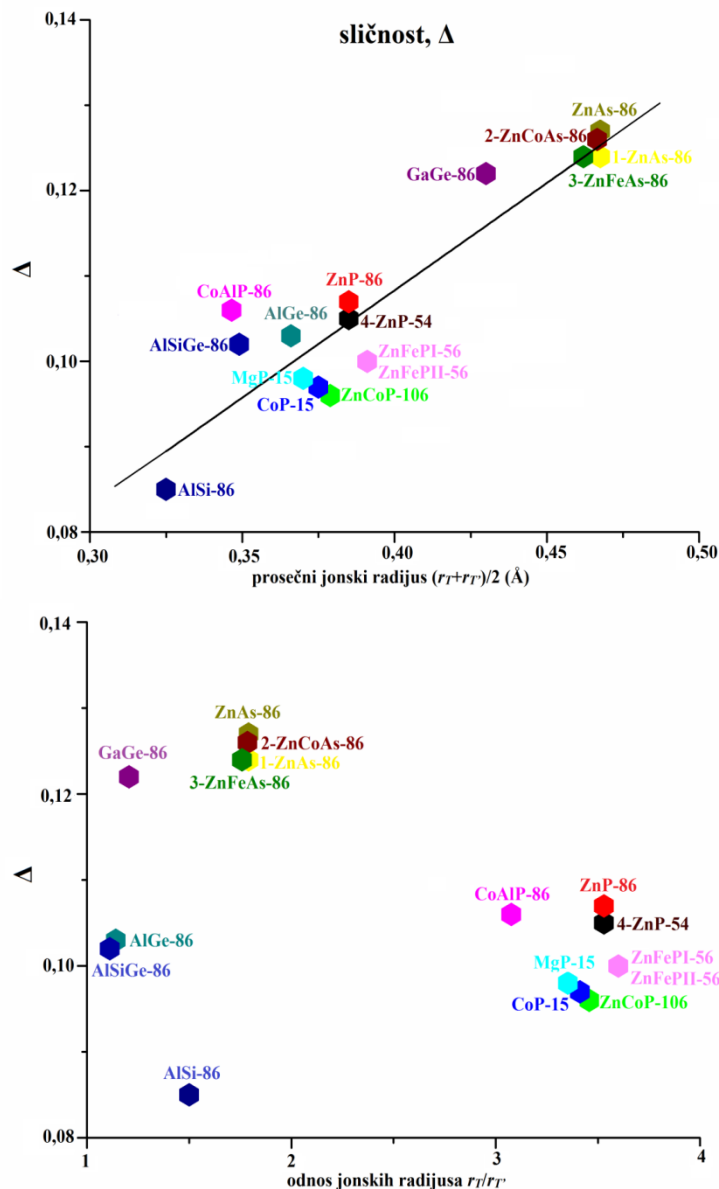
Na slikama 24 i 25 pokazano je da strukturne promene zavise ne samo od prosečnog jonskog radijusa $(r_T + r_{T'})/2$ nego i od odnosa jonskih radijusa $(r_T / r_{T'})$, gde je T (=Al, Co, Fe, Ga, Mg, Zn) dvovalentni ili trovalentni veći tetraedarski katjon, a T' je As, Ge, P, tetraedarski katjon manjeg radijusa i većeg oksidacionog broja (IV, V).

Linearna zavisnost sa visokim koeficijentom korelacije R pronađena je za stepen distorzije rešetke, S (slika 24) i meru sličnosti, Δ , u odnosu na prosečne jonske radijuse (slika 25). Za S u odnosu na $(r_T + r_{T'})/2$ dobijeni parametri linearne funkcije su $y = -0,031(6) + 0,138(14) \cdot x$, $R = 0,940(2)$ i za Δ u odnosu na $(r_T + r_{T'})/2$ izračunata linearna jednačina je $y = 0,001(13) + 0,268(31) \cdot x$ sa $R = 0,929(5)$. Stepem distorzije rešetke, S ,

varira od 0,0151 do 0,0370 i očekivano je najniži za $H_2(C_2H_8N_2)(AlSiO_4)_2$ (Dong *et al.*, 2008), a najveći za $H_2(C_2H_8N_2)(ZnAsO_4)_2$ (Bu *et al.*, 1998a), koji sadrži relativno veliki As. Mera sličnosti, Δ , varira od 0,085 do 0,127. Kao što je i očekivano, jedinjenje najbližije strukturnom modelu izvedenom iz aristotipa jeste $H_2(C_2H_8N_2)(AlSiO_4)_2$ (Dong *et al.*, 2008), dok se strukture $H_2(C_2H_8N_2)(ZnAsO_4)_2$ (Bu *et al.*, 1998a), ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs, kao i strukture $H_2(C_2H_8N_2)(GaGeO_4)_2$ (Bu *et al.*, 1998b), koje sadrže veće tetraedarske katjone, najviše razlikuju (slika 25).



Slika 24. Zavisnost stepena distorzije struktura DFT-tipa od prosečnih jonskih radijusa i odnosa jonskih radijusa.



Slika 25. Sličnost struktura DFT-tipa u zavisnosti od prosečnih jonskih radijusa i odnosa jonskih radijusa.

Distorzija rešetke, S , i sličnost struktura, Δ , ne zavisi linearno od odnosa jonskih radijusa, $r_T / r_{T'}$ (slike 24 i 25). Rezultati se mogu grubo svrstati u četiri grupe. U jednoj grupi je samo $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{AlSiO}_4)_2$ (Dong *et al.*, 2008) sa najnižim vrednostima S i Δ . Vrednosti S i Δ , dobijene za $\text{H}_{1,8}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Al}_{0,90}\text{Ge}_{0,73}\text{Si}_{0,37}\text{O}_4)_2$ i $\text{H}_{1,88}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Al}_{0,94}\text{Ge}_{0,43}\text{Si}_{0,63}\text{O}_4)_2$ (Ren *et al.*, 2009) koje pripadaju drugoj grupi, su nešto više od onih dobijenih za $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{AlSiO}_4)_2$. Najviše vrednosti S i Δ dobijene su za strukture $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{ZnAsO}_4)_2$ (Bu *et al.*, 1998a), ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs, i $\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{GaGeO}_4)_2$ (Bu *et al.*, 1998b), koje imaju $r_T / r_{T'}$ sličan

$H_2(C_2H_8N_2)(AlSiO_4)_2$. Ostale strukture pripadaju četvrtoj, najbrojnijoj grupi sa znatno većim odnosom jonskih radijusa, ali srednjim vrednostima S i Δ (slika 24 i 25). Odnos r_T/r_T' ogleda se i u simetriji prostorne grupe. Povećanje odnosa dovodi do transformacije i pojave niže simetrije. Kad je odnos r_T/r_T' između 1 i 2 samo se formiraju strukture u $P4_2/n$. Sa povećanjem odnosa r_T/r_T' , pojavljuju se strukture sa nižom simetrijom ili očiglednom neuređenošću. Snižavanje simetrije javlja se kao rezultat rotacije koordinacionih tetraedara, što uzrokuje odstupanje od idealnog strukturnog modela izvedenog iz aristotipa.

Utvrđeno je da strukturne razlike između idealnih i realnih modela zavise od radijusa katjona u tetraedarskim položajima. Strukture koje imaju veće tetraedarske katjone imaju veći stepen distorzije rešetke i manje sličnosti.

Interesantno je naglasiti da maksimalno pomeranje od idealnih položaja u svim strukturama pokazuju O2 atomi, tj. rogljevi tetraedara koji povezuju susedne 2D 4.8^2 mreže u 3D mreže. Prosečno rastojanje između položaja sparenih (poglavlje 3.2.10) atoma najmanje je za dve strukture monoklinične simetrije, a najveće za arsenate.

4.3. Mikroporozni cinkofosfati $[(C_2H_4(NH_3)_2)_2[Zn(PO_4)_2]]$ i $(NH_4)[(H_3N)Zn\{(PO_4)Zn\}_3]$

4.3.1. Uvod

Nekoliko cinkofosfata sa različitim odnosom Zn:P sintetisano je poslednjih godina hidrotermalnom metodom, koja se pokazala efikasnom za sintetisanje dobro iskristalisalih monokristala (Murugavel *et al.*, 2008; Parnham and Morris, 2007). U ovom poglavlju opisana su dva nova cinkofosfata (Karanović *et al.*, 2011):

1. neorgansko-organsko hibridno jedinjenje, $[(C_2H_4(NH_3)_2)_2[Zn(PO_4)_2]]$, (ZnP2), sa lančanom strukturom i odnosom Zn:P 1:2 i

2. neorgansko jedinjenje, $(NH_4)[(H_3N)Zn\{(PO_4)Zn\}_3]$, (Zn4P3), sa novim tipom otvorene 3D strukture i odnosom Zn:P = 4:3.

Oba jedinjenja dobijena su hidrotermalnom sintezom (poglavlje 3.1).

Poređenje ova dva jedinjenja sa jedinjenjima koja sadrže lance $TP_2O_8^{4-}$ ($T = Zn, Al$), kao u ZnP2, ili imaju otvorenu mrežnu 3D strukturu sa rogljevima povezanim tetraedrima i odnosom Zn:P 4:3, kao u Zn4P3, vrlo je interesantno za sistematizaciju strukturnih karakteristika cinkofosfata i aluminofosfata sličnih struktura.

Pretraživanje kristalografskih baza podataka dalo je svega osam jedinjenja sa T:P odnosom 1:2, podrazumevajući da im je struktura izgrađena od tetraedara TO_4 i PO_4 , $PO_3(OH)$ ili $PO_2(OH)_2$, koji su povezani deleći zajedničke rogljeve tako da formiraju beskonačne lance. Osim toga, postoje dva slična jedinjenja: $Cd_2[Cu(PO_4)_2] \cdot H_2O$, gde je Cu u kvadratno piramidalnoj koordinaciji (Stojanović *et al.*, 2008) i $[Zn(H_2O)_2(PO_2(OH)_2)_2] \cdot 2paba$ ($paba = H_2NC_6H_4COOH$) (Li *et al.*, 2009), sa cinkom u oktaedarskoj koordinaciji. Jedinjenja su uglavnom dobijena hidrotermalnom ili jonotermalnom sintezom. Sve strukture su niske simetrije, triklinične do rombične, a dominira prostorna grupa $P2_1/c$. U nekim slučajevima (npr. Gao *et al.*, 1996; Rajić *et al.*, 2003; Wragg *et al.*, 2010) primećena su kratka P–O rastojanja koja iznose približno 1,5 Å i ukazuju na dvostruku vezu P=O.

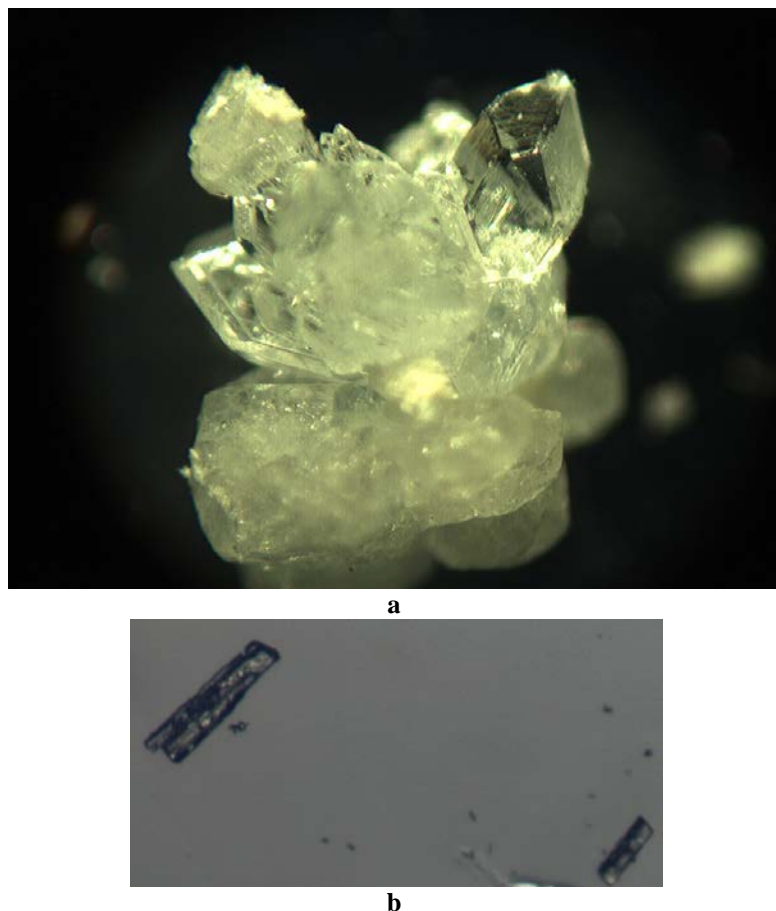
Bu i koautori (Bu *et al.*, 1996) u svom radu tvrde da u otvorenim 3D mrežnim strukturama cinkofosfata odnos Zn:P retko prelazi jedan. Međutim, jedinjenje Zn4P3 ima viši odnos koji iznosi 4:3, a pregledom literature utvrđeno je da isti odnos postoji u

najmanje 16 različitih cinkofosfata. Zajednička karakteristika takvih cinkofosfata jeste da su sačinjeni od tetraedarski koordinisanih atoma cinka i fosfora. Susedni tetraedri, koji dele zajedničke rogljeve, formiraju slojeve (2D strukture) ili otvorenu trodimenzionalnu mrežu (3D strukture), obe sa kanalima. Otvorenu 3D mrežnu strukturu Zn_4P_3 takođe karakterišu 8M kanali duž [100] sa NH_4^+ -katjonima smeštenim u njima. Druga tipična osobina ovih struktura jeste prisustvo Zn–O–Zn mostova, što je uvek praćeno trigonalno koordinisanim atomima kiseonika, pri čemu je treća veza uvek sa jednim atomom fosfora. Otvorene mrežne strukture cinkofosfata sa odnosom Zn:P od 4:3 predstavljaju interesantne primere složenih topologija koje su prikazane u poglavlju 4.3.2. Jedinstvene karakteristike strukture Zn_4P_3 su $ZnO_3(NH_3)$ -tetraedri i istovremeno prisustvo koordinisanih NH_3 -molekula i, u kanalima smeštenih, NH_4^+ -katjona.

U već pomenutom radu Bu i koautori (Bu *et al.*, 1996) tvrde da aluminosilikati mogu relativno lako varirati naelektrisanje 3D mreže menjanjem odnosa Si:Al. Na taj način balansiraju se naelektrisanja katjona i organskih templata, što veoma malo modifikuje topologiju 3D mreže. S druge strane, promene odnosa Zn:P uglavnom rezultuju u potpuno različitim 3D mrežama. To pokazuje da je kod cinkofosfata ograničena sposobnost variranja naelektrisanja mreže bez značajnih strukturnih promena. Činjenica da Zn^{2+} , osim koordinacionog broja 4, takođe može imati 5 i 6, ili čak mešovite koordinacione brojeve, kao kod $Zn_3[PO_3(OH)]_3 \cdot 3H_2O$ (Riou *et al.*, 1987) i $Zn_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (Riou *et al.*, 1986) povećava raznolikost novih vrsta cinkofosfatnih mreža.

4.3.2. Rezultati i diskusija

Oba ispitivana jedinjenja dobijena su u toku ispitivanja sistema SrO–ZnO–P₂O₅–NH₃–H₂O i odgovarajućih četvorokomponentnih sistema sa ili bez molekula koji usmeravaju i pomažu proces sinteze. Jedinjenje ZnP_2 kristališe u vidu bezbojnih prizmatičnih providnih kristala (prinos je približno 50 %) do 0,8 mm dužine, dok Zn_4P_3 kristališe u vidu igličastih bezbojnih providnih kristala (prinos je približno 30 %) do 0,4 mm dužine (slika 26).



Slika 26. Fotografije uzoraka posmatranih pod binokularnom lupom: a) ZnP2, b) Zn4P3.

Tabela 32. Kristalografski podaci za dva cinkofosfata.

	ZnP2	Zn4P3
prostorna grupa	<i>Pccn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
λ (Å)	0,71069	0,71069
μ (mm ⁻¹)	2,21	8,04
<i>a</i> (Å)	17,2060(3)	5,1896(10)
<i>b</i> (Å)	8,4950(7)	8,0221(16)
<i>c</i> (Å)	8,7840(3)	15,905(3)
α (°)	90	94,29(3)
β (°)	90	92,24(3)
γ (°)	90	108,58(3)
<i>V</i> (Å ³)	1283,91(11)	624,5(2)
<i>R</i> _{int}	0,019	0,033
<i>R</i> ₁	0,026	0,043
<i>wR</i> ₂	0,052	0,086

Tabela 32. nastavak

	ZnP2	Zn4P3
<i>S</i>	0,98	1,16
<i>Z</i>	4	2
ρ_c (g cm ⁻³)	1,964	3,092
broj izmerenih refleksija	3173	15289
broj nezavisnih refleksija	1312	2749
broj refleksija sa $I > 2\sigma(I)$	1110	2430
$\Delta\rho_{max}$ (e Å ⁻³)	0,30	1,49
$\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	-0,26	-0,77

Difrakcioni podaci za odabrane kristale prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.2.2. Strukture su rešene i utačnjene kako je opisano u poglavljima 3.2.2. i 3.2.3. Svim atomima osim vodonika utačnjavani su anizotropni parametri pomeranja, a vodonici su tretirani na način opisan u poglavlju 3.2.3.

U Zn4P3 ne postoji neuređenost koordinisanih molekula NH₃ i katjona NH₄⁺, kao ni H₂e²⁺-katjona u ZnP2, koja bi bila diktirana simetrijom prostorne grupe, a primećena je kod struktura sa topologijom DFT. Uočena su samo mala pomeranja ovih katjona nagoveštena izračunavanjem valenci veza.

Izabrani kristalografski i eksperimentalni podaci dati su u tabeli 32. Utačnjene koordinate date su u tabelama 33 i 35, a anizotropni parametri pomeranja atoma u tabelama 34 i 36. Odabrana rastojanja i uglovi dati su u tabelama 37 i 40, geometrija vodoničnih veza u tabelama 38 i 41, a rezultati izračunavanja valenci veza u tabelama 39 i 42.

Tabela 33. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnP2.

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq} (Å ²)
Zn1	0,7500	0,2500	0,03787(3)	0,01192(11)
P1	0,85127(3)	0,43809(5)	0,29828(5)	0,01108(13)
O1	0,92639(8)	0,36879(16)	0,36424(14)	0,0213(3)
O2	0,86384(10)	0,61179(14)	0,25799(13)	0,0244(4)
O3	0,83167(8)	0,34465(14)	0,15468(13)	0,0174(3)

Tabela 33. nastavak

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O4	0,78497(8)	0,42891(15)	0,41590(14)	0,0172(3)
N1	0,95485(10)	0,10664(17)	0,16815(17)	0,0180(4)
H11	1,0029	0,0696	0,1786	0,022*
H12	0,9495	0,1937	0,2235	0,022*
H13	0,946	0,1286	0,0706	0,022*
N2	0,84153(10)	-0,13574(18)	0,44634(16)	0,0186(4)
H21	0,8402	-0,2284	0,3992	0,022*
H22	0,7975	-0,0839	0,4283	0,022*
H23	0,8468	-0,1508	0,5461	0,022*
C1	0,89892(13)	-0,0124(2)	0,2206(2)	0,0227(5)
H31	0,9071	-0,1095	0,1648	0,027*
H32	0,8465	0,0238	0,1999	0,027*
C2	0,90787(12)	-0,0432(2)	0,38905(19)	0,0190(4)
H41	0,9558	-0,1002	0,4073	0,023*
H42	0,9107	0,0562	0,4432	0,023*

Vrednosti označene zvezdicom (*) su U_{iso} Tabela 34. Anizotropni parametri pomeranja atoma (Å²) za ZnP2.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn1	0,01209(18)	0,01207(16)	0,01160(17)	-0,00126(14)	0	0
P1	0,0122(3)	0,0109(2)	0,0102(2)	-0,0022(2)	0,00074(19)	-0,00061(17)
O1	0,0141(7)	0,0331(7)	0,0165(6)	0,0024(6)	-0,0031(6)	-0,0046(6)
O2	0,0437(10)	0,0112(6)	0,0183(6)	-0,0071(7)	0,0089(7)	-0,0009(5)
O3	0,0171(7)	0,0191(7)	0,0159(6)	-0,0024(6)	-0,0041(6)	-0,0046(5)
O4	0,0170(8)	0,0152(6)	0,0193(6)	0,0017(6)	0,0060(6)	0,0039(5)
N1	0,0177(9)	0,0196(8)	0,0166(8)	0,0062(7)	0,0008(7)	0,0007(6)
N2	0,0245(10)	0,0154(8)	0,0160(8)	0,0026(8)	0,0008(7)	-0,0018(6)
C1	0,0279(13)	0,0216(10)	0,0184(10)	-0,0028(10)	-0,0046(9)	0,0018(8)
C2	0,0201(11)	0,0205(10)	0,0165(10)	0,0011(9)	0,0005(9)	-0,0030(8)

Tabela 35. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri
pomeranja atoma za Zn₄P₃.

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Zn1	0,78135(12)	0,66656(8)	0,95952(4)	0,01313(16)
Zn2	0,38259(12)	0,86650(8)	0,86971(4)	0,01210(15)
Zn3	0,81628(12)	0,49811(8)	0,60721(4)	0,01224(15)
Zn4	1,08522(12)	0,92550(8)	0,61392(4)	0,01352(16)
P1	0,3635(3)	0,74253(16)	1,06110(8)	0,0092(3)
O11	0,5075(7)	0,7930(5)	0,9773(2)	0,0142(7)
O12	0,4195(8)	0,5735(5)	1,0826(3)	0,0185(8)
O13	0,0601(7)	0,7147(6)	1,0487(2)	0,0199(8)
O14	0,4940(8)	0,8838(5)	1,1331(2)	0,0165(8)
P2	0,8218(3)	0,74323(18)	0,77332(8)	0,0105(3)
O21	0,9823(7)	0,7655(5)	0,8613(2)	0,0134(7)
O22	0,9669(9)	0,9039(5)	0,7274(3)	0,0241(9)
O23	0,8200(8)	0,5701(5)	0,7263(2)	0,0194(8)
O24	0,5305(8)	0,7352(5)	0,7890(3)	0,0193(8)
P3	1,2108(3)	0,29815(16)	0,55202(8)	0,0092(3)
O31	1,1540(8)	0,2910(5)	0,4543(2)	0,0161(8)
O32	1,0104(8)	0,1320(5)	0,5821(3)	0,0194(8)
O33	1,5019(7)	0,2993(5)	0,5692(3)	0,0160(8)
O34	1,1666(8)	0,4628(5)	0,5938(2)	0,0165(8)
N1	1,4514(10)	0,9056(8)	0,6095(4)	0,0293(12)
H11	1,4517	0,825	0,5679	0,035*
H12	1,4996	0,8733	0,6585	0,035*
H13	1,5693	1,0095	0,6001	0,035*
N2	0,1629(13)	0,3365(9)	0,7815(4)	0,0367(14)
H21	0,0426	0,3495	0,8175	0,044*
H22	0,1547	0,3972	0,7375	0,044*
H23	0,3295	0,3772	0,8064	0,044*
H24	0,1236	0,2232	0,7634	0,044*

Vrednosti označene zvezdicom (*) su U_{iso}

Tabela 36. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za Zn₄P₃.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn1	0,0124(3)	0,0139(3)	0,0132(3)	0,0045(2)	0,0005(2)	0,0013(2)
Zn2	0,0117(3)	0,0125(3)	0,0121(3)	0,0038(2)	0,0008(2)	0,0007(2)
Zn3	0,0136(3)	0,0116(3)	0,0116(3)	0,0046(2)	0,0006(2)	-0,0001(2)
Zn4	0,0137(3)	0,0129(3)	0,0140(3)	0,0039(2)	0,0014(2)	0,0027(2)
P1	0,0092(6)	0,0099(6)	0,0083(6)	0,0030(5)	-0,0001(5)	0,0010(5)
O11	0,0162(18)	0,0203(19)	0,0094(17)	0,0096(15)	0,0044(14)	0,0040(15)
O12	0,025(2)	0,0106(17)	0,019(2)	0,0054(15)	-0,0055(16)	0,0022(15)
O13	0,0091(18)	0,037(2)	0,0133(19)	0,0070(16)	0,0014(15)	0,0024(17)
O14	0,024(2)	0,0125(17)	0,0111(18)	0,0037(15)	-0,0014(15)	0,0003(15)
P2	0,0107(6)	0,0156(6)	0,0061(6)	0,0055(5)	0,0001(5)	-0,0003(5)
O21	0,0061(16)	0,0237(19)	0,0082(17)	0,0017(14)	-0,0004(13)	0,0028(15)
O22	0,036(2)	0,022(2)	0,0107(19)	0,0031(18)	0,0052(17)	0,0052(17)
O23	0,027(2)	0,022(2)	0,0119(19)	0,0144(17)	-0,0006(16)	-0,0032(16)
O24	0,0121(18)	0,027(2)	0,018(2)	0,0085(16)	-0,0031(15)	-0,0065(17)
P3	0,0096(6)	0,0089(6)	0,0096(6)	0,0038(5)	0,0010(5)	0,0011(5)
O31	0,022(2)	0,0143(18)	0,0108(18)	0,0040(15)	-0,0015(15)	0,0016(15)
O32	0,0163(19)	0,0154(18)	0,028(2)	0,0050(15)	0,0054(16)	0,0128(17)
O33	0,0094(17)	0,0126(17)	0,025(2)	0,0038(14)	-0,0018(15)	-0,0026(16)
O34	0,0175(19)	0,0136(18)	0,019(2)	0,0070(15)	0,0005(15)	-0,0029(15)
N1	0,017(3)	0,032(3)	0,041(3)	0,012(2)	0,002(2)	0,002(3)
N2	0,043(4)	0,047(4)	0,019(3)	0,015(3)	-0,007(2)	-0,001(3)

Tabela 37. Međuatomska rastojanja (\AA) i uglovi ($^\circ$) u strukturi ZnP₂.

Zn1-O3	1,9167(12)	O3-Zn1-O3 ⁱ	115,27(7)
Zn1-O3 ⁱ	1,9167(12)	O3-Zn1-O4 ⁱⁱ	113,20(5)
Zn1-O4 ⁱⁱ	1,9545(12)	O3 ⁱ -Zn1-O4 ⁱⁱ	101,12(5)
Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	1,9545(12)	O3-Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	101,12(5)
<Zn1-O> ⁱ	1,936(11)	O3 ⁱ -Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	113,20(5)
P1-O3	1,5281(12)	O4 ⁱⁱ -Zn1-O4 ⁱⁱⁱ	113,51(8)
P1-O2	1,5327(12)	O3-P1-O2	109,92(7)
P1-O1	1,5339(14)	O3-P1-O1	107,37(7)
P1-O4	1,5411(13)	O2-P1-O1	109,75(9)
<P1-O>	1,534(3)	O3-P1-O4	111,33(8)

Tabela 37. nastavak

N1–C1	1,470(2)	O2–P1–O4	107,93(8)
N2–C2	1,475(2)	O1–P1–O4	110,55(7)
C1–C2	1,511(3)	P1–O3–Zn1	145,25(9)
		P1–O4–Zn1 ^{IV}	129,40(8)

Simetrijski kodovi: (i) $-x+3/2, -y+1/2, z$; (ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (iii) $-x+3/2, y, z-1/2$; (iv) $-x+3/2, y, z+1/2$.

$$^{\dagger}\text{Izračunato kao } \sigma_d = \sqrt{\sum_m (d_m - \bar{d})^2 / m(m-1)}$$

Tabela 38. Vodonične veze u strukturi ZnP2.

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
N1–H11···O1 ^v	0,89	2,129	2,888(2)	142,76
N1–H11···O2 ^v	0,89	2,386	3,187(2)	149,80
N1–H12···O1	0,89	1,974	2,858(2)	171,45
N1–H13···O1 ⁱⁱ	0,89	1,844	2,722(2)	168,57
N2–H21···O2 ^{ix}	0,89	1,883	2,736(2)	159,79
N2–H22···O4 ⁱ	0,89	1,939	2,810(2)	165,63
N2–H23···O2 ^{vi}	0,89	1,913	2,772(2)	161,54

*kurzivom su date veze manje verovatnoće

Simetrijski kodovi: (i) $-x+3/2, -y+1/2, z$; (ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (vi) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ix) $x, y-1, z$.

Tabela 39. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnP2.

atom	veza	v_{ij}	Σv_{ij}
Zn1	Zn1–O3 ($\times 2$)	0,56	2,14
	Zn1–O4 ($\times 2$)	0,51	
P1	P1–O3	1,27	5,00
	P1–O2	1,25	
	P1–O1	1,25	
	P1–O4	1,22	
O1	O1–P1	1,25	1,25
O2	O2–P1	1,25	1,25
O3	O3–Zn1	0,56	1,83
	O3–P1	1,27	
O4	O4–Zn1	0,51	1,73
	O4–P1	1,22	

Tabela 40. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u strukturi Zn₄P₃.

Zn1–O13 ⁱ	1,912(4)	O12 ⁱⁱ –Zn1–O11	106,96(17)
Zn1–O12 ⁱⁱ	1,928(4)	O21–Zn1–O11	105,89(15)
Zn1–O21	1,985(4)	O14 ⁱⁱⁱ –Zn2–O24	115,99(18)
Zn1–O11	2,009(4)	O14 ⁱⁱⁱ –Zn2–O21 ^{iv}	112,57(17)
<Zn1–O>	1,959(23)	O24–Zn2–O21 ^{iv}	109,31(16)
Zn2–O14 ⁱⁱⁱ	1,903(4)	O14 ⁱⁱⁱ –Zn2–O11	112,18(17)
Zn2–O24	1,933(4)	O24–Zn2–O11	99,77(16)
Zn2–O21 ^{iv}	1,970(4)	O21 ^{iv} –Zn2–O11	105,90(16)
Zn2–O11	2,001(4)	O33 ^{iv} –Zn3–O23	112,34(18)
<Zn2–O>	1,952(21)	O33 ^{iv} –Zn3–O34	115,67(16)
Zn3–O33 ^{iv}	1,921(4)	O23–Zn3–O34	104,63(17)
Zn3–O23	1,936(4)	O33 ^{iv} –Zn3–O31 ^v	113,16(16)
Zn3–O34	1,944(4)	O23–Zn3–O31 ^v	106,95(17)
Zn3–O31 ^v	1,984(4)	O34–Zn3–O31 ^v	103,18(17)
<Zn3–O>	1,946(13)	O32 ^{vi} –Zn4–O22	103,66(18)
Zn4–O32 ^{vi}	1,916(4)	O32 ^{vi} –Zn4–N1	121,3(2)
Zn4–O22	1,931(4)	O22–Zn4–N1	110,2(2)
Zn4–N1	1,961(5)	O32 ^{vi} –Zn4–O31 ^v	111,15(17)
Zn4–O31 ^v	1,994(4)	O22–Zn4–O31 ^v	105,39(17)
<Zn4–O>	1,947(17)	N1–Zn4–O31 ^v	104,3(2)
P1–O14	1,520(4)	O14–P1–O13	110,7(2)
P1–O13	1,521(4)	O14–P1–O12	107,3(2)
P1–O12	1,534(4)	O13–P1–O12	112,0(2)
P1–O11	1,570(4)	O14–P1–O11	110,6(2)
<P1–O>	1,536(12)	O13–P1–O11	110,6(2)
P2–O24	1,523(4)	O12–P1–O11	105,4(2)
P2–O23	1,524(4)	O24–P2–O23	109,5(2)
P2–O22	1,526(4)	O24–P2–O22	111,3(3)
P2–O21	1,569(4)	O23–P2–O22	112,6(2)
<P2–O>	1,536(11)	O24–P2–O21	108,0(2)
P3–O34	1,521(4)	O23–P2–O21	108,4(2)
P3–O33	1,521(4)	O22–P2–O21	106,8(2)
P3–O32	1,529(4)	O34–P3–O33	111,6(2)
P3–O31	1,564(4)	O34–P3–O32	110,5(2)
<P3–O>	1,534(10)	O33–P3–O32	110,1(2)

Tabela 40. nastavak

O13 ⁱ -Zn1-O12 ⁱⁱ	120,42(18)	O34-P3-O31	108,9(2)
O13 ⁱ -Zn1-O21	103,76(16)	O33-P3-O31	108,3(2)
O12 ⁱⁱ -Zn1-O21	103,42(17)	O32-P3-O31	107,4(2)
O13 ⁱ -Zn1-O11	114,77(17)		

Simetrijski kodovi: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y+1, z$; (vii) $x, y-1, z$.

$$^i \text{Izračunato kao } \sigma_d = \sqrt{\sum_m (d_m - \bar{d})^2 / m(m-1)}$$

Tabela 41. Sume valenci veza ($\sum v_{ij}$) u strukturi Zn4P3.

atom	veza	v_{ij}	$\sum v_{ij}$
Zn1	Zn1-O13 ⁱ	0,57	2,02
	Zn1-O12 ⁱⁱ	0,55	
	Zn1-O21	0,47	
	Zn1-O11	0,44	
Zn2	Zn2-O14 ⁱⁱⁱ	0,58	2,06
	Zn2-O24	0,54	
	Zn2-O21 ^{iv}	0,49	
	Zn2-O11	0,45	
Zn3	Zn3-O33 ^v	0,56	2,08
	Zn3-O23	0,54	
	Zn3-O34	0,52	
	Zn3-O31 ^v	0,47	
Zn4	Zn4-O32 ^{vi}	0,56	2,09
	Zn4-O22	0,54	
	Zn4-N1	0,52	
	Zn4-O31 ^v	0,46	
P1	P1-O14	1,30	4,98
	P1-O13	1,30	
	P1-O12	1,25	
	P1-O11	1,13	
P2	P2-O24	1,29	5,00
	P2-O23	1,29	
	P2-O22	1,28	
	P2-O21	1,14	

Tabela 41. nastavak

atom	veza	ν_{ij}	$\Sigma \nu_{ij}$
P3	P3–O34	1,30	5,01
	P3–O33	1,30	
	P3–O32	1,26	
	P3–O31	1,15	

Simetrijski kodovi: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iii) $-x+1, -y+2, -z+2$; (iv) $x-1, y, z$; (v) $-x+2, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y+1, z$.

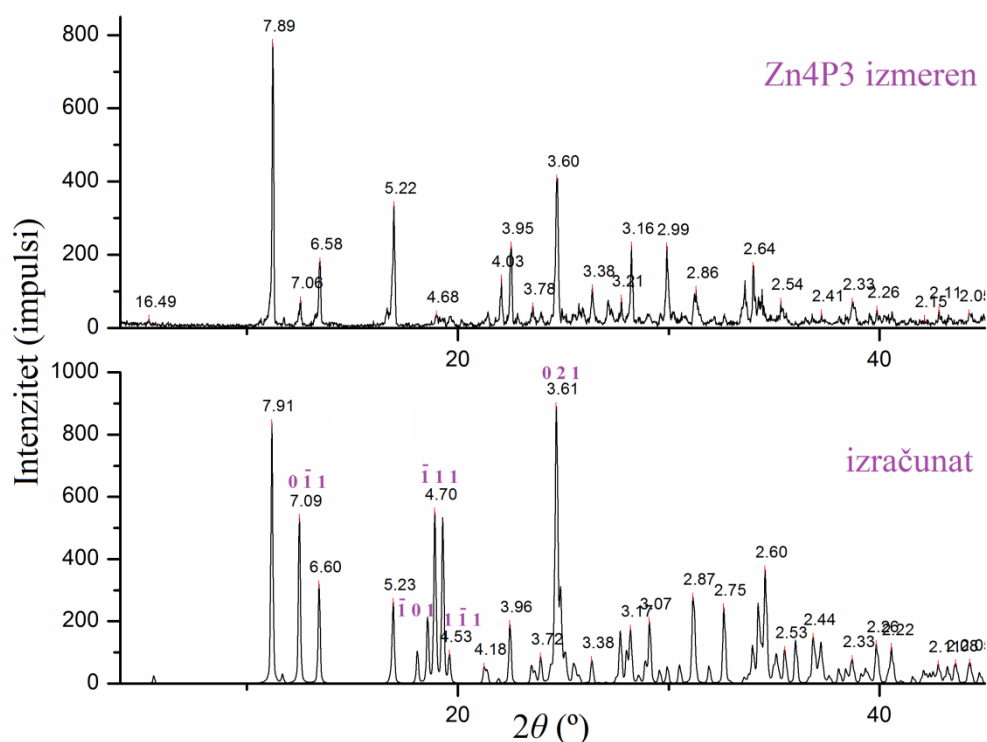
Tabela 42. Geometrija vodoničnih veza u strukturi Zn4P3.

D–H···A	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
N1–H11···O33 ^{viii}	0,89	2,383	3,232(8)	159,68
N1–H12···O24 ⁱ	0,89	2,448	3,322(8)	167,19
N1–H12···O22 ⁱ	0,89	2,553	3,210(8)	131,28
N1–H13···O32 ^{ix}	0,89	2,224	2,960(6)	139,78
N1–H13···O33 ^{vi}	0,89	2,54	3,201(7)	131,72
N2–H21···O13 ^x	0,89	2,271	2,987(7)	137,34
N2–H22···O34 ^{iv}	0,89	2,382	3,221(7)	157,62
N2–H22···O23 ^{iv}	0,89	2,55	3,114(8)	121,77
N2–H23···O12 ⁱⁱ	0,89	2,087	2,880(7)	148,48
N2–H23···O14 ⁱⁱ	0,89	2,757	3,212(9)	113,21
N2–H24···O22 ^{xi}	0,89	2,443	3,325(8)	172,19

*kurzivom su date veze manje verovatnoće

Simetrijski kodovi: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+2$; (iv) $x-1, y, z$; (vi) $x, y+1, z$; (viii) $-x+3, -y+1, -z+1$; (ix) $x+1, y+1, z$; (x) $-x, -y+1, -z+2$; (xi) $x-1, y-1, z$.

Radi provere faznog sastava uzorka, izdvojeni su pod binokularnom lupom monokristali, sprašeni u ahatnom avanu i prikupljeni su difrakcioni podaci pod uslovima datim u poglavlju 3.2.5. Dijagram praha dat je na slici 27.a, a radi poređenja na slici 27.b prikazan je izračunati dijagram iz podataka za monokristal. Izmereni difraktogram pokazuje vrlo dobro poklapanje sa izračunatim modelom, a razlika u intenzitetima izmerenih i izračunatih refleksija ($0 \bar{1} 1, \bar{1} 0 1, \bar{1} 1 1, 1 \bar{1} 1, 0 2 1$) je verovatno posledica usmerene orijentacije.



Slika 27. Rendgenski dijagram praha uzorka Zn₄P₃ (a) i dijagram izračunat iz podataka za monokristal (b).

Da bi se ispitale spektroskopske osobine snimljeni su ramanski spektri oba kristala. Eksperimentalni uslovi dati su u poglavlju 3.2.7.

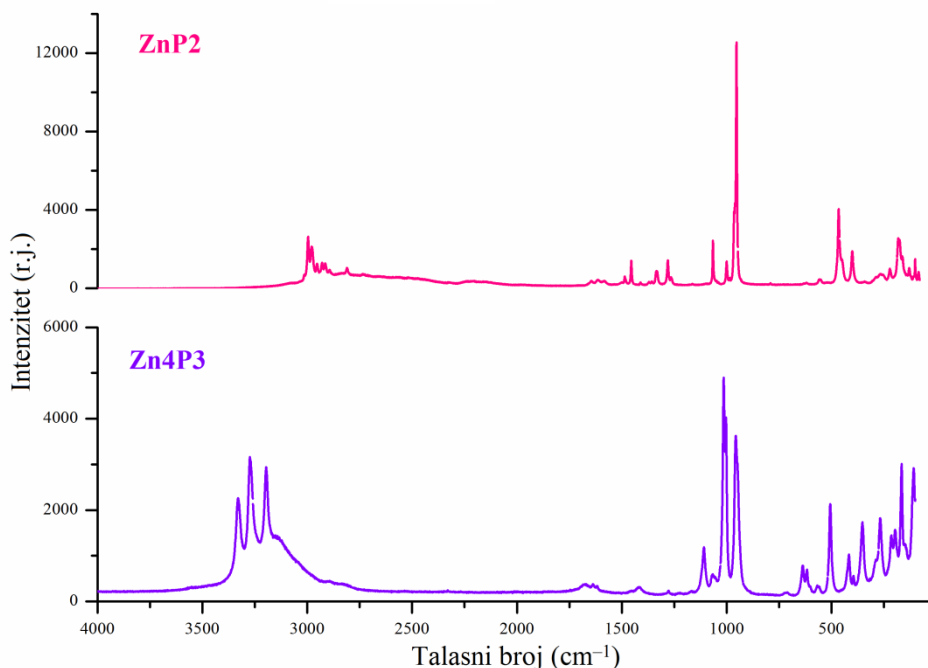
Ramanski spektri ZnP₂ i Zn₄P₃ prikazani su na slikama 28.a i 28.b, a talasni brojevi i opisi traka u tabeli 43. Nije ih moguće precizno definisati zbog velikog broja traka prisutnih na dijagramu i zbog činjenice da mnoge vibracije koje pripadaju različitim grupama atoma padaju u isti opseg. Međutim, različiti opsezi frekvencija mogu biti određeni na sledeći način.

Tabela 43. Talasni brojevi i opisi traka ramanskih spektara ZnP2 i Zn4P3.

ZnP2		Zn4P3		
talasni brojevi (cm ⁻¹)	intenzitet*	talasni brojevi (cm ⁻¹)	intenzitet*	vibracije**
		3330	vs	
		3275	vs	νNH_3
		3198	vs	
3015	vw			
2996	m			νNH_3
2979	m			
2954	w			
2930	w			
2914	w			νCH_2
2893	vw			
2810	w			
1664	w	1698	vs	
1617	w	1620	m	δNH_3
1584	w			
1502	vw			
1486	w			δCH_2
1456	m			
1413	w			
		1280	vs	$\delta\text{CH}_2/\text{NH}_3$
		1120	m	
		1104	m	
		1067	m	
		1015	vs	νPO_4
		1005	vs	
		957	m	
		947	sh	

*Intenziteti pikova: m - srednji, w - slab, vw - veoma slab.

**Vibracije: ν - istežuće, δ - savijajuće.



Slika 28. Ramanski spektri ZnP2 i Zn4P3.

U oblasti visokih frekvencija jedinjenja ZnP2 (od 4000 do 1200 cm^{-1}) javljaju se trake slabih intenziteta koje su posledica N–H istežućih vibracija i istežućih vibracija CH_2 -grupa (slika 28). Pikovi u opsegu od 3015 do 2979 cm^{-1} pripadaju νNH_3 asimetričnim i simetričnim istežućim vibracijama (Capitelli *et al.*, 2006). Njihove frekvencije nešto su niže zbog vodoničnih veza (Nakamoto *et al.*, 1955). Pikovi u opsegu talasnih brojeva od 2954 do 2810 cm^{-1} pripadaju istežućim vibracijama CH_2 -grupa [$\nu_{\text{asim}}\text{CH}_2$: 2954 (w) i 2930 (w) cm^{-1} i $\nu_{\text{sim}}\text{CH}_2$: 2914 (w), 2893 (vw) i 2810 (w) cm^{-1}] (Philip and Aruldas, 1990; John *et al.*, 2000). Veoma slabe i široke ramanske trake između ~ 2700 i 2000 cm^{-1} verovatno pripadaju $\nu(\text{N}-\text{H}\cdots\text{O})$ (Philip and Aruldas, 1990). Pomeranje traka ka ovom regionu ukazuje na uključenost amina u vodonične veze različitih jačina (Annamma *et al.*, 2000) što je u dobroj saglasnosti sa strukturnim ispitivanjima $(\text{N})-\text{H}\cdots\text{O}-\text{P} = 1,913 - 2,129 \text{ \AA}$ (tabela 38 i 42) i u korelaciji sa literaturnim podacima (Nakamoto *et al.*, 1955) frekvencija istežućih vibracija u funkciji rastojanja u vodoničnim vezama. Trake između 1665 i 1584 cm^{-1} su posledica makazastih savijajućih vibracija νscNH_3 (Batista de Carvalho *et al.*, 1990). Pikovi između 1502 i 1413 cm^{-1} pripadaju CH_2 makazastim vibracijama (Philip and Aruldas, 1990; Capitelli *et al.*, 2006).

Trake ispod 1200 cm^{-1} posledica su vibracija PO_4^- i ZnO_4 -grupa i vibracija kristalne rešetke. Pikovi između 1200 i 750 cm^{-1} predstavljaju asimetrične i simetrične P–O istežuće vibracije. U oblasti ispod 750 cm^{-1} javljaju se trake koju su posledica savijajućih vibracija PO_4 -grupa, vibracija ZnO_4 i različite trake koje su posledica vibracija kristalnih rešetki prisutnih jedinjenja.

Ramanski spektar Zn_4P_3 odražava kompleksnost kristalne strukture i pokazuje veliku sličnost sa strukturno povezanim amonijum-(cink, galijum)-fosfatima sa topologijom trodimenzionalne mreže tipa analcima i paracelzijana (Logar *et al.*, 2001; Mrak *et al.*, 2002). Veliki broj traka prouzrokovan je postojanjem tri kristalografski različita tetraedra PO_4 i četiri kristalografski različita tetraedra $\text{Zn}\varphi_4$ (φ je O ili NH_3), kao i molekula NH_3 i NH_4^+ -grupe. Ranije objavljeni spektralni podaci ortofosfata koji sadrže i jon NH_4^+ i koordinisani NH_3 -molekul su retki. Stoga, pokušaji poređenja nisu mogući. Ipak, različiti opsezi frekvencija mogu biti upoređeni na sledeći način.

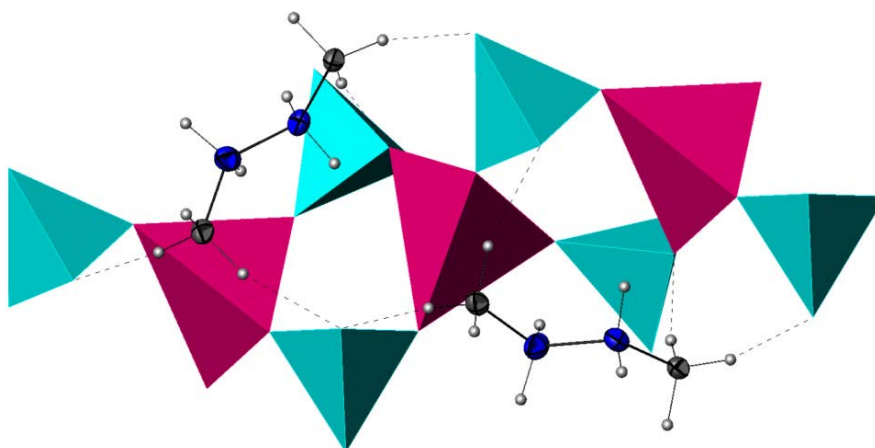
Opseg najviših frekvencija ($4000\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) srednjeg intenziteta pokazuje trake N–H istežućih vibracija (slika 28). Opseg od $3400\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ čine tri trake istežućih $\nu\text{N–H}$ [$\nu_{\text{asim}}\text{NH}_3$: 3275 cm^{-1} , $\nu_{\text{sim}}\text{NH}_3$: 3330 cm^{-1} i $\nu_{\text{sim}}\text{NH}_4^+$: 3198 cm^{-1}]. U delu spektra oko 1600 cm^{-1} javljaju se savijajuće vibracije, $\nu\text{CH}_2/\text{NH}_3$, a oko 1280 cm^{-1} $\nu\text{CH}_2/\text{NH}_3$.

Trake ispod 1200 cm^{-1} potiču od vibracija PO_4 i $\text{Zn}\varphi_4$ -grupa i rešetke. Pikovi između 1200 i 750 cm^{-1} predstavljaju asimetrične i simetrične istežuće P–O vibracije [$\nu_{\text{asim}}\text{PO}_4$: 1120 (m), 1104 (m), 1067 (m), 1015 (vs), 1005 (vs) cm^{-1} i $\nu_{\text{sim}}\text{PO}_4$: 957 (m) i 947 (sh) cm^{-1}]. U regionu ispod 750 cm^{-1} pojavljuju se trake koje su posledica savijajućih vibracija PO_4 -grupa i kristalnih rešetki prisutnih jedinjenja.

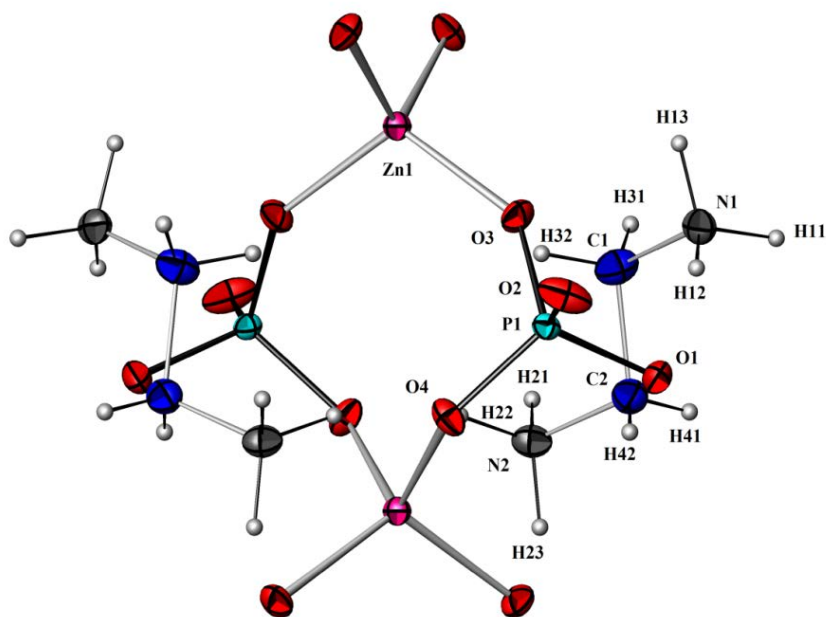
Činjenica da ni asimetrične ni simetrične savijajuće vibracije nisu podeljene, kao i položaji istežućih traka, potvrđuju da NH_4^+ -katjoni relativno slobodno rotiraju u kanalu u kom su smešteni (Baran and Rabe, 1999), što je određeno i strukturnom analizom.

Kristalna struktura Zn_2P sačinjena je od beskonačnih neorganskih lanaca $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$, koji se protežu duž pravca [001]. Lanci su međusobno povezani vodoničnim vezama formiranim između NH_3 -grupa iz dvostruko protonovanog etilendiamina, H_2en^{2+} , i atoma kiseonika iz susednih lanaca (slika 29). U Zn_2P , atom cinka nalazi se u specijalnom položaju $4d$ i koordinisan je sa po dva simetrijska ekvivalenta O3 i O4, sa srednjim međuatomskim rastojanjem $1,94(1)\text{ \AA}$, čineći blago deformisanu tetraedarsku

geometriju (tabela 37, slika 30). Ova vrednost veoma je bliska vrednosti (1,95 Å) izračunatoj iz sume efektivnih jonskih radijusa za Zn^{2+} i O^{2-} (0,60 i 1,35 Å za cink u koordinaciji 4 i za kiseonik u koordinaciji 2). Sva četiri atoma kiseonika iz ZnO_4 -tetraedra dvostruko su koordinisana i kao posledica toga atomi cinka povezani su sa četiri susedna atoma fosfora preko mostova Zn–O–P. Na taj način svaki ZnO_4 -tetraedar povezan je sa četiri PO_4 -tetraedra, dok je svaki PO_4 povezan sa dva ZnO_4 deleći jedan atom kiseonika (slika 29). Atom fosfora nalazi se u opštem položaju i pokazuje skoro pravilnu tetraedarsku koordinaciju sa rastojanjima P–O od 1,5281(12) do 1,5411(13) Å i srednjim međuatomskim rastojanjem P–O od 1,534(3) Å, što je u saglasnosti sa izračunatom vrednošću (1,52 Å) iz sume efektivnih jonskih radijusa za P^{5+} i O^{2-} jone. Dva ZnO_4 - i dva PO_4 -tetraedra povezana su preko svojih apikalnih kiseonika tako da njihovi centralni katjoni formiraju prstenove 4M, koji su međusobno povezani preko veza O–Zn–O (slike 29 i 30).

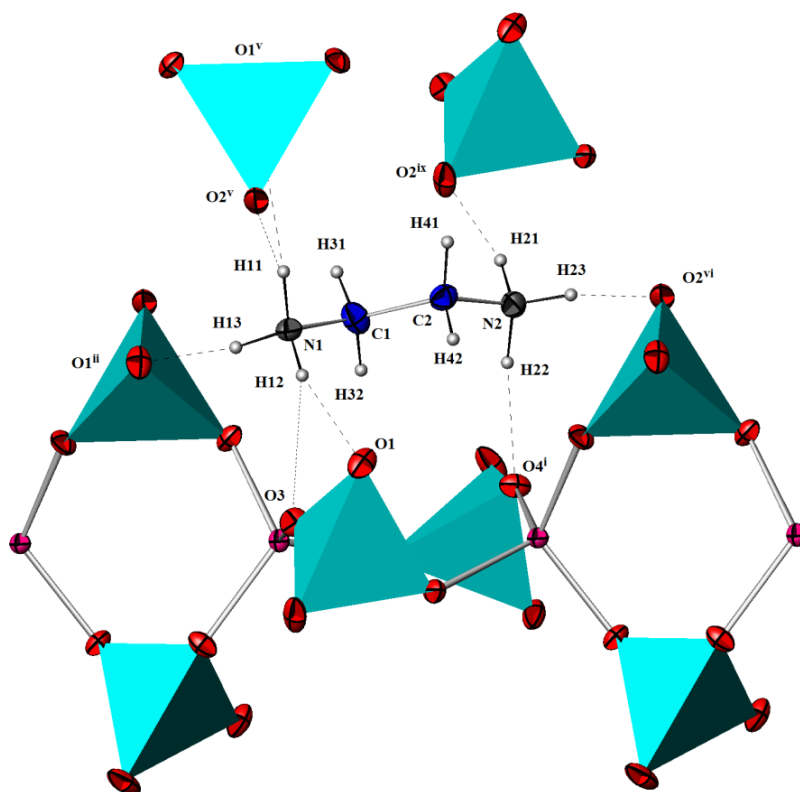


Slika 29. Poliedarski prikaz dela strukture ZnP_2 sa lancima $\text{ZnP}_2\text{O}_8^{4-}$ izgrađenim od tetraedara ZnO_4 (ružičasti) i PO_4 (tirkizni) koji su povezani preko zajedničkih rogljeva. Lanci su vodoničnim vezama povezani sa H_2en^{2+} -katjonima. Tamnoplavi elipsoidi predstavljaju C, a tamnosivi N atome. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom od 50 %, a sfere H atoma proizvoljnog su radijusa.



Slika 30. Projekcija u *ac*-ravni $4M$ prstena i katjona H_2en^{2+} sa oznakama atoma u strukturi ZnP_2 . Tetraedri ZnO_4 i PO_4 formiraju $\text{ZnP}_2\text{O}_8^{4-}$ -lanac koji se pruža duž pravca $[001]$ (*a*-osa je horizontalna). Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom od 50 %, a sfere H atoma proizvoljnog su radijusa.

Prostor između lanaca ispunjen je katjonima H_2en^{2+} koji povezuju lance kroz mrežu vodoničnih veza. Katjoni H_2en^{2+} imaju *anti* konformaciju sa torzionim uglom N1-C1-C2-N2 $168,1(2)^\circ$. Atomi azota su trostruki donori vodoničnih veza. Obe grupe NH_3 su povezane sa kiseonicima iz različitih neorganskih lanaca (slika 31).



Slika 31. Deo strukture ZnP2 koji prikazuje mrežu vodoničnih veza (isprekidane linije) između NH_3 -grupa iz H_2en^{2+} -katjona i atoma kiseonika iz lanca $\text{ZnP}_2\text{O}_8^{4-}$. Tačkaste linije predstavljaju manje verovatne vodonične veze. [Simetrijski kodovi: (i) $-x+3/2, -y+1/2, z$; (ii) $x, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$; (vi) $x, -y+1/2, z+1/2$; (ix) $x, y-1, z$.] Zbog preglednosti prikazani su samo tetraedri PO_4 (tirkizni) iz različitih lanaca.

Prva N1H_3 -grupa povezana je vodoničnim vezama sa tri simetrijska ekvivalenta atoma O1, dok je druga N2H_3 -grupa povezana vodoničnim vezama sa dva O2 i jednim O4 atomom (slika 31), sa $\text{N}\cdots\text{O}$ rastojanjima od 2,722(2) do 2,888(2) Å (tabela 38). Ova rastojanja odgovaraju umereno jakim vodoničnim vezama (poglavlje 3.2.4). Oko N1 nalaze se tri udaljenija atoma kiseonika na rastojanjima od 2,932(2) (O3) do 3,187(2) Å (O2^v), [simetrijski kod: (v) $-x+2, y-1/2, -z+1/2$] pokazujući da su moguće i druge orijentacije N1H_3 -grupe. U toku utajnjavanja strukture pretpostavljeno je da su obe NH_3 -grupe u potpunosti uređene u jednoj orijentaciji. Izračunavanje valenci veza pokazuje da Zn–O i P–O dužine veza odgovaraju prisustvu divalentnog cinka i petovalentnog fosfora. Sume valenci veza terminalnih O1 i O2 atoma, koji su vezani samo za fosfor, znatno su manje od formalnog naelektrisanja kiseonika ($\sum v_{ij}$ je 1,25 i 1,26 v.j. za O1 i O2) što ukazuje da se oba kiseonika ponašaju kao trostruki akceptori

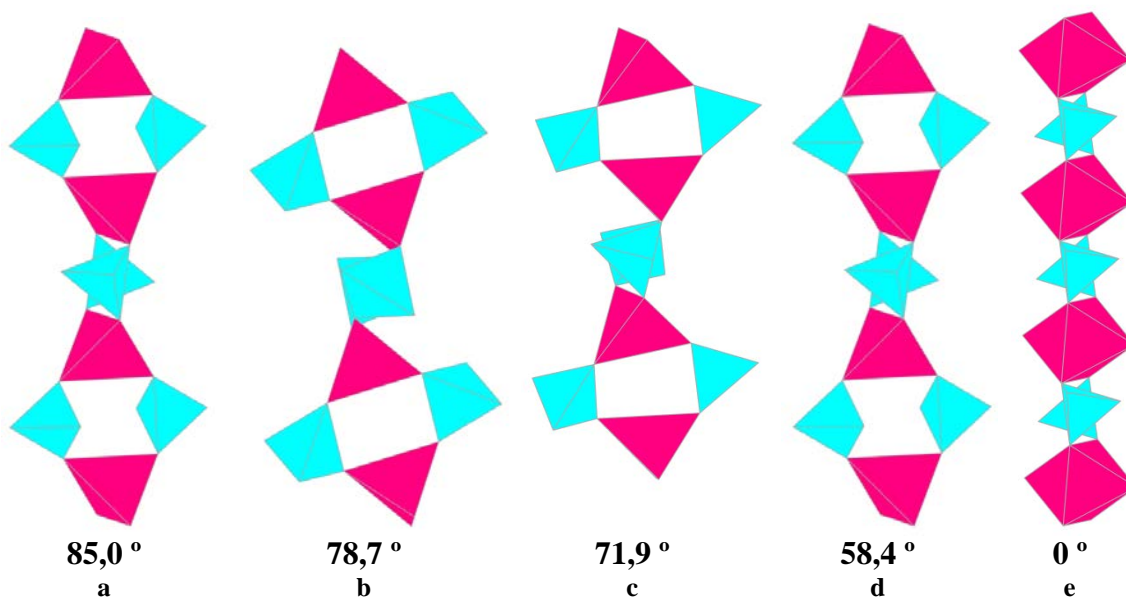
vodoničnih veza. Ovo je očigledno za O1. Pretpostavljajući rotaciju NH_3 -grupe, O2 takođe može biti trostruki akceptor vodonične veze. Suma valenci veza za dvostruko koordinisane kiseonike O3 i O4 nešto su manje od 2 ($\sum v_{ij}$ je 1,83 i 1,74 v.j. za O3 i O4), što pokazuje da su O3 i O4 jednostruki akseptori vodoničnih veza. Ponovo, ovo je očigledno za O4, dok je za O3 moguće u slučaju različite orijentacije NH_3 -grupa.

Strukture lančanih fosfata sa odnosom $T:P$ ($T = \text{Zn}, \text{Al}$) od 1:2, slične strukturi ZnP_2 , imaju određeni stepen fleksibilnosti, koja se može izraziti „uglom obrtanja lanca” (slika 32), a to je ugao između ravni susednih $4M$ prstenova definisan sa dva T i dva P atoma.

Kao što se vidi u tabeli 41, ovaj ugao može varirati između 0 i 85°. Međutim, u poslednja dva jedinjenja prikazana u tabeli 44 (br. 10 i 11) kao posledica uslova koje zahteva (kvadratno planarna ili oktaedarska) geometrija, ugao je ograničen na 0°. Stoga je stvarni interval mnogo uži, približno od 58 do 85°.

Tabela 44. Obrtni uglovi lanaca za fosfate sa $T:P$ odnosom 1:2 ($T = \text{Zn}, \text{Al}, \text{Cu}$).

br.	formula	simetrija, prostorna grupa	obrtni ugao lanca (°)	literatura
1	$(\text{H}_2\text{en})[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$, $\text{H}_2\text{en} = \text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2^{2+}$ = diprotonovani etilendiamin	rombična, $Pccn$	85,0	Karanović <i>et al.</i> , 2011
2	$(\text{NH}_4)(1,2\text{-H}_2\text{dap})[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$, $\text{H}_2\text{dap} = \text{C}_3\text{H}_{16}\text{N}_3^{2+}$ diprotonovani 1,2-diaminopropan	rombična, $Pc2_1n$	84,6	Rajić <i>et al.</i> , 2003
3	$(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{en})[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$	rombična, $Pccn$	82,2	Gao <i>et al.</i> , 1996
4	$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})[\text{Al}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$, $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}^+$ = protonovani 1-etilpiridin	monoklinična, $P2_1/c$	78,7	Wragg <i>et al.</i> , 2010
5	$(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4)[\text{Zn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4$ = bis-(aminopropil)piperazin	rombična, $Pbca$	71,9	Ayi <i>et al.</i> , 2001
6	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Al}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2^+$ = protonovani 1-etil-3-metilimidazolin, modifikacija I	monoklinična, $P2_1/c$	71,1	Wragg <i>et al.</i> , 2010
7	$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)[\text{Al}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2^+$ = protonovani 1-etil-3-metilimidazolin, modifikacija II	triklinična, $P\bar{1}$	70,3	Wragg <i>et al.</i> , 2010
8	$(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Zn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$, $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2^+$ = protonovani metilpiperazin	monoklinična, $P2_1/c$	66,4	Ayi <i>et al.</i> , 2001
9	$(\text{NH}_4)[\text{Zn}(\text{PO}_3(\text{OH}))(\text{PO}_2(\text{OH}))_2]$	triklinična, $P\bar{1}$	58,4	Boudjada <i>et al.</i> , 1980
10	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_2(\text{OH}))_2] \cdot 2\text{paba}$, $\text{paba} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ = p-aminobenzenska kiselina	monoklinična, $P2_1/c$	0	Li <i>et al.</i> , 2009
11	$\text{Cd}_2[\text{Cu}(\text{PO}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	triklinična, $P\bar{1}$	0	Stojanović <i>et al.</i> , 2008

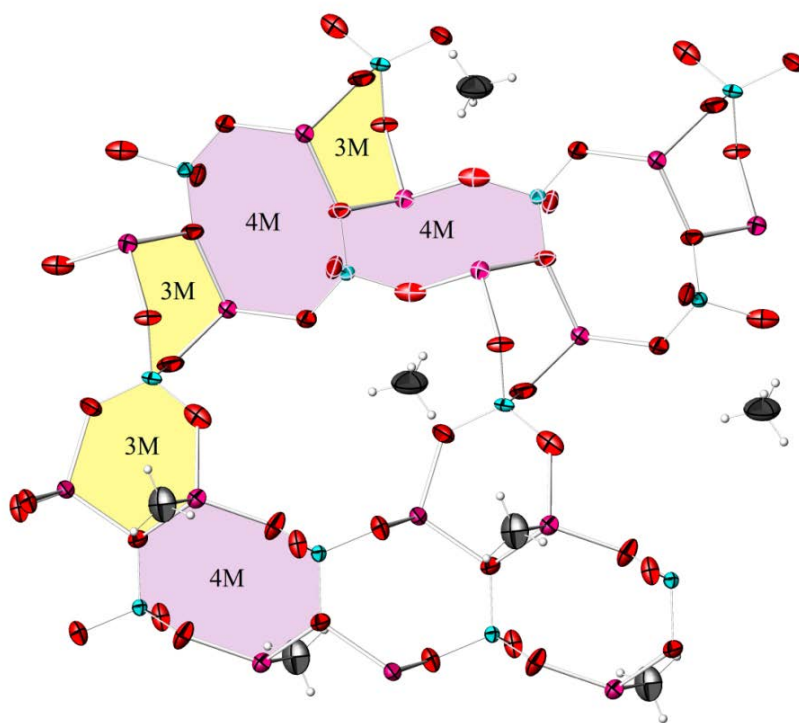


Slika 32. Karakteristični primeri i odgovarajući obrtni uglovi lanaca u lančanim cinkofosfatima sa odnosom T:P od 1:2 ($T = \text{Zn, Al}$): a) $(\text{H}_2\text{en})[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$, b) $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})[\text{Al}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$, c) $(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4)[\text{Zn}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d) $(\text{NH}_4)[\text{Zn}(\text{PO}_3(\text{OH}))(\text{PO}_2(\text{OH})_2)]$, e) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_2(\text{OH})_2)_2] \cdot 2\text{paba}$. (Za skraćenice i literaturu pogledati tabelu 44.)

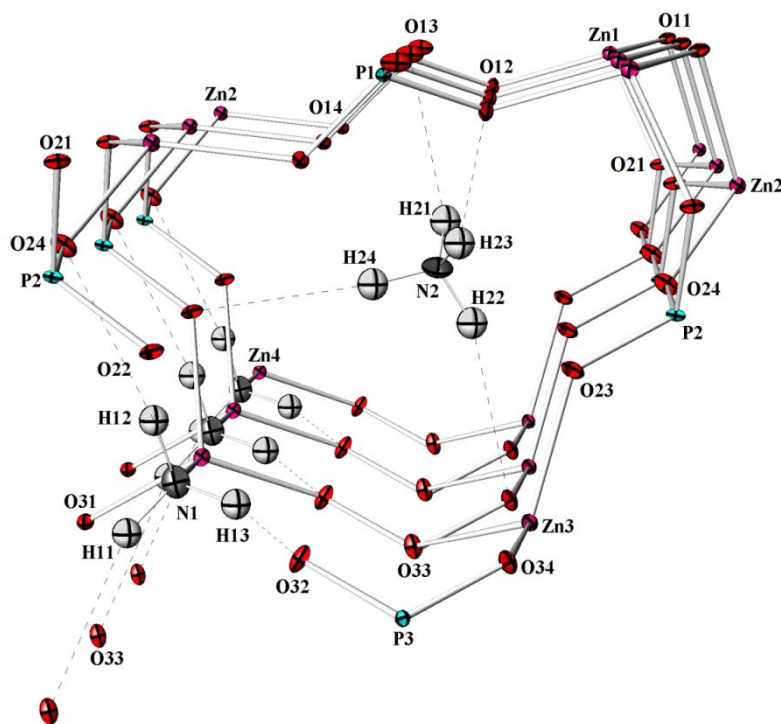
Postoje velike sličnosti ZnP2 sa strukturama $(\text{NH}_4)(1,2\text{-H}_2\text{dap})[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$ (Rajić *et al.*, 2003) i $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{en})[\text{Al}(\text{PO}_4)_2]$ (Gao *et al.*, 1996), iako oba aluminofosfata sadrže dodatne NH_4^+ -katjone zbog održavanja balansa naelektrisanja. Ova tri jedinjenja, zajedno sa $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})[\text{Al}(\text{PO}_3(\text{OH}))_2]$ (Wragg *et al.*, 2010), čine grupu sa velikim obrtnim uglom lanca (srednja vrednost 83°). Srednja vrednost za preostalih pet struktura je 68° i ova jedinjenja uvek sadrže protonovane fosfatne grupe. Shodno tome, čini se da je prisustvo unutar- i međulančanih vodoničnih veza koje uključuju HPO_4^{2-} -grupe, glavni faktor koji utiče na vrednost obrtnog ugla lanca, gde vrednost ugla opada sa porastom broja takvih vodoničnih veza. Ovo potvrđuje najmanja vrednost ugla nađena u $(\text{NH}_4)[\text{Zn}(\text{PO}_3(\text{OH}))(\text{PO}_2(\text{OH})_2)]$ (Boudjada *et al.*, 1980), gde su takođe prisutne grupe H_2PO_4^- .

Za razliku od ZnP2 u kristalnoj strukturi Zn4P3 pojavljuju se osim Zn–O–P i Zn–O–Zn mostovi. Veći sadržaj Zn u Zn4P3 (Zn:P odnos 4:3) uzrok je formiranja Zn–O–Zn veza, sa premošćavajućim atomima kiseonika u trigonalnoj koordinaciji i dodatnom vezom sa atomom fosfora. Kao posledica, pored 4M prstenova, tetraedarski katjoni formiraju 3M prstenove. Stoga se, uzimajući u obzir mrežu Zn–O i P–O veza, za

strukturu ovog jedinjenja može reći da je sastavljena od tetraedarskih prstenova $3M$ i $4M$ formiranih od rogljevima povezanih tetraedara PO_4 i $Zn\phi_4$, $\phi = O, NH_3$ (slika 33). Osim $Zn-O-Zn$ veza i $3M$ prstenova, struktura ovog jedinjenja pokazuje još jednu specifičnost cinkofosfata, tj. 3D mrežu sa kanalima koji se u Zn_4P_3 protežu duž $[100]$ (slika 34). Zidove kanala grade osmočlani prstenovi mrežnih katjona $Zn_2-P_1-Zn_1-P_2-Zn_3-P_3-Zn_4-P_2$.



Slika 33. Deo strukture Zn_4P_3 u projekciji približnop duž $[110]$ (c -osa je vertikalna) koji prikazuje povezanost $3M$ i $4M$ prstenova. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom od 50 %.

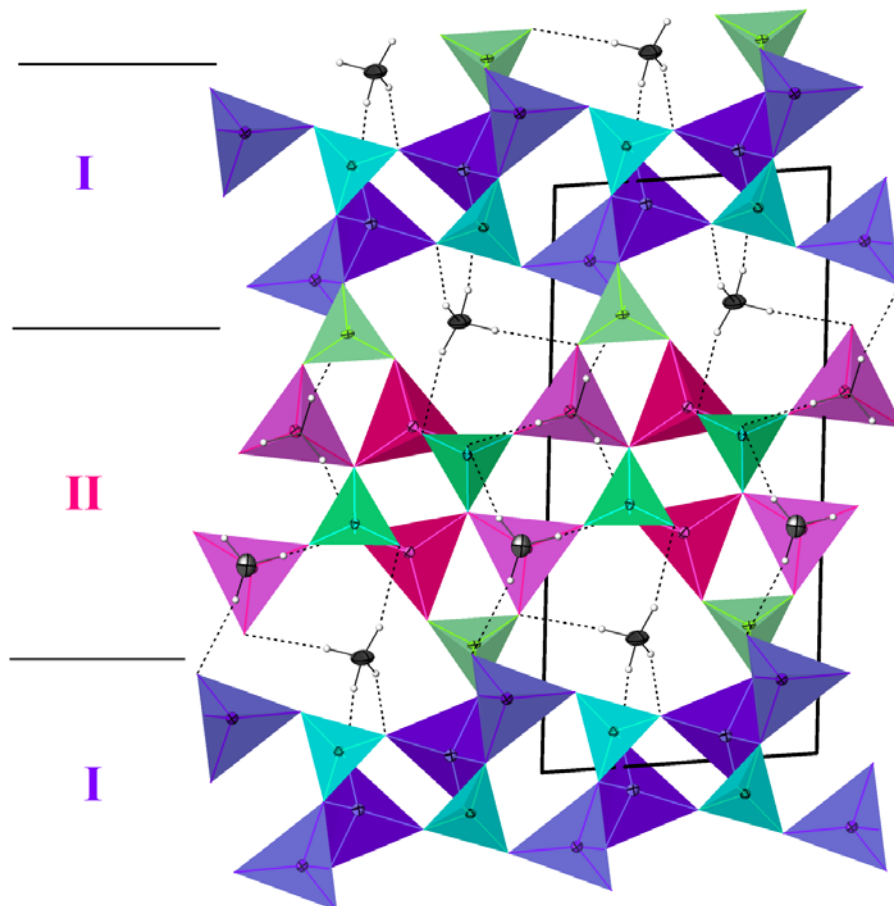


Slika 34. Prikaz strukture u perspektivi 8*M* kanala i NH₄⁺-katjona u strukturi Zn₄P₃ orijentisanog približno duž [100] (*b*-osa je horizontalna).

Balans naelektrisanja 3D mreže, čija je formula [(H₃N)Zn{(PO₄)Zn₃}]⁻, postignut je katjonima amonijuma NH₄⁺ smeštenim u kanalima. Prstenovi koji formiraju zidove kanala povezani su u pravcu *a*-ose, a samo dva mosta Zn–O–P (Zn₂–O₂₁–P₂ i Zn₃–O₃₃–P₃) povezuju susedne prstenove (slika 34). Korišćenjem programa PLATON (Spek, 2009) izračunata je zapremina kanala koja iznosi 47,5 Å³, što je 7,6 % zapremine jedinične ćelije (624,5 Å³). Izračunati centar kanala (0,851 0,684 0,230) vrlo je blizu koordinata za N₂ (0,837 0,663 0,219).

Struktura ovog jedinjenja ima pseudoslojeviti karakter i može biti podeljena u dva tipa pravilno smenjajućih talasastih pseudoslojeva, koji dele zajedničke P₂O₄-tetraedre i paralelni su ravni (001) (slika 35). Zajednički P₂O₄-tetraedri spajaju pseudoslojeve i smešteni su tako da dva kiseonika (O₂₁ i O₂₄) pripadaju pseudosloju I, a druga dva (O₂₂ i O₂₃) pseudosloju II. Između pseudoslojeva prisutna je mreža vodoničnih veza koja dodatno doprinosi njihovom povezivanju. Izuzimajući zajedničke P₂O₄-tetraedre, oba tipa pseudoslojeva sadrže dva kristalografski različita položaja cinka i jedan položaj fosfora. Pseudosloj I smešten je između $z \approx -0,33$ i $0,33$ i sadrži Zn₁O₄, Zn₂O₄ i P₁O₄ koordinacione tetraedre. Pseudosloj II smešten je u centralnom

delu jedinične ćelije i sačinjavaju ga koordinacioni tetraedri Zn_3O_4 , $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)$ i P_3O_4 . Njegove granice su između $z \approx 0,33$ i $0,67$.

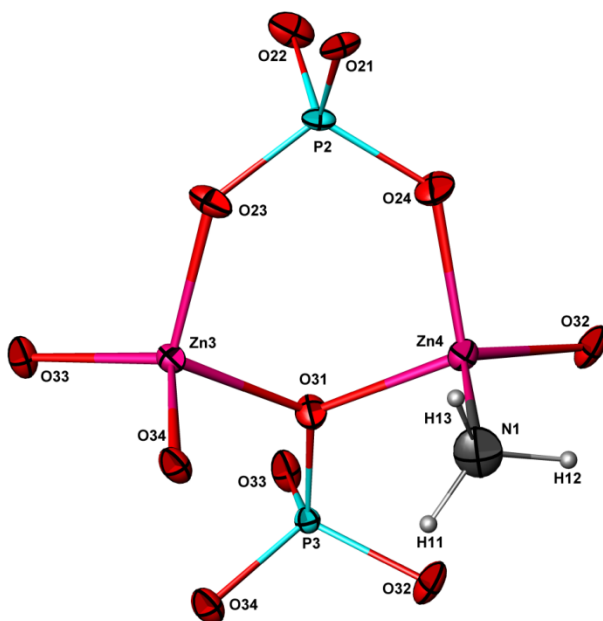


Slika 35. Projekcija strukture Zn_4P_3 duž $[100]$ (c -osa je vertikalna) koja prikazuje ZnO_4 , PO_4 i $\text{ZnO}_3(\text{NH}_3)$ u pseudosloju I (ljubičast je ZnO_4 , a tirkizni PO_4) i u pseudosloju II (ružičasti su ZnO_4 i $\text{ZnO}_3(\text{NH}_3)$, a zeleni PO_4). U kanalima su smešteni NH_4^+ -joni. Sfere za N_2 i H proizvoljnog su radijusa. Isprekidane linije predstavljaju vodonične veze.

Osnovna razlika između slojeva je prisustvo koordinisanih NH_3 -molekula u pseudosloju II i beskonačnih $\text{Zn}_1\text{-O}_{11}\text{-Zn}_2\text{-O}_{21}\text{-Zn}_1$ lanaca u pseudosloju I (slika 35). Takvi lanci ne postoje u pseudosloju II, gde grupe od dva tetraedra, Zn_3O_4 i $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)$, dele samo jedan kiseonik O_{31} , u trigonalnoj koordinaciji. Sa izuzetkom terminalnih NH_3 -grupa, tetraedri Zn_3O_4 i $\text{Zn}_4\text{O}_3(\text{NH}_3)$ dele sve rogljeve sa susednim PO_4 -tetraedrima.

Struktura ovog jedinjenja može da se opiše i na treći način pomoću osnovnih strukturnih jedinica. Svaka osnovna strukturna jedinica sadrži dva ZnO_4 i dva PO_4 -

tetraedra koji imaju zajedničke rogljeve: $Zn1O_4$, $Zn2O_4$, $P1O_4$ sa $P2O_4$ uključeni su u izgradnju dve strukturne jedinice, dok su $Zn3O_4$, $Zn4O_3(NH_3)$, $P3O_4$ i ponovo $P2O_4$ uključeni u formiranje jedne strukturne jedinice (slika 36). Na taj način strukturu izgrađuju tri slične osnovne strukturne jedinice.



Slika 36. Osnovna strukturna jedinica kod Zn_4P_3 predstavljena $3M$ prstenom sačinjenim od dva ZnO_4 -tetraedra (φ je O ili NH_3) i jednog PO_4 -tetraedra sa trostruko koordinisanim O31.

Slične osnovne strukturne jedinice postoje, ne samo u strukturama sa odnosom $Zn:P = 4:3$, nego i kod jedinjenja gde je taj odnos 1:1, kao kod $(NH_4)[Zn_2(PO_4)(PO_3)(OH)]$ (Bircsak and Harrison, 1998), $(NH_4)[Zn_{2-x}Co_x(PO_4)(PO_3(OH))]$ ($x \approx 0,12$) (Gao *et al.*, 1997), kao i u $NaH(ZnPO_4)_2$ i $CsH(ZnPO_4)_2$ (Nenoff *et al.*, 1993).

Izolovani jedni od drugih, svi tetraedri PO_4 uglavnom su pravilni sa manjim varijacijama O–P–O uglova sa vrednostima između $105,4(2)$ i $112,6(2)^\circ$, dok O–Zn–O uglovi više odstupaju i nalaze se u intervalu od $99,8(2)$ do $121,3(2)^\circ$ (tabela 40). Rastojanja $T-O$ za trostruko koordinisane kiseonike (O11, O21 i O31) su duža u odnosu na rastojanja $T-O$ dvostruko koordinisanih kiseonika i kreću se za P–O između $1,564(4)$ i $1,570(4)$, dok su za Zn–O u intervalu $1,984(4) - 2,009(4) \text{ \AA}$. U $Zn_4O_3(NH_3)$ -

tetraedru prosečno Zn4–O rastojanje je 1,95(2) Å, što je približno jednako dužini veze Zn4–N [1,961(5) Å].

Rezultati izračunavanja valence veza potvrđuju prisustvo dvovalentnog cinka i petovalentnog fosfora. Sume valenci veza trostruko koordinisanih kiseonika O11, O21 i O31 su malo uvećane u odnosu na sume dvostruko koordinisanih kiseonika, ali i dalje zadovoljavaju opisanu geometriju (Σv_{ij} je 2,03, 2,10 i 2,08 za O11, O21 i O31), dok su za dvostruko koordinisane atome nešto manje (Σv_{ij} je 1,80, 1,87, 1,88, 1,82, 1,82, 1,83, 1,83, 1,86 i 1,82 za O12, O13, O14, O22, O23, O24, O32, O33 i O34). Uzimajući u obzir da su O12, O13, O22, O24, O32, O33 i O34, kao i O14 i O23 jednostruki akceptori vodoničnih veza sa N1H₃ i N2H₄⁺-grupa, valence veza su dobro izbalansirane.

Koordinisani molekuli amonijaka N1H₃ vezani su za 3D mrežne atome O33, O24 i O32 relativno slabim vodoničnim vezama sa N···O rastojanjima između 2,960(6) i 3,322(8) Å (poglavlje 3.2.4). Prilikom utučnjavanja strukture, pretpostavljeno je da se molekul amonijaka nalazi u samo jednoj orijentaciji, iako su postojale indikacije da je prisutna i dodatna orijentacija (tabela 42). Međutim, utučnjavanje sa blagim ograničenjima dalo je pouzdanu geometriju. Amonijum jon, N2H₄⁺, vezan je vodoničnim vezama za četiri 3D mrežna atoma kiseonika sa N···O rastojanjima od 2,880(7) do 3,325(8) Å. Prema utučnjenom strukturnom modelu, svi dvostruko koordinisani kiseonici, izuzev O14 i O23, ponašaju se kao jednostruki akceptori vodoničnih veza. Na osnovu N2···O rastojanja (tabela 42), izračunavanja valenci veza i pretpostavljajući rotaciju N2H₄⁺-grupe, atomi O14 i O23 takođe mogu biti akceptori vodoničnih veza u slučaju drugačije orijentacije N2H₄⁺-grupa.

Pregledom literature utvrđeno je da isti odnos Zn:P kao u Zn4P3 postoji u najmanje 16 različitih cinkofosfata (tabela 45). Prva četiri jedinjenja iz tabele 45 imaju 2D (slojevitu) strukturu, a sve ostale imaju otvorenu 3D mrežnu strukturu sa neorganskim jonima ili organskim molekulima i jonima kao gostima.

Tabela 45. Dimenzionalnost mreže i gustina tetraedarskog atoma za cinkofosfate sa Zn:P odnosom 4:3.

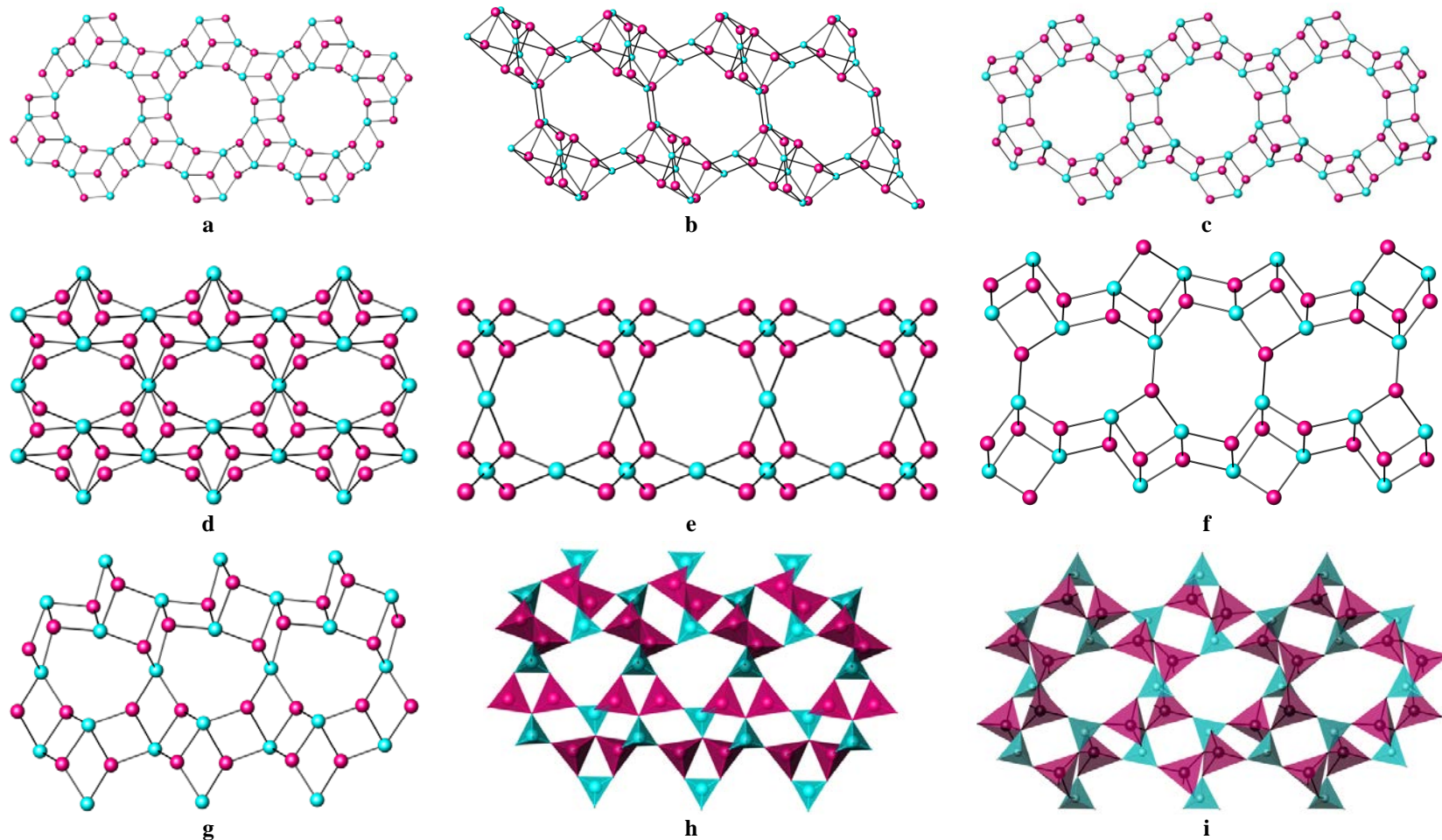
redni broj	formula	simetrija, prostorna grupa	gustina T-atoma (T/1000Å ³) ¹	literatura
2D				
1	(Htea)[Zn ₄ (pbc) ₃], Htea = C ₆ H ₁₆ N ⁺ protonovani trietilamin, pbc ³⁻ = OOCCH ₂ PO ₃ , anjon 4-fosfano- benzenske kiseline, H ₃ pbc	monoklinična, P2 ₁	7,55	Chen <i>et al.</i> , 2008
2	(Hdabco) ₂ [Zn ₈ (pbc) ₆]·6H ₂ O, Hdabco = C ₆ H ₁₂ N ₂ ⁺ = protonovani 1,4-diazabicilo[2.2.2]oktan	romboedarska, R $\bar{3}$	8,61	Jin-Tang Li <i>et al.</i> , 2008
3	(C ₃ H ₄ N ₂) ₃ [Zn _(4-x) Co _x (PO ₃ (OH)(PO ₄) ₂)] (x=0.25), C ₃ H ₄ N ₂ = imidazol	triklinična, P $\bar{1}$	13,29	Liu <i>et al.</i> , 2005
4	(C ₃ H ₄ N ₂) ₃ [Zn ₄ (PO ₃ (OH))(PO ₄) ₂]	triklinična, P $\bar{1}$	13,39	Cui and Yao, 2001; Xing <i>et al.</i> , 2002
3D				
5	Rb _{2,906} [Zn ₄ O(PO ₄) ₃]·3.524H ₂ O*	teseralna, F $\bar{4}3c$	15,51	Harrison <i>et al.</i> , 1996*
6	(CH ₆ N) ₃ [Zn ₄ O(PO ₄) ₃], CH ₆ N ⁺ = protonovani metilamin	monoklinična, P2 ₁	15,68	Harrison <i>et al.</i> , 1999
7	Na ₃ [Zn ₄ O(PO ₄) ₃]·6H ₂ O*	romboedarska, R3c	15,90	Harrison <i>et al.</i> , 1996*
8	(C ₆ H ₁₇ N ₃)[Zn ₄ (OH)(PO ₄) ₃], C ₆ H ₁₇ N ₃ ²⁺ = diprotonovani 1-(2-aminoetil)piperazin	triklinična, P $\bar{1}$	17,68	Kongshaug <i>et al.</i> , 2000a
9	(C ₃ H ₁₀ N)[Zn ₄ (H ₂ O)(PO ₄) ₃], C ₃ H ₁₀ N ⁺ = protonovani trimetilamin	triklinična, P $\bar{1}$	18,76	Bu <i>et al.</i> , 1996
10	(C ₃ H ₆ N ₂)[Zn ₄ (OH)(PO ₄) ₃], C ₃ H ₆ N ₂ ²⁺ = diprotonovani imidazol	monoklinična, P2 ₁ /n	19,28	Natarajan <i>et al.</i> , 2000
11	(C ₂ H ₈ N)(H ₃ O)[Zn ₄ (H ₂ O)(PO ₄) ₃] ₂ ·H ₂ O, C ₂ H ₈ N ⁺ = protonovani dimetilamin	rombična, Pnn2	19,92	Neeraj and Cheetham, 2002
12	(C ₂ H ₈ N)[Zn ₄ (H ₂ O)(PO ₄) ₃], C ₂ H ₈ N ⁺ = protonovani etilamin	monoklinična, P2 ₁ /n (14)	19,97	Song <i>et al.</i> , 1994
13	(NH ₄)[(H ₃ N)Zn{(PO ₄)Zn} ₃]	triklinična, P $\bar{1}$	22,42	Karanović <i>et al.</i> , 2011
14	(CH ₆ N)[Zn ₄ (PO ₄) ₃], CH ₆ N ⁺ = protonovani metilamin	rombična, Pbca	22,71	Song <i>et al.</i> , 2003
15	H[Zn ₄ (PO ₄) ₃]·H ₂ O	triklinična, P $\bar{1}$	23,70	Bu <i>et al.</i> , 1996
16	(NH ₄)(H ₃ O)[Zn ₄ (PO ₄) ₃] ₂ ·H ₂ O	triklinična, P $\bar{1}$	23,90	Neeraj <i>et al.</i> , 2004
17	K[Zn ₄ (PO ₄) ₃]	rombična, Pccn	25,66	Averbuch- Pouchot and Durif, 1979

*Samo dva člana serije izostrukturalnih jedinjenja opšte formule T₃[Zn₄O(XO₄)₃](H₂O)_n (T = Na, K, Rb, Cs; X = P, As; n = 3–6) [Harrison *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 1999], kao primeri prikazani su u ovoj tabeli.

Vrednosti gustina T -atoma (poglavlje 2.3) poznatih struktura sa odnosom Zn:P = 4:3 takođe su date u tabeli 45. Gustina T -atoma u Zn_4P_3 iznosi 22,42. Ova vrednost, mala zapremina kanala (samo 7,6 % jedinične ćelije) i prisustvo 25 % trigonalno koordinisanih atoma kiseonika pokazuje da Zn_4P_3 pripada slabo otvorenim strukturama.

U strukturama datim u tabeli 45, prisutni su različiti kanali. Sve strukture uključujući Zn_4P_3 imaju $8M$ kanale, sa dodatnim $6M$ kanalima u tri slučaja: $H[Zn_4(PO_4)_3] \cdot H_2O$ (Bu *et al.*, 1996), $(NH_4)(H_3O)[Zn_4(PO_4)_3]_2 \cdot H_2O$ (Neeraj *et al.*, 2004) i $(C_2H_8N)(H_3O)[Zn_4(H_2O)(PO_4)_3]_2 \cdot H_2O$ (Neeraj and Cheetham, 2002). Samo u strukturi $(C_6H_{17}N_3)[Zn_4(OH)(PO_4)_3]$ (Kongshaug *et al.*, 2000a) postoji sistem $12M$ i $8M$ kanala, u kojima se nalaze $C_6H_{17}N_3$ i terminalna OH-grupa koji koordinišu cink.

Sve 3D strukture iz tabele 45 imaju trostruko koordinisane atome kiseonika i beskonačne Zn–O–Zn lance kao delove 3D mreže. Izuzeci su članovi serije opšte formule $T_3[Zn_4O(XO_4)_3](H_2O)_n$ ($T = Na, K, Rb, Cs$; $X = P, As$; $n = 3-6$) (Harrison *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 1999; Harrison *et al.*, 2000), gde su mostovni atomi kiseonika tetraedarski koordinisani sa četiri atoma Zn. Poznato je da je jedan od faktora koji povećava odnos Zn:P, formiranje mostova Zn–O–Zn sa trigonalno ili tetraedarski koordinisanim atomima kiseonika (Bu *et al.*, 1996).



Slika 37. Nodalni prikaz (ružičasti i tirkizni čvorovi predstavljaju ZnO_4^- i PO_4 -tetraedre) različitih topologija slojeva u cinkofosfatima sa odnosom Zn:P od 4:3: a) $(\text{Hdabco})_2[\text{Zn}_8(\text{pbc})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2), b) $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3[\text{Zn}_{(4-x)}\text{Co}_x(\text{PO}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_2)]$ ($x=0,25$) i $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3[\text{Zn}_4(\text{PO}_3(\text{OH})(\text{PO}_4)_2)]$ (3, 4), c) $(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3)[\text{Zn}_4(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ (8), d) $\text{K}[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3]$ (17), e) $T_3[\text{Zn}_4\text{O}(\text{XO}_4)_3](\text{H}_2\text{O})_n$ ($T = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; X = \text{P}, \text{As}; n = 3-6$) (5, 7), f) $(\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N})[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3], (\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2)[\text{Zn}_4(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ (9, 10), $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})(\text{H}_3\text{O})[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (11), $(\text{NH}_4)(\text{H}_3\text{O})[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16) i $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3]$ (12), g) $(\text{CH}_6\text{N})[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3]$ (14) i $(\text{NH}_4)[(\text{H}_3\text{N})\text{Zn}\{(\text{PO}_4)\text{Zn}\}_3]$ (13). Poliedarski prikaz u: h) $(\text{NH}_4)[(\text{H}_3\text{N})\text{Zn}\{(\text{PO}_4)\text{Zn}\}_3]$ (13), i) $(\text{CH}_6\text{N})[\text{Zn}_4(\text{PO}_4)_3]$ (14). (Za skraćenice i literaturu videti tabelu 45. Brojevi u zagradama odgovaraju brojevima u tabeli 45.)

Otvorene mrežne strukture cinkofosfata sa odnosom Zn:P 4:3 predstavljaju interesantne primere složenih topologija (slika 37). Prema teoriji grafova, 3D mreže mogu biti predstavljene krugovima (čvorovima) koji predstavljaju ZnO_4 i PO_4 tetraedre (Krivovichev, 2008). Prema istoj toj teoriji dva čvora na grafu povezana su kad odgovarajući tetraedri dele zajedničke rogljeve.

Primeri grafova cinkofosfatnih struktura sa Zn:P odnosom 4:3 dati su na slici 37. Slika 37.a predstavlja slojeve u 2D strukturi $(\text{dabcoH})_2[\text{Zn}_8(\text{pbc})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sačinjenoj od ZnO_4 i PO_3C -tetraedara (tetraedarske fosfonatne grupe) koji dele rogljeve, formirajući neorganski sloj sa velikim $12M$ prstenovima (Cui and Yao, 2001). Slika 37.b prikazuje dva člana 2D mrežnih struktura: prvi je cinkofosfat $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3[\text{Zn}_4(\text{PO}_3(\text{OH}))(\text{PO}_4)_2]$, gde se molekul amina ponaša kao ligand (Cui and Yao, 2001; Xing *et al.*, 2002), a drugi je kobaltom dopiran cinkofosfat $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3[\text{Zn}_{(4-x)}\text{Co}_x(\text{PO}_3(\text{OH}))(\text{PO}_4)_2]$ ($x = 0,25$) (Liu *et al.*, 2005). U oba jedinjenja prisutna je neobična strukturna jedinica $\text{T}_8\text{P}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ($T = \text{Zn}, \text{Co}$) i takve četiri strukturne jedinice međusobno su povezane i formiraju $10M$ prstenove. Slika 37.c prikazuje otvorenu 3D mrežnu strukturu $(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3)[\text{Zn}_4(\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ (Kongshaug *et al.*, 2000a). Slike 37.a i 37.c odgovaraju istoj topologiji, a idealizovana verzija ovih slika je graf $cc2-3:4-1$ prikazan na slici 2.12 u radu Krivovičeva (Krivovichev, 2008), i sadrži $12M$ i $4M$ prstenove. Važno je napomenuti da je odnos $T:T'$ suprotan, tj. na idealizovanom grafu odnos je 3:4, a u obe strukture je 4:3. Slika 37.d ilustruje rombični kalijum-tetracink-fosfat, $\text{KZn}_4(\text{PO}_4)_3$ (Averbuch-Pouchot, 1979). Osnovne strukturne jedinice ove strukture, izgrađene od dva ZnO_4 i dva PO_4 -tetraedra povezana zajedničkim rogljevima, formiraju cinkofosfatne tetraedarske lance duž ose c . Lanci su međusobno povezani tako da formiraju otvorenu 3D mrežnu strukturu sa $8M$ kanalima duž ose b , a ispunjavaju ih atomi kalijuma. Lanac ima $cc2-1:2-1$ topologiju (slika 2.3 u Krivovichev, 2008), ali $T:T'$ odnos je ponovo suprotan, tj. na idealizovanom grafu odnos je 1:2, a 2:1 u strukturi. Slika 37.e predstavlja niz struktura opšte formule $\text{T}_3[\text{Zn}_4\text{O}(\text{XO}_4)_3](\text{H}_2\text{O})_n$ ($T = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $X = \text{P}, \text{As}$; $n = 3-6$) (Harrison *et al.*, 1996; Harrison *et al.*, 2000). Ove strukture zasnovane su na $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{XO}_4)_6]$ klasterima koji se sastoje od tetraedra OZn_4 povezanog preko zajedničkih grupa XO_4 formirajući 3D mrežu sa topologijom primitivne teseralne rešetke regularne mreže (Krivovichev, 2008). Slike 37.f i 37.g prikazuju nekoliko struktura slične strukturne topologije. Slike 37.f i 37.g su u skladu sa idealizovanim

verzijama $cc2-3:4-3$ i $cc2-3:4-6$ na slici 2.12 u radu Krivovičeva (Krivovichev, 2008), i sadrže $8M$ i $4M$ prstenove. Topologija $cc2-3:4-3$ (slika 37.f) odgovara slojevima normalnim na $8M$ kanale $(C_3H_{10}N)[Zn_4(H_2O)(PO_4)_3]$ (Bu *et al.*, 1996), $(C_3H_6N_2)[Zn_4(OH)(PO_4)_3]$ (Natarajan *et al.*, 2000), $(C_2H_8N)(H_3O)[Zn_4(H_2O)(PO_4)_3] \cdot 2H_2O$ (Neeraj and Cheetham, 2002), $(NH_4)(H_3O)[Zn_4(PO_4)_3] \cdot H_2O$ (Neeraj *et al.*, 2004) i $(C_2H_8N)[Zn_4(H_2O)(PO_4)_3]$ (Song *et al.*, 1994), dok $cc2-3:4-6$ (slika 37.g) odgovara slojevima normalnim na $8M$ kanale u $(CH_6N)[Zn_4(PO_4)_3]$ (Song *et al.*, 2003) i Zn_4P_3 . Iako obe strukture odgovaraju istom $cc2-3:4-6$ grafu, slojevi u ove dve strukture razlikuju se po orijentaciji tetraedara u odnosu na ravan slojeva. Slike 37.h i 37.i predstavljaju poliedarski prikaz ove dve vrste slojeva iz koga se jasno vide različite orijentacije tetraedara.

Tetraedri $ZnO_3(NH_3)$, koji nisu pronađeni u ostalim strukturama cinkofosfata sa Zn:P odnosom 4:3, izuzetno su svojstvo strukture Zn_4P_3 . Do sada je opisan samo mali broj jedinjenja koja sadrže i NH_4^+ -jone i koordinisane NH_3 -molekule, na primer, $(NH_4)_2[Zn(CrO_4)_2(NH_3)_2]$ (Harel *et al.*, 1969), $(NH_4)_2[Cu(CrO_4)_2(NH_3)_2]$ (Gatehouse and Guddat, 1987), $(NH_4)_2[Cd(CrO_4)_2(NH_3)_2]$ (Headlam *et al.*, 1995) i $(NH_4)_2[VO(NH_3)PO_4]$ (Fratzky *et al.*, 1999). Pregledom literature utvrđeno je da je Zn_4P_3 prvi 3D cinkofosfat koji sadrži i koordinisani NH_3 -molekul i NH_4^+ -katjone.

4.4. Supstitucionna i poziciona neuređenost u strukturi $\text{Sr}_{2,88}\text{Cu}_{3,12}(\text{PO}_4)_4$

4.4.1. Uvod

Ispitivano jedinjenje $\text{Sr}_{2,88}\text{Cu}_{3,12}(\text{PO}_4)_4$ (SrCuP) (Karanović *et al.*, 2010) ima slojevitú strukturu i pripada grupi jedinjenja opšte formule $T_1T_2T_3(\text{XO}_4)_4$, gde je $T_1 = \text{Ca}^{2+}$, Pb^{2+} , Sr^{2+} , $T_2 = \text{Cu}^{2+}$, a $X = \text{As}^{5+}$ i P^{5+} (Belik *et al.*, 2002; Effenberger, 1999; Osterloh and Müller-Buschbaum, 1994). Prirodni i sintetički fosfati metala često formiraju tetraedarsko-oktaedarske mrežne strukture koje imaju potencijalno interesantne fizičke i hemijske osobine (npr. jonska provodljivost, jonska izmena i katalitička aktivnost).

SrCuP je izostrukturan sa $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (Belik *et al.*, 2002), čija struktura je rešena iz difrakcionih podataka dobijenih na polikristalnom materijalu, kao i sa $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (Anderson *et al.*, 1981), $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_3$ (Osterloh and Müller-Buschbaum, 1994) i $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_4$ (Pomjakushin *et al.*, 2007). Sva ova jedinjenja kristališu u prostornoj grupi $P2_1/c$ (14), $Z = 2$, ali su opisana sa različitim orijentacijama jedinične ćelije: $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ u $P2_1/c$, $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ u $P2_1/a$, a $\text{Ca}_3\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_4$, $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_4$ i SrCuP u $P2_1/n$.

Poznata su i jedinjenja sa mešovitim katjonom u položaju T_2 , npr. $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_4$ i $\text{Ca}_3\text{CuNi}_2(\text{PO}_4)_4$ (Pomjakushin *et al.*, 2007). U svim strukturama jedinjenja opšte formule $T_1T_2T_3(\text{XO}_4)_4$, $T_2T_3\text{O}_{12}$ -grupe povezane su sa XO_4 -tetraedrima, formirajući slojeve između kojih se nalaze katjoni T_1 . Struktura SrCuP sastoji se od slojeva Cu_3O_{12} -grupa povezanih preko PO_4 -tetraedara između kojih se nalaze katjoni Sr^{2+} .

4.4.2. Rezultati i diskusija

Kristali SrCuP kristališu kao providne plave iglice (slika 38) (prinos oko 30 %) do 0,4 mm dužine zajedno sa kristalima polaznog materijala i svetloplavim prahom.



Slika 38. Fotografija uzorka posmatranog pod binokularnom lupom.

Tabela 46. Kristalografski podaci za SrCuP.

$\text{Sr}_{2,88}\text{Cu}_{3,12}(\text{PO}_4)_4$	
prostorna grupa	$P2_1/n$
λ (Å)	0,71069
μ (mm^{-1})	16,46
a (Å)	9,2077(18)
b (Å)	4,9369(10)
c (Å)	15,074(3)
β (°)	92,15(3)
V (Å ³)	684,8(2)
R_{int}	0,039
R_1	0,038
wR_2	0,083
S	1,12
Z	2
ρ_c (g cm^{-3})	4,042
broj izmerenih refleksija	5148
broj nezavisnih refleksija	1400
broj refleksija sa $I > 2\sigma(I)$	1178
$\Delta\rho_{max}$ (e Å^{-3})	1,53
$\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	-0,93

Tabela 47. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma.

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
Sr1/Cu11	0,5	0,5	1	0,017(1)
Sr2a/Sr2b	-0,0437(1)	-0,0375(7)	0,7636(1)	0,011(1)
Cu1	0	0	1	0,011(1)
Cu2	0,1758(1)	0,4743(2)	0,8789(1)	0,013(1)
P1	0,1487(2)	0,4918(3)	0,10878(1)	0,009(1)
P2	0,3691(2)	-0,0221(4)	0,8367(1)	0,014(1)

Tabela 47. nastavak

atom	x	y	z	U_{eq} (Å ²)
O1	0,0099(5)	0,3084(10)	1,0816(3)	0,018(1)
O2	0,2349(5)	0,4481(10)	1,0041(3)	0,017(1)
O3	-0,0952(6)	0,2132(10)	0,9073(3)	0,019(1)
O4	0,2359(5)	0,4196(11)	1,1711(3)	0,021(1)
O5	0,3769(5)	-0,3329(19)	0,8564(3)	0,021(1)
O6	0,4110(5)	0,0149(9)	0,7382(3)	0,015(1)
O7	0,2139(5)	0,0680(11)	0,8517(3)	0,021(1)
O8	0,4838(6)	0,1256(12)	0,8912(4)	0,027(1)

Tabela 48. Anizotropni parametri pomeranja atoma (Å²).

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr1/Cu11	0,010(1)	0,029(1)	0,013(1)	-0,007(1)	-0,002(1)	0,001(1)
Sr2a/Sr2b	0,011(1)	0,013(1)	0,010(1)	0,001(1)	-0,002(1)	0,001(1)
Cu1	0,016(1)	0,006(1)	0,010(1)	-0,001(1)	-0,003(1)	0,001(1)
Cu2	0,012(1)	0,016(1)	0,009(1)	0,001(1)	0,000(1)	0,002(1)
P1	0,009(1)	0,008(1)	0,009(1)	0,000(1)	-0,001(1)	0,001(1)
P2	0,010(1)	0,022(1)	0,010(1)	-0,01(1)	0,000(1)	0,000(1)
O1	0,021(3)	0,015(2)	0,016(3)	-0,001(2)	-0,002(2)	-0,004(2)
O2	0,012(2)	0,028(3)	0,011(2)	-0,002(2)	-0,003(2)	0,003(2)
O3	0,027(3)	0,016(3)	0,015(2)	0,000(2)	-0,001(2)	0,003(2)
O4	0,015(3)	0,032(3)	0,015(3)	0,003(2)	-0,006(2)	0,001(2)
O5	0,021(3)	0,020(3)	0,022(3)	0,002(2)	0,003(2)	0,001(2)
O6	0,015(2)	0,018(3)	0,011(2)	0,001(2)	-0,002(2)	-0,002(2)
O7	0,013(2)	0,026(3)	0,024(3)	0,003(2)	-0,001(2)	0,004(2)
O8	0,020(3)	0,035(3)	0,026(3)	-0,006(2)	-0,005(2)	-0,002(2)

Tabela 49. Meduatomska rastojanja (Å) i uglovi (°).

Sr1/Cu11-O2 ⁱ	2,458(5)	Sr2b-O6 ^v	2,96(2)
Sr1/Cu11-O2	2,458(5)	Sr2b-O1 ^{vii}	2,961(18)
Sr1/Cu11-O8 ⁱ	2,472(6)	Cu1-O3 ^{vii}	1,933(5)
Sr1/Cu11-O8	2,472(6)	Cu1-O3	1,933(5)
Sr1/Cu11-O5 ⁱⁱ	2,544(5)	Cu1-O1	1,957(5)
Sr1/Cu11-O5 ⁱⁱⁱ	2,544(5)	Cu1-O1 ^{vii}	1,957(5)

Tabela 49. nastavak

Sr2a-O4 ^{iv}	2,488(5)	Cu2-O6 ^{vi}	1,920(4)
Sr2a-O6 ^v	2,526(6)	Cu2-O2	1,948(4)
Sr2a-O3	2,554(5)	Cu2-O7	2,080(5)
Sr2a-O5 ^{vi}	2,619(5)	Cu2-O5 ⁱⁱⁱ	2,121(5)
Sr2a-O1 ^{vii}	2,698(5)	Cu2-O1 ^{viii}	2,123(5)
Sr2a-O7	2,724(5)	P1-O4	1,508(5)
Sr2a-O4 ^{vii}	2,791(6)	P1-O2	1,530(5)
Sr2a-O8 ^v	2,934(6)	P1-O3 ^{viii}	1,541(5)
Sr2a-O6 ^{vi}	2,989(6)	P1-O1	1,566(5)
Sr2b-O3	2,352(13)	P2-O8	1,502(5)
Sr2b-O4 ^{iv}	2,429(11)	P2-O7	1,522(5)
Sr2b-O5 ^{vi}	2,476(12)	P2-O6	1,560(5)
Sr2b-O6 ^{vi}	2,55(2)	P2-O5	1,563(5)
Sr2b-O7	2,666(11)		
O4-P1-O2	112,1(3)	O8-P2-O7	115,0(3)
O4-P1-O3 ^{viii}	110,1(3)	O8-P2-O6	105,6(3)
O2-P1-O3 ^{viii}	110,5(3)	O7-P2-O6	111,9(3)
O4-P1-O1	108,7(3)	O8-P2-O5	110,3(3)
O2-P1-O1	108,5(3)	O7-P2-O5	107,2(3)
O3 ^{viii} -P1-O1	106,7(3)	O6-P2-O5	106,5(3)

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (vii) $-x, -y, -z+2$; (viii) $-x, -y+1, -z+2$.

Tabela 50. Sume valenci veza (Σv_{ij}).

atom	veza	v_{ij}	Σv_{ij}	
Sr1	Sr1-O2 ($\times 2$)	0,40	2,2	2,02*
	Sr1-O8 ($\times 2$)	0,40		
	Sr1-O5 ($\times 2$)	0,31		
Cu11	Cu11-O2 ($\times 2$)	0,12	0,67	
	Cu11-O8 ($\times 2$)	0,12		
	Cu11-O5 ($\times 2$)	0,10		

Tabela 50. nastavak

atom	veza	ν_{ij}	$\Sigma \nu_{ij}$
Sr2a	Sr2a-O4 ^{iv}	0,39	2,04
	Sr2a-O6 ^v	0,33	
	Sr2a-O3	0,31	
	Sr2a-O5 ^{vi}	0,26	
	Sr2a-O1 ^{vii}	0,21	
	Sr2a-O7	0,19	
	Sr2a-O4 ^{vii}	0,16	
	Sr2a-O8 ^v	0,11	
	Sr2a-O6 ^{vi}	0,09	
Sr2b	Sr2b-O3	0,53	2,08
	Sr2b-O4 ^{iv}	0,43	
	Sr2b-O5 ^{vi}	0,38	
	Sr2b-O6 ^{vi}	0,31	
	Sr2b-O7	0,23	
	Sr2b-O6 ^v	0,10	
	Sr2b-O1 ^{vii}	0,10	
Cu1	Cu1-O3 (×2)	0,50	2,04
	Cu1-O1 (×2)	0,47	
Cu2	Cu2-O6 ^{vi}	0,52	2,02
	Cu2-O2	0,48	
	Cu2-O7	0,34	
	Cu2-O5 ⁱⁱⁱ	0,30	
	Cu2-O1 ^{viii}	0,30	
P1	P1-O4	1,34	4,98
	P1-O2	1,26	
	P1-O3 ^{viii}	1,23	
	P1-O1	1,15	
P2	P2-O8	1,36	4,98
	P2-O7	1,29	
	P2-O6	1,17	
	P2-O5	1,16	

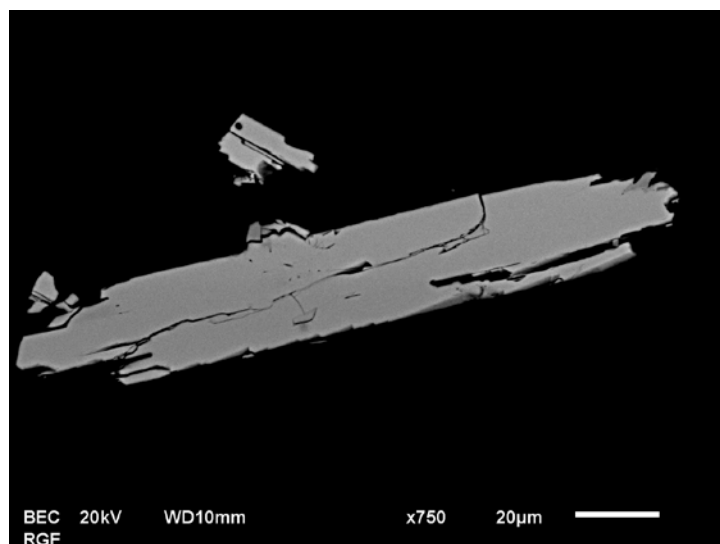
*izračunato po formuli 3.4

Simetrijski kodovi: (iii) $x, y+1, z$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (v) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; (vi) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; (vii) $-x, -y, -z+2$.

Difrakcioni podaci monokristala prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.2.2. Struktura je rešena i utacnjena kako je opisano u poglavljima 3.2.2. i 3.2.3. Svim atomima utacnjavani su anizotropni parametri pomeranja.

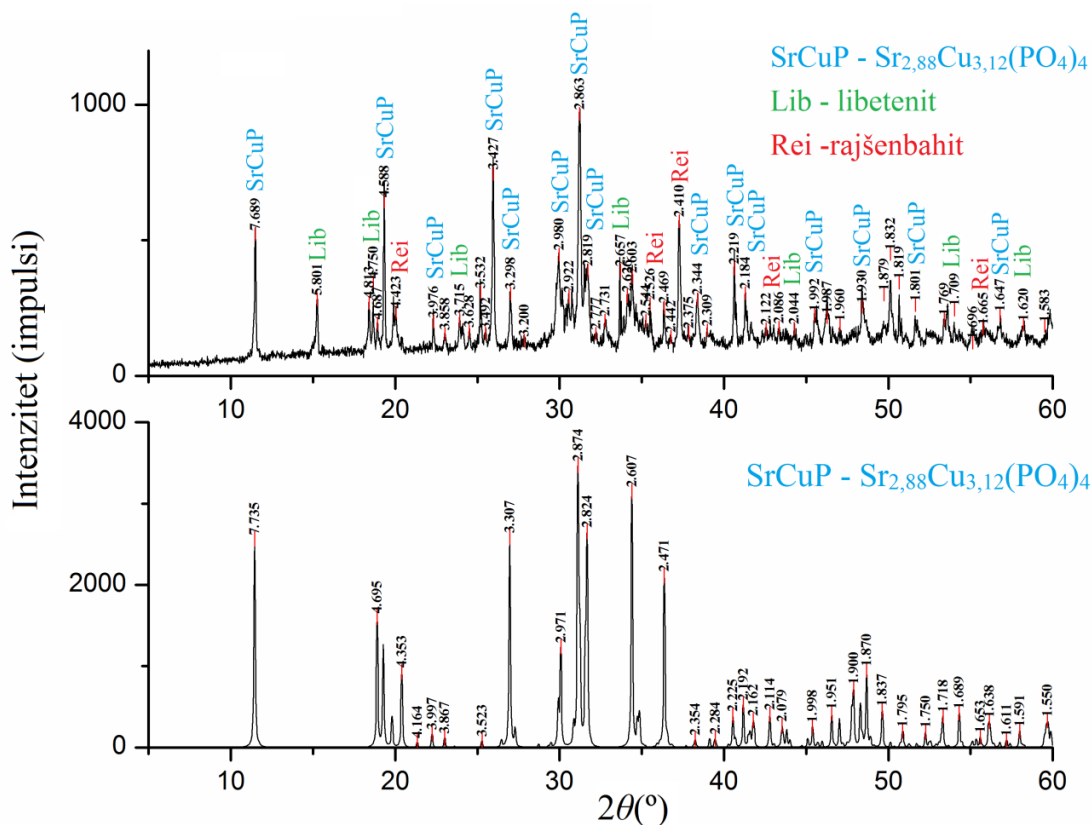
SrCuP kristališe monoklinično u prostornoj grupi $P2_1/n$, br. 14. Izabrani kristalografski i eksperimentalni podaci dati su u tabeli 46. Utačnjene koordinate su u tabeli 47, a anizotropni parametri pomeranja atoma u tabeli 48. Odabrana rastojanja i uglovi dati su u tabeli 49, a rezultati izračunavanja valenci veza u tabeli 50.

Da bi se potvrdili rezultati rendgenske strukturne analize, koji su ukazivali na prisustvo mešovitog položaja Sr i Cu, urađena je SEM/EDX analiza pod uslovima datim u poglavlju 3.2.6.



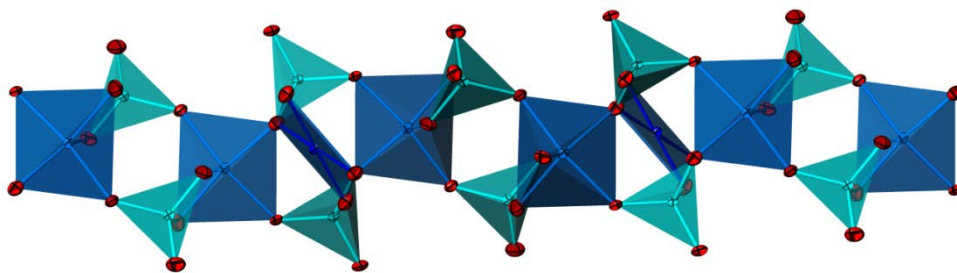
Slika 39. SEM mikrofotografija SrCuP.

Radi provere faznog sastava svetloplavog praha prikupljeni su eksperimentalni podaci pod uslovima datim u poglavlju 3.2.5. Najjači pikovi na rendgenskom dijagramu praha (slika 40.a) odgovaraju ispitivanom jedinjenju. U manjim količinama prisutna su dva fosfata bakra, $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (libetenit) i $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ (rajšenbahit). Slabiji pikovi ukazuju na prisustvo još najmanje jedne kristalne faze koja nije identifikovana. Na slici 40.b prikazan je difraktogram izračunat iz podataka sa monokristala koji pokazuje dobro slaganje sa difraktogramom svetlo plavog praha.



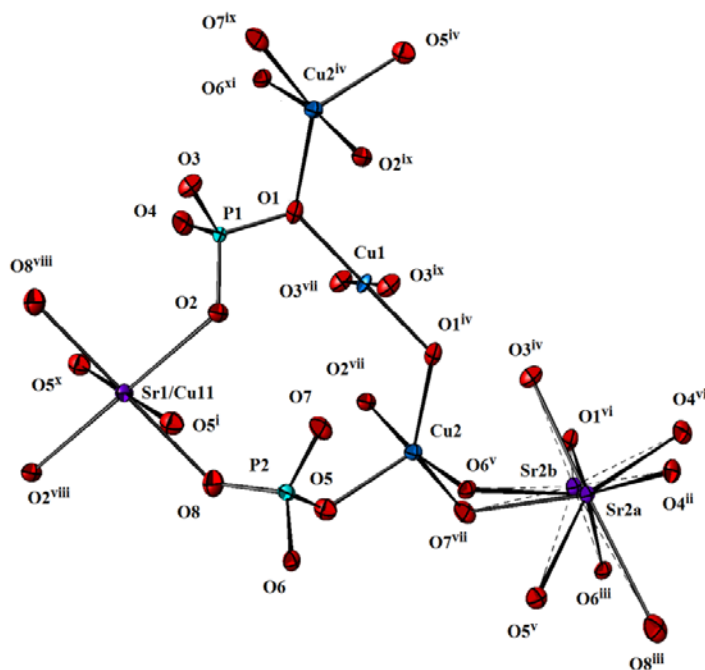
Slika 40. Rendgenski dijagram svetloplavog praha u uzorku SrCuP i izračunat dijagram.

Struktura SrCuP sastoji se od slojeva Cu_3O_{12} -grupa povezanih preko PO_4 -tetraedara (slika 41). Jedan Cu_1O_4 i dva Cu_2O_5 koordinaciona poliedra formiraju Cu_3O_{12} -grupe koje su povezane preko rogljeva. Atom bakra Cu1 okružen je sa četiri atoma kiseonika, od kojih su dva na rastojanju od 1,933(5), a preostala dva na 1,957(5) Å, sa O–Cu1–O uglovima od 87,7(2) i 92,3(2)°, formirajući blago deformisanu kvadratno planarnu koordinaciju. Drugi atom bakra, Cu2, nalazi se u deformisanoj kvadratno piramidalnoj koordinaciji, a prosečno Cu2–O rastojanje iznosi 2,0384(5) Å. Atomi fosfora su u tetraedarskoj koordinaciji sa srednjim međuatomskim P–O rastojanjem 1,536(5) Å i O–P–O uglovima od 105,6(3) do 115,0(3)°.



Slika 41. Cu_3O_{12} sloj (poliedri oko Cu su plave boje) koji se preko PO_4 -tetraedara (tirkizni) vezuje sa istim takvim slojevima.

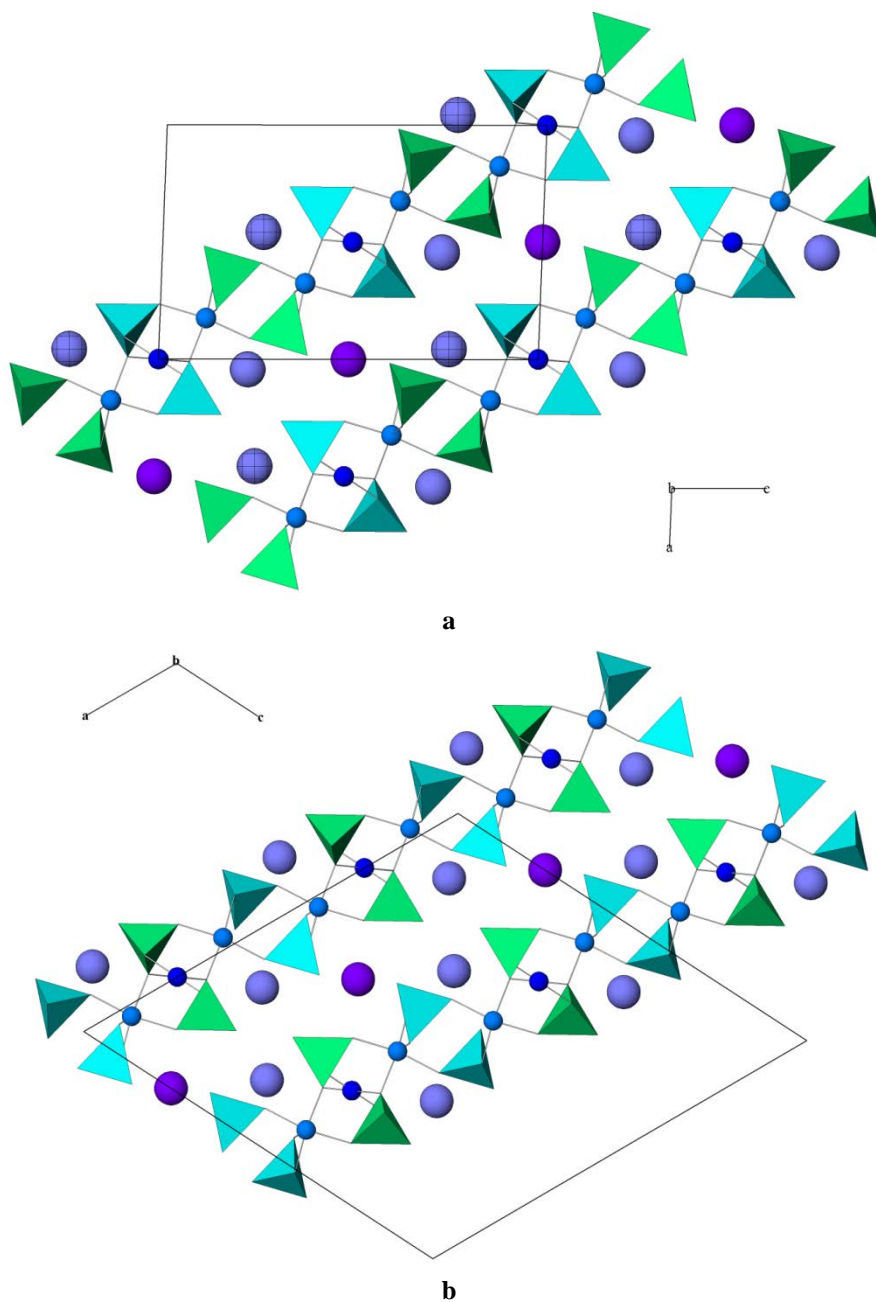
U međuslojnom prostoru smešteni su katjoni Sr^{2+} . Stroncijum Sr1 smešten je u položaj T1. Položaj T1 okružen je sa šest atoma kiseonika formirajući 4+2 koordinacioni poliedar koji se može opisati kao deformisani, blago izduženi oktaedar (slika 42, tabela 49). Tokom utajnjavanja strukture jedinjenja SrCuP dobijena je srednja vrednost rastojanja $\text{T1-O} = 2,49(2) \text{ \AA}$ što je znatno kraće od vrednosti $2,53 \text{ \AA}$ izračunate kao suma efektivnih jonskih radijusa ($r_{\text{Sr}}=1,18$ i $r_{\text{O}}=1,35 \text{ \AA}$ za stroncijum u koordinaciji 6, i za kiseonik u koordinaciji 2, Shannon, 1976). To je ukazivalo na moguć ulazak manjeg atoma Cu u položaj T1 ili na prisustvo vakancija.



Slika 42. Deo strukture SrCuP sa šemom obeležavanja atoma. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom od 50 %. Veze Sr2b-O predstavljene su tačkastim linijama. Simetrijski kodovi: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x-1/2, -y-1/2, z-1/2$; (iii) $-x+1/2, y-3/2, -z-1/2$; (iv) $-x, -y, -z$; (v) $-x+1/2, y-1/2, -z-1/2$; (vi) $-x, -y-1, -z$; (vii) $x, y-1, z$; (viii) $-x+1, -y+1, -z$; (ix) $-x, -y+1, -z$; (x) $-x+1, -y, -z$; (xi) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$.

Rezultati hemijske analize pokazali su povećanje sadržaja bakra u ispitivanom kristalu u odnosu na očekivani atomski odnos Sr:Cu = 1:1 za SrCuP. Novo utačnjavanje strukture pokazalo je da se u specijalnom položaju *T1* nalazi 88 % Sr i 12 % Cu. Uključivanje 12 % Cu u položaj *T1* rezultovalo je znatno boljom sumom valence veze od 2,02 v.j. koja je za položaj *T1* zauzet samo stroncijumom bila previsoka [$\sum v_{ij}(\text{Sr1}) = 2,21$ v.j.]. Ovim je dobijeno potpuno slaganje formula dobijenih strukturnim utačnjavanjem i hemijskom SEM/EDX analizom.

Drugi stroncijum smešten je u dva položaja: *Sr2a* položaj sa faktorom zauzeća (SOF) = 0,90(1) i manje zauzet *Sr2b* sa faktorom zauzeća (SOF) = 0,10(1). Atom *Sr2a* koordinisan je sa devet atoma kiseonika, a koordinacioni poliedar ima oblik blago deformisane trostruko krunisane trigonalne prizme sa opsegom rastojanja Sr2a–O od 2,487(5) – 2,989(6) Å. Atom *Sr2b* pomeren je za 0,48(3) Å duž ose *b* u odnosu na *Sr2a*, tako da su se O4^{vi} i O8ⁱⁱⁱ [simetrijski kodovi: (vi) $-x, -y-1, -z$; (iii) $-x+1/2, y-3/2, -z-1/2$] udaljili od *Sr2b* i nalaze se na rastojanjima od 3,14(2) i 3,24(2) Å. Na taj način su *Sr2b*-katjoni koordinisani sa 5+2+2 atoma kiseonika formirajući deformisani poliedar sa opsegom rastojanja od 2,351(14) – 3,24(2) Å. Rastojanja <Sr2a–O> i <Sr2b–O> od 2,70(6) i 2,75(11) Å veoma su bliska sumi efektivnih jonskih radijusa od 2,71 Å za stroncijum u koordinaciji 9 (Shannon, 1976). Suma valenci veza za *Sr2a* u koordinaciji devet iznosi 2,04, dok je suma valenci veza za *Sr2b* u koordinaciji devet uvećana i iznosi 2,19 v.j. Odbacivanje dva najduža rastojanja daje bolju sumu valenci veza od 2,08 v.j. Za koordinacioni broj 7, <Sr2b–O> rastojanje iznosi 2,63(9) Å, dok je rastojanje izračunato iz efektivnih jonskih radijusa 2,61 Å.



Slika 43. Redosled slaganja slojeva u: a) SrCuP i b) neizotipskom $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (Effenberger, 1999) prikazano duž b -ose. Ljubičaste sfere predstavljaju atome stroncijuma: tamne Sr1/Cu11 i Sr1, a svetle Sr2 (šrafirane predstavljaju Sr2b položaj), tamno plave sfere predstavljaju Cu1, a svetlo plave Cu2 atome, koordinacioni tetraedri P1O_4 su tirkizni, a P2O_4 su zeleni.

Struktura SrCuP razlikuje se od ranije objavljene strukture hemijski sličnog jedinjenja $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ dobijenog hidrotermalnom metodom i opisanog u prostornoj grupi $C2/c$ (15) i $Z = 4$ (Effenberger, 1999). Iako su parametri i zapremine jediničnih ćelija ispitivanog jedinjenja, $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (Belik *et al.*, 2002) i $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$

(Effenberger, 1999) sa transformisanom ćelijom skoro identični (tabela 51), postoje značajne razlike u slaganju delova slojeva. Kod izotipskih struktura, koje kristališu u prostornoj grupi $P2_1/c$, svi slojevi su identični, a Cu_3O_{12} -grupe raspoređene su po šemi tzv. riblje kosti (slika 43.a). Međutim, u neizotipskom jedinjenju $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ (Effenberger, 1999) slojevi imaju pakovanje $ABABAB$ tj. naizmenično se formiraju slojevi A i slojevi B , Cu_3O_{12} -grupe orijentisane su međusobno paralelno, a posledica takve orijentacije je translaciona simetrija (slika 43.b).

Tabela 51. Parametri jediničnih ćelija SrCuP i srodnih jedinjenja.

jedinjenje	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ¹	9,2010(1)	4,94104(4)	17,8998(3)	122,8952(9)	813,8
transformisana ćelija*	9,2010	4,94104	15,0380	91,98	683,7
$\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$ ²	18,035(4)	4,921(2)	17,337(4)	117,20(1)	1368,5
transformisana ćelija**	9,219	4,921	15,097	92,54	684,3
$\text{Sr}_{2,87}\text{Cu}_{3,13}(\text{PO}_4)_4$ ³	9,2077(18)	4,9369(10)	15,074(3)	92,15(3)	684,8(2)

¹Belik *et al.*, 2002; ²Effenberger, 1999; ³Karanović *et al.*, 2010

*transformaciona matrica 1: $-1\ 0\ 0 / 0\ -1\ 0 / -1\ 0\ -1$; **transformaciona matrica 2: $0,5\ 0\ 0,5 / 0\ -1\ 0 / -0,5\ 0\ 0,5$;

4.5. Vodonične veze u strukturi $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$

4.5.1. Uvod

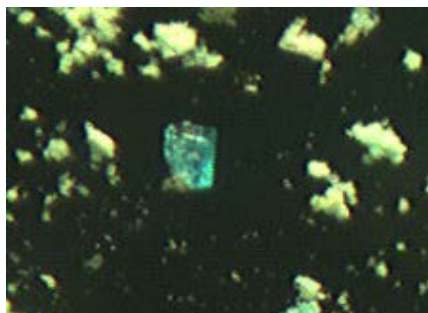
Jedinjenje $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$, (Sr_2Cu), je takođe slojevita struktura i pripada maloj grupi neorganskih jedinjenja opšte formule $T1_2[T2(\text{OH})_6]$ gde je $T1 = \text{Sr}^{2+}$ i Ba^{2+} , $T2 = \text{Cu}^{2+}$ i Zn^{2+} . Jedinjenje Sr_2Cu sintetisano je hidrotermalno u toku ispitivanja sistema $\text{SrO}-\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ važnog za dobijanje tetraedarsko-oktaedarskih mrežnih struktura sa potencijalno interesantnim osobinama (Šutović *et al.*, 2009).

Sr_2Cu kristališe u $P2_1/n$ (14). Slično kao kod SrCuP sve strukture neorganskih jedinjenja opšte formule $T1_2[T2(\text{OH})_6]$ kristališu u prostornoj grupi $P2_1/c$ (14), $Z = 2$, ali su opisane u različitim orijentacijama jedinične ćelije. Strukture $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ i $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ opisane su u prostornoj grupi $P2_1/c$ (glavna osa b) (Dubler *et al.*, 1973), a struktura $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ u $P2_1/b$ (glavna osa c) (Nadezhina *et al.*, 1980). Sličnu orijentaciju kao Sr_2Cu imaju dva cinkova analoga, $\text{Sr}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$ i $\text{Ba}_2[\text{Zn}(\text{OH})_6]$, opisana u orijentaciji $P2_1/n$ (Stahl and Jacobs, 1998).

U ovom radu potvrđen je već poznati strukturni model, ali sa poboljšanim koordinatama i međuatomskim rastojanjima. Po prvi put su određeni položaji atoma vodonika, što je omogućilo detaljan pregled mreže vodoničnih veza. Osim toga, detaljno su opisane sličnosti i razlike u mrežama vodoničnih veza heksahidroksida metala, koji se mogu klasifikovati u tri osnovne grupe: $T1[T2(\text{OH})_6]$, $T1_2[T2(\text{OH})_6]$ i $T1_3[T2(\text{OH})_6]$.

4.5.2. Rezultati i diskusija

Jedinjenje Sr_2Cu kristališe u formi providnih prizmatičnih plavih kristala približnih dimenzija $0,10 \times 0,03 \times 0,03$ mm (približno 5 %) zajedno sa svetloplavim prahom.



Slika 44. Fotografija uzorka posmatranog pod binokularnom lupom.

Difrakcioni podaci monokristala prikupljeni su pod uslovima datim u poglavlju 3.2.2. Struktura je rešena i utačnjena kako je opisano u poglavlju 3.2.2. i 3.2.3. Svim atomima osim vodonika utačnjavani su anizotropni parametri pomeranja, a vodonici su tretirani na način opisan u poglavlju 3.2.3.

Izabrani kristalografski i eksperimentalni podaci dati su u tabeli 52. Utačnjene koordinate su u tabeli 53, a anizotropni parametri pomeranja atoma u tabeli 54. Odabrana rastojanja i uglovi dati su u tabeli 55, geometrija vodoničnih veza u tabeli 56, a rezultati izračunavanja valenci veza u tabeli 57.

Tabela 52. Kristalografski podaci za Sr₂Cu.

Sr ₂ [Cu(OH) ₆]	
prostorna grupa	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
λ (Å)	0,71069
μ (mm ⁻¹)	22,05
<i>a</i> (Å)	5,7924(4)
<i>b</i> (Å)	6,1663(4)
<i>c</i> (Å)	8,0748(5)
β (°)	92,210(5)
<i>V</i> (Å ³)	288,20(3)
<i>R</i> _{int}	0,021
<i>R</i> ₁	0,024
<i>wR</i> ₂	0,047
<i>S</i>	0,94
<i>Z</i>	2
ρ_c (g cm ⁻³)	3,928

Tabela 52. nastavak

broj izmerenih refleksija	1083
broj nezavisnih refleksija	586
broj refleksija sa $I > 2\sigma(I)$	500
$\Delta\rho_{max}$ (e \AA^{-3})	0,79
$\Delta\rho_{min}$ (e \AA^{-3})	-0,65

Tabela 53. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma u Sr₂Cu.

atom	x	y	z	U_{eq} (\AA^2)
Sr1	0,46302(8)	0,07463(7)	0,24985(5)	0,00894(17)
Cu1	0	0	0,5	0,0096(2)
O1	0,8917(6)	-0,0334(5)	0,2675(4)	0,0111(7)
H1	0,951(8)	0,057(6)	0,214(6)	0,014*
O2	0,3466(6)	-0,2241(5)	0,0481(4)	0,0122(7)
H2	0,216(5)	-0,210(8)	0,007(6)	0,016*
O3	0,6342(6)	0,2303(5)	0,5642(4)	0,0142(8)
H3	0,662(9)	0,319(7)	0,495(5)	0,018*

Vrednosti označene zvezdicom (*) su U_{iso} **Tabela 54.** Anizotropni parametri pomeranja atoma u Sr₂Cu.

atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr1	0,0101(2)	0,0068(2)	0,0099(2)	-0,0004(4)	-0,00073(16)	0,00051(17)
Cu1	0,0122(4)	0,0084(4)	0,0082(4)	-0,0019(3)	-0,0016(3)	0,0001(3)
O1	0,0150(18)	0,0093(18)	0,0089(17)	-0,0016(15)	-0,0016(13)	0,0006(13)
O2	0,0086(17)	0,0144(17)	0,0133(17)	0,0030(16)	-0,0044(14)	-0,0029(13)
O3	0,019(2)	0,0095(17)	0,0141(18)	-0,0046(15)	0,0004(15)	0,0045(13)

Tabela 55. Međuatomska rastojanja (\AA) i uglovi ($^\circ$) u Sr₂Cu.

Sr1–O3 ⁱ	2,484(3)	Sr1–O3	2,856(3)
Sr1–O2	2,533(3)	Cu1–O2 ^{viii}	1,965(3)
Sr1–O1 ⁱⁱ	2,565(3)	Cu1–O2 ^{iv}	1,965(3)
Sr1–O1	2,569(3)	Cu1–O1 ⁱ	1,967(3)
Sr1–O3 ⁱⁱⁱ	2,665(3)	Cu1–O1 ^{vi}	1,967(3)
Sr1–O2 ^{iv}	2,765(3)	Cu1–O3 ^{vi}	2,619(3)
Sr1–O2 ^v	2,839(3)	Cu1–O3 ⁱ	2,619(3)

Tabela 55. nastavak

O3 ⁱ -Sr1-O2	77,14(11)	O2-Sr1-O3	152,98(10)
O3 ⁱ -Sr1-O1 ⁱⁱ	145,97(11)	O1 ⁱⁱ -Sr1-O3	68,19(9)
O2-Sr1-O1 ⁱⁱ	136,87(10)	O1-Sr1-O3	74,71(10)
O3 ⁱ -Sr1-O1	90,64(11)	O3 ⁱⁱⁱ -Sr1-O3	124,36(7)
O2-Sr1-O1	94,58(10)	O2 ^{iv} -Sr1-O3	62,32(10)
O1 ⁱⁱ -Sr1-O1	85,93(7)	O2 ^v -Sr1-O3	120,77(10)
O3 ⁱ -Sr1-O3 ⁱⁱⁱ	120,52(7)		
O2-Sr1-O3 ⁱⁱⁱ	78,44(10)	O2 ^{viii} -Cu1-O2 ^{iv}	180,00(9)
O1 ⁱⁱ -Sr1-O3 ⁱⁱⁱ	76,87(10)	O2 ^{viii} -Cu1-O1 ⁱ	91,83(13)
O1-Sr1-O3 ⁱⁱⁱ	144,74(11)	O2 ^{iv} -Cu1-O1 ⁱ	88,17(13)
O3 ⁱ -Sr1-O2 ^{iv}	79,40(10)	O2 ^{viii} -Cu1-O1 ^{vi}	88,17(13)
O2-Sr1-O2 ^{iv}	122,91(7)	O2 ^{iv} -Cu1-O1 ^{vi}	91,83(13)
O1 ⁱⁱ -Sr1-O2 ^{iv}	80,27(10)	O1 ⁱ -Cu1-O1 ^{vi}	180
O1-Sr1-O2 ^{iv}	136,98(10)	O2 ^{viii} -Cu1-O3 ^{vi}	93,15(12)
O3 ⁱⁱⁱ -Sr1-O2 ^{iv}	70,33(10)	O2 ^{iv} -Cu1-O3 ^{vi}	86,85(12)
O3 ⁱ -Sr1-O2 ^v	149,58(10)	O1 ⁱ -Cu1-O3 ^{vi}	89,14(12)
O2-Sr1-O2 ^v	78,08(11)	O1 ^{vi} -Cu1-O3 ^{vi}	90,86(12)
O1 ⁱⁱ -Sr1-O2 ^v	60,58(10)	O2 ^{viii} -Cu1-O3 ⁱ	86,85(12)
O1-Sr1-O2 ^v	74,05(10)	O2 ^{iv} -Cu1-O3 ⁱ	93,15(12)
O3 ⁱⁱⁱ -Sr1-O2 ^v	70,69(9)	O1 ⁱ -Cu1-O3 ⁱ	90,86(12)
O2 ^{iv} -Sr1-O2 ^v	129,52(6)	O1 ^{vi} -Cu1-O3 ⁱ	89,14(12)
O3 ⁱ -Sr1-O3	78,24(11)	O3 ^{vi} -Cu1-O3 ⁱ	180

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+1, -y, -z$; (vi) $x-1, y, z$; (vii) $x-1/2, -y-1/2, z+1/2$.

Tabela 56. Vodonične veze u Sr₂Cu.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H1...O3 ^{xiv}	0,79(4)	2,10(4)	2,888(5)	174(4)
O2-H2...O3 ^{ix}	0,82(3)	2,12(3)	2,909(5)	162(3)
O3-H3...O1 ⁱⁱ	0,80(4)	2,32(4)	3,048(5)	152(4)

Simetrijski kodovi: (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (ix) $x-1/2, -y+1/2, z+1/2$; (xiv) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

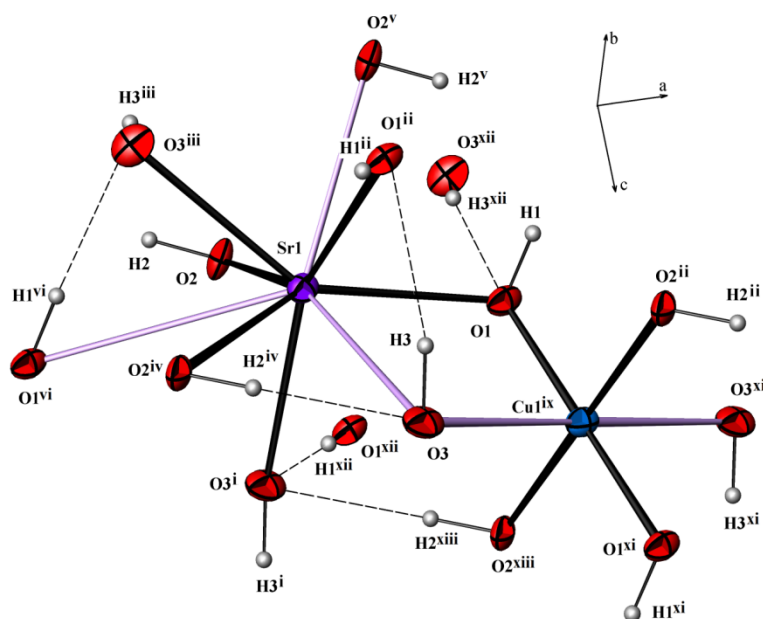
Tabela 57. Sume valenci veza (Σv_{ij}).

atom	veza	v_{ij}	Σv_{ij}
Sr1	Sr1–O3 ⁱ	0,37	2,01
	Sr1–O2	0,33	
	Sr1–O1 ⁱⁱ	0,30	
	Sr1–O1	0,30	
	Sr1–O3 ⁱⁱⁱ	0,23	
	Sr1–O2 ^{iv}	0,17	
	Sr1–O2 ^v	0,14	
	Sr1–O3	0,14	
	Sr1–O1 ^{vi}	0,03	
Cu1	Cu1–O2 ($\times 2$)	0,46	2,00
	Cu1–O1 ($\times 2$)	0,50	
	Cu1–O3 ($\times 2$)	0,08	
O1	O1–Sr1 ^{xii}	0,30	1,09
	O1–Sr1	0,30	
	O1–Sr1 ^{vii}	0,03	
	O1–Cu1	0,46	
O2	O2–Sr1	0,33	1,10
	O2–Sr1 ^{ix}	0,17	
	O2–Sr1 ^v	0,14	
	O2–Cu1	0,46	
O3	O3–Sr1 ⁱ	0,37	0,81
	O3–Sr1 ^{xvii}	0,23	
	O3–Sr1	0,14	
	O3–Cu1	0,08	

Simetrijski kodovi: (i) $-x+1, -y, -z+1$; (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$; (iii) $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; (v) $-x+1, -y, -z$; (vi) $x-1, y, z$; (vii) $x+1, y, z$; (ix) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (xii) $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$; (xvii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$.

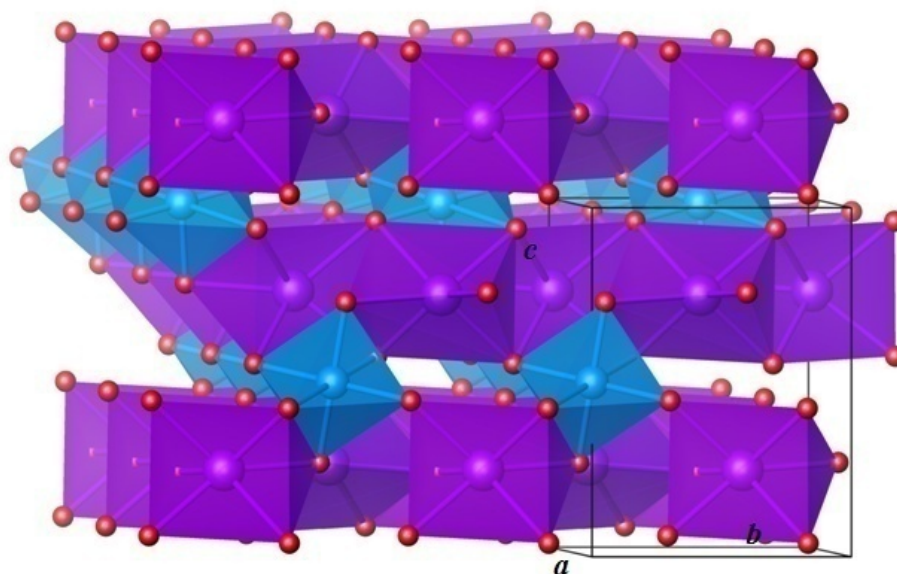
Atom bakra, koji se nalazi u centru simetrije (specijalni položaj $2b$ u $P2_1/n$), koordinisan je sa četiri atoma kiseonika na kraćem rastojanju (dva O1 i dva O2) i dva O3 atoma na znatno dužem rastojanju (slika 45). Ekvatorijalna Cu–O2 i Cu–O1 rastojanja gotovo su jednaka i formiraju blago deformisanu kvadratno-planarnu koordinaciju bakra sa O–Cu–O uglovima približno od 90° . Apikalni atomi kiseonika,

iako na znatno dužim rastojanjima od ekvatorijalnih kiseonika, doprinose sumi valence veze bakra oko 8 % svaki, što jasno ukazuje da je koordinacija bakra 4+2. Uglovi između $O_{\text{apikalni}}-\text{Cu}-O_{\text{ekvatorijalni}}$ takođe su vrlo bliski očekivanim vrednostima za oktaedarsku koordinaciju (tabela 55).



Slika 45. Koordinaciono okruženje stroncijuma i bakra sa mrežom vodoničnih veza. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom od 70 %. Kraće Sr–O i Cu–O veze su crne, duže veze su ljubičaste, a vodonične veze su isprekidane. [Simetrijski kodovi: (i) $-x + 1, -y, -z + 1$; (ii) $-x + 3/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (iii) $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; (iv) $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$; (v) $-x + 1, -y, -z$; (vi) $x - 1, y, z$; (ix) $x + 1, y, z$; (xi) $-x + 2, -y, -z + 1$; (xii) $-x + 3/2, y - 1/2, -z + 1/2$; (xiii) $x + 1/2, -y - 1/2, z + 1/2$].

Šest bližih atoma kiseonika (po dva simetrijska ekvivalenta O1, O2 i O3) definišu blago deformisanu trigonalnu prizmu oko jona stroncijuma. Joni stroncijuma pomereni su ka jednoj od pljosni baze trigonalne prizme. Na pljosnima baze i prizmatičnim pljosnima uglovi između susednih atoma kiseonika iznose od 50,4(1) do 68,5(1) i od 81,6(1) do 95,2(2). Svaka $\text{Sr}(\text{OH})_6$ -prizma deli jednu ivicu gornje baze i jednu ivicu donje baze sa dve susedne prizme praveći cik-cak lance paralelne pravcu [010]. Preostala dva atoma kiseonika iz svake baze, premošćuju cik-cak lance formirajući, paralelno ravni (110), blago talasaste slojeve polegnutih $\text{Sr}(\text{OH})_6$ -prizmi. Na ovaj način, cela struktura sadrži naizmenične slojeve poliedara oko Sr i Cu (slika 46).



Slika 46. Slaganje poliedara u strukturi Sr_2Cu : oktaedri $\text{Cu}(\text{OH})_6$ su plavi, a prizme $\text{Sr}(\text{OH})_6$ su ljubičaste. H atomi su izostavljeni zbog jasnoće prikaza.

Ukoliko se uzmu u obzir i atomi kiseonika iz druge koordinacione sfere stroncijuma, njegova koordinacija može biti opisana kao deformisana trostruko krunisana trigonalna prizma (slika 45), slično onoj opisanoj oko $T1$ položaja u strukturi apatita (Đorđević *et al.*, 2008). Tri atoma kiseonika koja krunišu pljosni prizme ($\text{O}1$, $\text{O}2$ i $\text{O}3$) na dužim rastojanjima locirani su u blizini ekvatorijalne ravni trigonalne prizme. Najduže rastojanje je $\text{Sr}1\text{--O}1$ [3,383(3) Å] koje doprinosi valenci veze sa samo 0,033 v.j. tj. 1,64 %. Prosečno rastojanje šest kraćih $\text{Sr}\text{--O}$ veza iznosi 2,596(3), a svih devet veza 2,739(4) Å.

Za razliku od $\text{Sr}(\text{OH})_6$ -prizmi, $\text{Cu}(\text{OH})_6$ -oktaedri su međusobno izolovani. Rastojanja $\text{Cu}\text{--Cu}$ u ovom sloju nalaze se u opsegu od 5,7699(3) do 6,1660(4) Å. Svaki atom bakra ima 12 drugih atoma bakra u najbližem okruženju, koji se nalaze u nepravilnom teseralnom pakovanju, dok su joni Sr^{2+} blago pomereni u odnosu na idealan tetraedarski položaj.

Kao što je i očekivano, atomi vodonika ispunjavaju prostor između poliedara oko stroncijuma i bakra. Obe hidroksidne grupe, $\text{O}1\text{H}1$ i $\text{O}2\text{H}2$, vezane su vodoničnim vezama za atom $\text{O}3$ [$\text{O}3^{\text{vii}}$ i $\text{O}3^{\text{viii}}$, simetrijski kodovi: (vii) $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; (viii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$], dok je treća $\text{O}3\text{H}3$ -grupa vezana vodoničnom vezom za $\text{O}1$ [$\text{O}1^{\text{ii}}$; simetrijski kod: (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$] (tabela 53). Na ovaj način, pored vodonika,

atomi kiseonika vezani su za po jedan atom Cu1 i za dva Sr1 na kraćim i za jedan Sr1 na dužem rastojanju. Svi atomi kiseonika ponašaju se kao jednostruki donori vodoničnih veza, dok se O1 ponaša i kao jednostruki, a O3 i kao dvostruki akceptor vodoničnih veza.

Uzimajući u obzir doprinos svih atoma izuzev atoma vodonika, valence veza (Wills, 2009) zadovoljavaju opisanu geometriju: $\Sigma v_{ij}(\text{Sr1}) = 2,01$ za KB=9 (1,70 za KB=6), $\Sigma v_{ij}(\text{Cu1}) = 2,00$ za KB=6 (1,84 za KB=4), $\Sigma v_{ij}(\text{O1}) = 1,09$, $\Sigma v_{ij}(\text{O2}) = 1,10$ i $\Sigma v_{ij}(\text{O3}) = 0,82$ v.j. Izračunavanja valenci veza pokazuju da su dužine veza Sr–O i Cu–O u skladu sa prisustvom dvovalentnog stroncijuma i dvovalentnog bakra. Kao što je i očekivano, sume valenci veza za atome kiseonika su manje od 2. Uzimajući u obzir da su svi atomi kiseonika jednostruki donori vodoničnih veza, a O1 jednostruki akceptor, i O3 dvostruki akceptor vodoničnih veza, valence veza su dobro izbalansirane. One ukazuju da bi O2 mogao takođe biti jednostruki akceptor vodonične veze. Ovo može da se objasni drugačijom orijentacijom H3, koji bi gradio dve vodonične veze, sa dva akceptora, O1 i O2. Pošto je rastojanje O3–O1ⁱⁱ [simetrijski kod: (ii) $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$] kraće (3,048(5) Å) od rastojanja O3–O2ⁱ [simetrijski kod: (i) $-x+1, -y, -z+1$] (3,128(5) Å), u toku utajnjavanja strukture pretpostavljeno je da je hidroksidna grupa O3H3 u potpunosti u jednoj orijentaciji.

Između svaka dva oktaedra Cu(OH)₆ iz istog oktaedarskog sloja postoje dve O2–H2···O3 veze čineći osmočlane pseudoprstenove i pseudolance Cu(OH)₆-oktaedara paralelnih pravcu [100]. Rastojanje Cu–Cu duž pseudolanaca je kraće [5,7924(4) Å] od rastojanja normalnog na njega [6,1663(4) Å]. Druga dva para vodoničnih veza, O1–H1···O3 i O3–H3···O1, formiraju dodatne osmočlane pseudoprstenove oko praznog mesta u 0,0,0 (specijalni položaj 2a u P2₁/n) povezujući Cu(OH)₆-oktaedre iz različitih slojeva tako da postoji beskonačna trodimenzionalna mreža vodoničnih veza.

U Sr₂[Zn(OH)₆] i Ba₂[Zn(OH)₆] (Stahl and Jacobs, 1998) ispitivana je slična mreža vodoničnih veza koja povezuje Zn(OH)₆-oktaedre, mada sa verovatno nerealnim položajima vodonika i O–H rastojanjima. Najkraća O–O rastojanja upoređljiva su sa onima u Sr₂Cu i kreću se u opsezima od 2,89 – 3,05 u Sr₂Cu, 3,02 – 3,10 u Sr₂[Zn(OH)₆] i 3,11 – 3,15 Å u Ba₂[Zn(OH)₆]. Povećanje O–O rastojanja može se pripisati prisustvu većih katjona u strukturi. Shodno tome, najjače vodonične veze očekuju se u Sr₂Cu.

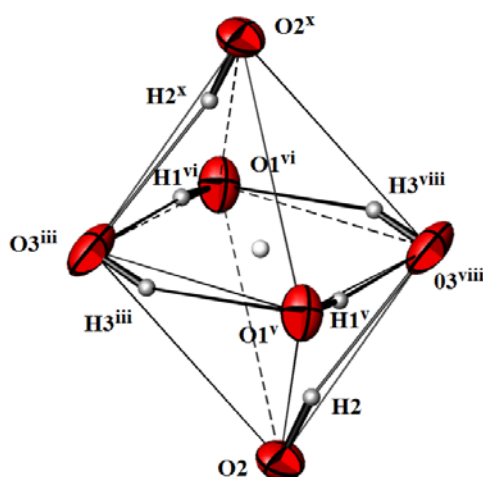
Zavisno od valence katjona, heksahidroksidi metala mogu biti klasifikovani u tri osnovne grupe sa opštom formulom: $T1[T2(OH)_6]$, $T1_2[T2(OH)_6]$ i $T1_3[T2(OH)_6]$.

U $T1_2[T2(OH)_6]$ -grupi postoje tri kompleksa sa katjonima $T1^I$ i $T2^{IV}$. Dva od njih, $Li_2[Pt(OH)_6]$ (Troemel and Lupprich, 1975a) i $Na_2[Hf(OH)_6]$ (Trojanov *et al.*, 1999) veoma su slična. U obe strukture atomi vodonika usmereni su ka međuslojnom prostoru i grade slabe vodonične veze između slojeva. Treće jedinjenje, $K_2[Pb(OH)_6]$, (Jacobs and Stahl, 2000) pokazuje neke sličnosti sa Sr_2Cu , jer se između svaka dva susedna $Pb(OH)_6$ -oktaedra nalaze dve vodonične veze koje formiraju osmočlane pseudoprstenove. Zajedno sa dva atoma K ispod i iznad pseudoprstenova formiraju se prazni oktaedarski položaji oko specijalnog položaja $9d$ u prostornoj grupi $R\bar{3}$. Oktaedri $Pb(OH)_6$ i $\square K_2(OH)_4$ (\square je vakancija) preko zajedničkih ivica formiraju pseudolance, koji su dalje međusobno povezani samo vodoničnim vezama.

Veliku seriju teseralnih ili tetragonalnih minerala i sintetičkih jedinjenja čini $T1[T2(OH)_6]$ -grupa heksahidroksido kompleksa ($T1 = Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd$; $T2 = Ge, Sn, Sb, Pb$). Strukturno, svi kompleksi iz ove grupe su veoma slični (Welch and Crichton, 2002 i tamo navedena literatura; Asai, 1975; Levy-Clement and Billiet, 1976; Morgenstern Badarau, 1976; Morgenstern Badarau and Michel, 1976; Troemel and Lupprich, 1975b). Mogu se lako uporediti sa Sr_2Cu i izotipskim jedinjenjima iz grupe $T1[T2(OH)_6]$, ako se posmatra kao da su sve strukture izvedene iz perovskitskog tipa strukture (ABO_3) koji se sastoji od BO_6 -oktaedara povezanih rogljevima i katjona A koji se nalaze u kuboktaedarskim katjonskim položajima.

Kod Sr_2Cu oko praznog specijalnog položaja $2a$ (0,0,0), dve $O_2-H_2\cdots O_3$ veze sa susednim parovima $O_1-H_1\cdots O_3$ i $O_3-H_3\cdots O_1$ veza formiraju šest ivica veoma nepravilnog $\square(OH)_6$ -oktaedra (slika 47), koji deli rogljeve sa $Cu(OH)_6$ -oktaedrima. Ove dve vrste oktaedara dalje formiraju oktaedarsku mrežu sličnu onoj koja se javlja kod perovskita. Atomi Sr smešteni su između dva vakantna položaja, $2c$ (1/2,0,1/2) i $2d$ (1/2,0,0), duž cik-cak centralne linije kanala koji se pruža duž c -ose. Vrlo slična mreža naizmeničnih $T1(OH)_6$ - i $T2(OH)_6$ -oktaedara vezanih preko rogljeva postoji kod $T1[T2(OH)_6]$ jedinjenja, ali sa drugačijom topologijom vodoničnih veza. Dok su kod Sr_2Cu i izotipskih jedinjenja vodonične veze koncentrisane oko praznog oktaedarskog položaja, kod $T1[T2(OH)_6]$ struktura, svi oktaedarski položaji su zauzeti, a vodonične veze koncentrisane su oko praznih kuboktaedarskih položaja. U $T1[T2(OH)_6]$ svi atomi

kiseonika su jednostruki donori i akceptori vodoničnih veza i učestvuju u vezivanju oktaedara u trodimenzionalnu mrežu. Zaključeno je da odsustvo kuboktaedarskih katjona i topologije vodonične veze utiče na stišljivost protonovane oktaedarske mreže kod $T1[T2(OH)_6]$ (Welch and Crichton, 2002; Ross *et al.*, 2002). Stoga, deluje interesantno proučavati kompresibilnost Sr_2Cu i sličnih struktura sa praznim oktaedarskim katjonskim položajima i različitom topologijom vodoničnih veza.



Slika 47. Mreža vodoničnih veza (deblje linije) oko slobodnog 0,0,0 položaja (beli krug). Tanke linije naglašavaju deformisanu oktaedarsku geometriju slobodnog položaja. Atomi vodonika predstavljeni su malim sivim krugovima proizvoljnog prečnika. Termalni elipsoidi nacrtani su sa verovatnoćom od 70 %. [Simetrijski kodovi: (iii) $x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$; (v) $-x + 1, -y, -z$; (vi) $x - 1, y, z$; (viii) $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$; (x) $-x, -y, -z$.]

Treća grupa jedinjenja, $T1_3[T2(OH)_6]$, obuhvata tri veoma slična i specifična kompleksa: $K_3[Sc(OH)_6]$, $Rb_3[Sc(OH)_6]$ i $Rb_3[Cr(OH)_6]$ (Hennig and Jacobs, 1992). Oni sadrže međusobno izolovane $T2(OH)_6$ -oktaedre koji su orijentisani tako da su im pljosni paralelne i koji su vezani vodoničnim vezama u beskonačne lance. Veoma slabe vodonične veze sa $O \cdots O$ rastojanjima dužim od 3 Å formiraju trigonalne piramide između $T2(OH)_6$ -oktaedara. Atomi vodonika orijentisani su skoro direktno jedan prema drugom i njihovi položaji nisu pouzdani.

5. ZAKLJUČAK

Cilj ove doktorske disertacije bio je ispitivanje sistema $T1_2O/T1O-T2O/T2_2O_3 - X_2O_5-(H_2O)-Y$, gde je $T1$ dvovalentni ili jednovalentni (K^+ , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), $T2$ dvovalentni ili trovalentni (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+}), X petovalentni (P^{5+} , As^{5+}) katjon, a Y je vanmrežni katjon $H_2(C_2H_8N_2)^{2+}$ ili NH_4^+ , dobijanje monokristala i određivanje njihovih strukturnih karakteristika. Za sintezu monokristala korišćena je niskotemperaturna hidrotermalna metoda. Menjani su uslovi sinteze (pH-vrednosti, temperatura, režim zagrevanja i hlađenja, organski templat) da bi se dobili kvalitetni monokristali.

Metoda hidrotermalne sinteze pokazala se pogodnom za dobijanje monokristala u ispitivanom sistemu. Uz dvadesetak monokristala sa poznatim strukturama, sintetisano je osam novih jedinjenja i to četiri fosfata, tri arsenata i jedan hidroksid. Sinteze su urađene u temperaturnom intervalu od 100 do 220 °C, dok su režimi zagrevanja i hlađenja bili između 72 i 192 sata. Za određivanje kristalnih struktura svih dobijenih monokristala korišćena je metoda rendgenske difrakcije, a za spektralnu kristalohemijsku karakterizaciju, određivanje morfologije i dimenzija kristala korišćene su metode skenirajuće elektronske mikroskopije, ramanske i FTIR spektroskopije i optička mikroskopija. Kristalne strukture prikazane su poliedarski i topološki, i poređene sa već poznatim strukturama koje imaju sličan hemijski sastav ili sličnu strukturu.

Četiri kristala, $H_2(C_2H_8N_2)(ZnAsO_4)_2$ (ZnAs), $H_2(C_2H_8N_2)(Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO_4)_2$ (ZnCoAs), $H_{1,8}(C_2H_8N_2)(Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO_4)_2$ (ZnFeAs) i $H_2(C_2H_8N_2)(ZnPO_4)_2$ (ZnP), imaju zeolitski DFT-tip strukture. Strukturni model jedinjenja sa DFT-tipom strukture već je poznat, ali je s kristalohemijske tačke gledišta, interesantno da se u okviru tog strukturnog tipa javljaju kristali koji su različitog hemijskog sastava i koji kristališu u različitim prostornim grupama. U sintetisanim monokristalima, ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP, tetraedri TO_4 ($T = Zn^{2+}$, Zn^{2+}/Co^{2+} i Zn^{2+}/Fe^{3+}) vezuju se preko zajedničkih rogljeva sa tetraedrima XO_4 ($X = As^{5+}$, P^{5+}) formirajući porozne 3D mreže. Odnos katjona u mrežnim tetraedarskim položajima $T:X$ iznosi 1:1. Negativno naelektrisanje 3D mreže uravnoteženo je pozitivnim naelektrisanjem vanmrežnog katjona, diprotonovanog etilendiamina, H_2en^{2+} . Sve četiri strukture u kanalima imaju katjone H_2en^{2+} , a samo u ZnFeAs i molekule etilendiamina, en, zbog održanja

elektroneutralnosti. Kristali ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs su bližnjeni i kristališu tetragonalno u prostornoj grupi $P4_2/n$, dok se ZnP karakteriše rombičnom prostornom grupom $Pcca$, koja do sad nije bila poznata među jedinjenjima sa DFT-topologijom 3D mreže. U ZnCoAs i ZnFeAs, jedinjenjima novog hemijskog sastava, tetraedarski katjonski položaj T je mešoviti položaj, tj. u njemu su statistički raspoređeni Zn i Co u prvoj, a Zn i Fe u drugoj strukturi. U obe strukture katjoni su u istom odnosu, tj. u mešovitom položaju nalazi se 90 % Zn i 10 % Co ili Fe. U ovom radu, prvi put su izračunati i utačnjeni položaji atoma vodonika u strukturi ZnAs. Strukturna analiza pokazala je da je geometrija katjona H_2en^{2+} u sva četiri kristala uglavnom nenarušena. Svaki H_2en^{2+} u ZnAs, ZnCoAs i ZnFeAs ima samo jedan kristalografski jedinstven atom N1, dok svi H-atomi iz NH_3^+ - i CH_2 -grupa imaju dva moguća položaja diktirana simetrijom prostorne grupe. Jedan od H_2en^{2+} u ZnP je uređen, a drugi je neuređen, slično strukturama u prostornoj grupi $P4_2/n$, tj. neuređenost položaja atoma u grupama CH_2 i NH_3^+ uzrokovana je simetrijom prostorne grupe.

Dva cinkofosfata, novo neorgansko-organsko hibridno jedinjenje, $[C_2H_4(NH_3)_2][Zn(PO_4)_2]$ (ZnP2), sa lančanom strukturom (odnos Zn:P je 1:2) i jedinjenje sa novim tipom strukture i odnosom Zn:P od 4:3, $(NH_4)[(H_3N)Zn\{(PO_4)Zn\}_3]$ (Zn4P3), takođe su dobijena hidrotermalnom sintezom. Lančana struktura jedinjenja ZnP2 sadrži tetraedre ZnO_4 i PO_4 povezane u lance preko zajedničkih rogljeva i katjone etilendiamonijuma H_2en^{2+} , kao organski templat. Lanci su povezani vodoničnim vezama sa katjonima H_2en^{2+} . Posebne karakteristike novog tipa strukture koju ima Zn4P3 jesu otvorena 3D mreža, vanmrežni katjoni NH_4^+ i tetraedri $ZnO_3(NH_3)$, koji nisu pronađeni u ostalim strukturama cinkofosfata sa odnosom Zn:P = 4:3. Jedinjenja koja sadrže i jone NH_4^+ i koordinisane molekule NH_3 , veoma su retka i samo mali broj njih je do sada opisan. Utvrđeno je da je Zn4P3 prvi 3D cinkofosfat koji sadrži i koordinisani molekul NH_3 i katjone NH_4^+ , koji su smešteni u kanalima i povezani sa 3D mrežom vodoničnih veza.

Jedinjenje **SrCuP** (SrCuP) ima isti tip strukture kao jedinjenja opšte formule $T1_3T2_3(XO_4)_4$, gde je $T1 = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}$, $T2 = Cu^{2+}$ i $X = P^{5+}, As^{5+}$. Kristališu monoklinočno u prostornoj grupi $P2_1/c$, ali su opisana u različitim orijentacijama. Posebna karakteristika ovog jedinjenja jeste višak bakra u odnosu na stroncijum, što prouzrokuje dve vrste neuređenosti u strukturi: supsticionu i pozicionu. Višak bakra

smešta se zajedno sa stroncijumom Sr1 u isti kristalografski položaj formirajući mešoviti katjonski položaj u kojem se nalazi 12 % Cu i 88 % Sr. Drugi stroncijum je neuređen i zauzima dva položaja: glavni položaj (Sr2a, 90 %) i manje zauzet položaj (Sr2b, 10 %) pomeren u odnosu na glavni položaj duž ose *b* za 0,48(3) Å. Struktura SrCuP sastoji se od slojeva izgrađenih od grupa Cu₃O₁₂, koje su povezane tetraedrima PO₄. Slojevi u SrCuP pružaju se približno paralelno ravnima (101), a između njih nalaze se katjoni stroncijuma.

Jedinjenje **Sr₂[Cu(OH)₆]** (Sr₂Cu) dobijeno je kao sporedni proizvod u sintezi fosfata i pripada maloj grupi neorganskih jedinjenja opšte formule $T1_2[T2(OH)_6]$ gde je $T1 = Sr^{2+}, Ba^{2+}$, $T2 = Cu^{2+}, Zn^{2+}$. Slično kao u prethodnom slučaju, sva jedinjenja iz ove grupe kristališu u prostornoj grupi $P2_1/c$, ali su opisana u različitim orijentacijama. Veoma slična ispitivanom jedinjenju su dva cinkova analoga, Sr₂[Zn(OH)₆] i Ba₂[Zn(OH)₆], opisana u $P2_1/n$. U ovom radu, prvi put su izračunati i utučnjeni položaji atoma vodonika, što je omogućilo detaljan pregled mreže vodoničnih veza i detaljni prikaz sličnosti i razlika u mrežama vodoničnih veza heksahidroksida metala iz tri osnovne grupe: $T1[T2(OH)_6]$, $T1_2[T2(OH)_6]$ i $T1_3[T2(OH)_6]$.

Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da

1. Novi tip strukture ima cinkofosfat Zn₄P₃. Ostalih sedam ispitivanih kristala pripada poznatim tipovima struktura, ali istovremeno svaki od njih ima specifične karakteristike: prostornu grupu, hemijski sastav, neuređenost u strukturi, po prvi put definisanu mrežu vodoničnih veza.

2. Mikroporozne strukture gradi šest jedinjenja (ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs, ZnP, ZnP₂, Zn₄P₃), dok su dve slojevite (SrCuP, Sr₂Cu).

3. U porama četiri jedinjenja (ZnAs, ZnCoAs, ZnP, ZnP₂) smešteni su mali organski katjoni H₂en²⁺, u jednom, ZnFeAs, se osim katjona H₂en²⁺ nalaze i molekuli en, dok su u šestoj, Zn₄P₃, poroznoj strukturi nađeni katjoni NH₄⁺. Ugrađivanje vanmrežnih molekula u pore neorganskog dela strukture predstavlja važnu metodu za ispitivanje strukturnih modifikacija i uslova sinteze novih organsko-neorganskih hibridnih jedinjenja. Značaj tih jedinjenja, sa zanimljivim kristalnim strukturama i fizičko-hemijskim osobinama, jeste u potencijalnoj primeni u oblastima katalize, biologije, elektroprovodljivosti, magnetizma i fotohemije.

6. LITERATURA

1. Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacobozzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G., Spagna, R. (1999) *J. Appl. Crystallogr.* 32, 115–119.
2. Anderson, J. B., Kostiner, E., Ruszala, F. A. (1981) *J. Solid State Chem.* 39, 29–34.
3. Annamma, J., Philip, D., Morgan, K. R., Devanarayanan, S. (2000) *Spectrochim. Acta* 56A, 2175–2723.
4. Asai, T. (1975) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48, 2677–2679.
5. Averbuch-Pouchot, M. T. and Durif, A. (1979) *Acta Crystallogr.* B35, 151–152.
6. Ayi, A. A., Neeraja, S., Choudhury, A., Natarajan, S., Rao, C. N. R. (2001) *J. Phys. Chem. Solids* 62, 1481–1491.
7. Baerlocher, Ch., McCusker, L. B., Olson, D. H. (2007) "Atlas of Zeolite Framework Types", Sixth revised edition, first impression 2007, Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK, 112–113.
8. Balić-Žunić, T., Makovicky, E., Karanović, Lj., Poleti, D., Graeser, S. (2006) *Can. Mineral.* 44, 141–158.
9. Baran, E. J. and Rabe, S. (1999) *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 1779–1780.
10. Barić, Lj. i Tajder, M. (1967) „Mikrofiziografija petrogenih minerala”, Školska knjiga, Zagreb, 235.
11. Bärnighausen, H. (1975) *Acta Crystallogr.* A31, S3.
12. Bärnighausen, H. (1980) *MATCH, Commun. Math. Chem.* 9, 139–175.
13. Barrer, R. M. (1979) *Pure Appl. Chem.* 51, 1091–1100.
14. Baruah, T., Pederson, M. R., Zope, R. R., Beltrán, M. R. (2004) *Chem. Phys. Lett.* 387, 476–480.
15. Batista de Carvalho, L. A. E., Lourenco, L. E., Marques, M. P. M. (1999) *J. Mol. Struct.* 482–483, 639–646.

16. Baur, W. H. (1994) *Z. Kristallogr.* 209, 143–150.
17. Baur, W. H. (2007) *Crystallogr. Rev.* 13, 65–113.
18. Baur, W. H. and Fischer, R. X. (2002) "Zeolite-Type Crystal Structures and their Chemistry", Zeolite Structure Codes DAC to LOV. Subvolume C in Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group IV: Physical Chemistry, Volume 14, Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures, eds. W. H. Baur, R. X. Fischer. - Springer, Berlin, 38–52.
19. Belik, A. A., Malakho, A. P., Lazoryak, B. I., Khasanov, S. S. (2002) *J. Solid State Chem.* 163, 121–131.
20. Bergerhoff, G., Berndt, M., Brandenburg, K., Degen, T. (1999) *Acta Crystallogr.* B55, 147–156.
21. Berlepsch, P. and Armbruster, T. (1998) *Schweiz. Miner. Petrog.* 78, 1–9.
22. Bilbao Crystallographic Server, <http://www.cryst.ehu.es>.
23. Bindi, L., Moelo, Y., Leone, P., Suchaud, M. (2012) *Can. Mineral.* 50, 471–479.
24. Birscak, Z. and Harrison, W. T. A. (1998) *Acta Crystallogr.* C54, 1383–1385.
25. Blount, A. M. (1974) *Am. Mineral.* 59, 41–47.
26. Boudjada, P. A., Tranqui, D., Guitel, J. C. (1980) *Acta Crystallogr.* B36, 1176–1178.
27. Bowell, R. J. and Parshley J. (2001) "Arsenic cycling in the mining environment. Characterization of waste, chemistry, and treatment and disposal", proceedings and summary report on U.S. EPA workshop on managing arsenic risks to the environment, May 1–3, Denver, Colorado, USA.
28. Brese, N. E. and O'Keeffe, M. (1991) *Acta Crystallogr.* B47, 192–197.
29. Bu, X. H., Feng, P. Y., Gier, T. E., Stucky, G. D. (1998a) *J. Solid State Chem.* 136, 210–215.
30. Bu, X. H., Feng, P. Y., Gier, T. E., Zhao, D. Y., Stucky, G. D. (1998b) *J. Am. Chem. Soc.* 120, 13389–13397.

31. Bu, X. H., Feng, P. Y., Stucky, G. D. (1996) *J. Solid State Chem.* 125, 243–248.
32. Cambor, M. A., Barrett, P. A., Díaz-Cabañas, M. J., Villaescusa, L. A., Puche, M., Boix, T., Pérez, E., Koller, H. (2001) *Micropor. Mesopor. Mat.* 48, 11–22.
33. Capillas, C., Perez-Mato, J. M. Aroyo, M. I. (2007) *J. Phys.: Condens. Matter.* 19, 275203.
34. Capitelli, F., El Bali, B., Essehli, R., Lachkar, M., Valentini, V., Mattei, G., Taraba, J., Zak, Z. (2006) *Z. Kristallogr.* 221, 649–655.
35. Catti, M., Ferraris, G., Ivaldi, G. (1981) *Z. Kristallogr.* 156, 70–71.
36. Caullet, P., Paillaud, J. L., Simon-Masseron, A., Soulard, M., Patarin, J. (2005) *C. R. Chim.* 8, 245.
37. Cheetham, A. K., Férey, G., Loiseau, T. (1999) *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 3268–3292.
38. Chen, J. S., Jones, R. H., Natarajan, S., Hursthouse, M. B., Thomas, J. M. (1994) *Angew. Chem. Int. Ed.* 33, 639–640.
39. Chen, Z., Zhou, Y., Weng, L., Zhao, D. (2008) *Cryst. Growth Des.* 8, 4045–4053.
40. Cooke, K., Olenev, A. V., Kovnir, K. (2013) *Acta Crystallogr.* E69, m332.
41. Cui, A. and Yao, Y. (2001) *Chem. Lett.* 30, 1148–1149.
42. Cundy, C. S. and Cox, P. A. (2003) *Chem. Rev.* 103, 663.
43. Danilatos, G. D. (1997) "Environmental Scanning Electron Microscopy, in In-Situ Microscopy in Materials Research", Kluwer, Boston, 13–44.
44. Davis, M. E. and Lobo, R. F. (1992) *Chem. Mater.* 4, 756.
45. Derrick, M. R., Stulik, D., Landry, J. M. (1999) "Infrared Spectroscopy in Conservation Science", Getty Conservation Institute, Los Angeles.
46. Dong, J. X., Wang, Y. X., Xu, H., Deng, F., Xu, J., Wang, J. G. (2008) *Micropor. Mesopor. Mat.* 116, 491–497.
47. Dowty, E. (2000) ATOMS for Windows. Version 5.1. Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.

48. Dubler, E., Korber, P., Oswald, H. R. (1973) *Acta Crystallogr.* B29, 1929–1933.
49. Đorđević, T. and Karanović, Lj. (2008) *J. Solid State Chem.* 181, 2889–2898.
50. Đorđević, T. and Karanović, Lj. (2010) *J. Solid State Chem.* 183, 2835–2844.
51. Đorđević, T., Šutović, S., Stojanović, J., Karanović, Lj. (2008) *Acta Crystallogr.* C64, i82–i86.
52. Effenberger, H. (1999) *J. Solid State Chem.* 142, 6–13.
53. Fanfani, L., Nunzi, A., Zanazzi, P. F. (1970) *Acta Crystallogr.* B26, 640–645.
54. Farrugia, L. J. (2012) WinGX and ORTEP for Windows: an update, *J. Appl. Cryst.* 45, 849–854.
55. Faure, G. (1998) "Principles and Applications of Geochemistry", 2nd edn, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 600.
56. Fejdi, P., Poullen, J. F., Gasperin, M. (1980) *B. Mineral.* 103, 135–138.
57. Feng, F. X, Dou, T., Xiao, Y. Z., Cao, J. H. (1996) *J. Nat. Gas Chem.* V5 (4), 351–356.
58. Feng, P., Bu, X., Stucky, G. D. (1995) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34, 1745.
59. Fischer, R. X. and Baur, W. H. (2009) *Z. Kristallogr.* 224, 185–197.
60. Fleet, M. E. and Barbier, J. (1989) *Acta Crystallogr.* B45, 201–205.
61. Fratzky, D., Worzala, H., Goetze, T., Meisel, M. (1999) *Acta Crystallogr.* C55, 156–157.
62. Gao, Q., Chen, J., Li, S., Xu, R., Thomas, J. M., Light, M., Hursthouse, M. B. (1996) *J. Solid State Chem.* 127, 145–150.
63. Gao, Q., Chippindale, A. M., Cowley, A. R., Chen, J., Xu, R. (1997) *J. Phys. Chem.* B101, 9940–9942.
64. Gatehouse, B. M. and Guddat, L. W. (1987) *Acta Crystallogr.* C43, 1445–1447.
65. Giorgini, M. G., Pelletti, M. R., Paliani, G., Catalotti, R. S. (1983) *J. Raman Spectrosc.* 14, 16–21.
66. Griffiths, P. R. and de Haseth, J. A. (1986) "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", John Wiley and Sons, New York.

67. Harel, M., Knobler, C., McCullough, J. D. (1969) *Inorg. Chem.* 8, 11–13.
68. Harrison, W. T. A. (2000) *Acta Crystallogr.* C56, e421.
69. Harrison, W. T. A. (2001) *Acta Crystallogr.* E57, i72–i74.
70. Harrison, W. T. A., Broach, R. W., Bedard, R. L., Gier, T. E., Bu, X., Stucky, G. D. (1996) *Chem. Mater.* 8, 691–700.
71. Harrison, W. T. A., Phillips, M. L. F., Bu, X. H. (2000) *Micropor. Mesopor. Mat.* 39, 359–365.
72. Harrison, W. T. A., Phillips, M. L. F., Chavez, A. V., Nenoff, T. M. (1999) *J. Mater. Chem.* 9, 3087–3092.
73. Headlam, H., Hitchman, M. A., Stratemeier, H., Smits, J. M. M., Beurskens, P. T., de Boer, E., Janssen, G., Gatehouse, B. M., Deacon, G. B., Ward, G. N., Riley, M. J., Wang, D. (1995) *Inorg. Chem.* 34, 5516–5523.
74. Henke, K. (2009) "Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment", John Wiley and Sons, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom.
75. Hennig, T. J. and Jacobs, H. (1992) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 616, 71–78.
76. Hughes, J. M. and Rakovan, J. (2002) The crystal structure of apatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$. Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance, 48, 1–12.
77. International Tables for Crystallography (2004) Vol. A1: Symmetry relations between space groups (H. Wondratschek and U. Müller, editors). Part 2: Subgroups of the Space Groups. Part 3: Relations of the Wyckoff Positions. Kluwer, Dordrecht.
78. Ito, T., Morimoto, N., Sadanaga, R. (1952) *Acta Crystallogr.* 5, 775–782.
79. Jacobs, H. and Stahl, R. (2000) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626, 1863–1866.
80. John, A., Philip, D., Khaoulani Idrissi, A., Keresztury, G., Devanarayanan, S. (2000) *J. Raman Spectrosc.* 31, 1067–1071.
81. Jones, R. H., Chen, J., Sankar, G., Thomas, J. M. (1994) "The synthesis and structure of a new open framework zinc phosphate $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_8\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}$ ", in

- Zeolites and Microporous Materials: State of Art 1994; Elsevier: New York, 1994, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer, W. Hoeldrich (editors); 2229–2236.
82. Karanović, Lj., Cvetković, Lj., Poleti, D., Balić-Žunić, T., Makovicky, E. (2002) *Neues Jb. Miner. Monat.* 6, 241–253.
83. Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Šutović, S. (2011) *J. Solid State Chem.* 184, 2506–2515.
84. Karanović, Lj., Poleti, D., Makovicky, E., Balić-Žunić, T., Makovicky, M. (2002) *Can. Mineral.* 40, 1437–1449.
85. Karanović, Lj., Šutović, S., Poleti, D., Đorđević, T., Pačevski, A. (2010) *Acta Crystallogr.* C66, i42–i44.
86. Ke, Y., He, G., Li, J., Zhang, Y., Lu, S., Lei, Z. (2002) *Cryst. Res. Technol.* 37, 803–811.
87. Kniep, R., Mootz, D., Vegas, A. (1977) *Acta Crystallogr.* B33, 263–265.
88. Kolitsch, U., Holtstam, D., Gatedal, K. (2004) *Eur. J. Miner.* 16, 111–116.
89. Kongshaug, K. O., Fjellvåg, H., Lillerud, K. P. (2000a) *Micropor. Mesopor. Mat.* 39, 341–350.
90. Kongshaug, K. O., Fjellvåg, H., Lillerud, K. P. (2000b) *Chem. Mater.* 12, 1095–1099.
91. Krebs, H., Holz, W., Worms, K. H. (1957) *Chem. Ber.* 90, 1031–1037.
92. Krivovichev, S. V. (2008) "Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts", Oxford University Press, Oxford.
93. Krstanović, I. R. (1964) *Acad. Serbe Sci. Arts Bull., Cl. Sci. Math. et Nat., Sci. Nat.* 33, 51–55.
94. Krstanović, I. R. (1965) *Z. Kristallogr.* 121, 315–316.
95. Levy-Clement, C. and Billiet, Y. (1976) *B. Soc. Fr. Mineral. Cr.* 99, 361–372.
96. Li, J. T., Cao, D. K., Liu, B., Li, Y. Z., Zheng, L. M. (2008) *Cryst. Growth Des.* 8, 2950–2953.

97. Li, L., Sun, D., Tian, G., Song, X., Sun, S. (2009) *Cryst. Res. Technol.* 44, 331–335.
98. Liu, L., Kong, Y., Xu, H., Li, J. P., Dong, J. X., Lin, Z. (2008) *Micropor. Mesopor. Mat.* 115, 624–628.
99. Liu, L., Meng, H., Li, G., Cui, Y., Ding, H., Xing, Y., Pang, W. (2005) *Mater. Lett.* 59, 1752–1755.
100. Logar, N. Z., Mrak, M., Kaučič, V. (2001) *J. Solid State Chem.* 156, 480–486.
101. Lohmüller, G., Schmidt, G., Deppisch, B., Gramlich, V., Scheringer, C. (1973) *Acta Crystallogr.* B29, 141–142.
102. Makovicky, E., Balić-Žunić, T., Karanović, Lj., Poleti, D. (2006) *Can. Mineral.* 44, 177–188.
103. Makovicky, E., Karanović, Lj., Poleti, D., Balić-Žunić, T., Paar, W. H. (2005) *Can. Mineral.* 43, 679–688.
104. Matsubara, S., Miyawaki, R., Shimizu, M., Yamanaka, T. (2001) *Mineral. Mag.* 65, 807–812.
105. Meier, W. H., Olson, D. H., Baerlocher, Ch. (1996) "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, Boston, USA.
106. Mooney, R. C. L. (1950) *Acta Crystallogr.* 3, 337–340.
107. Morgenstern Badarau, I. (1976) *J. Solid State Chem.* 17, 399–406.
108. Morgenstern Badarau, I. and Michel, A. (1976) *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 1400–1402.
109. Mori, H. and Ito, T. (1950) *Acta Crystallogr.* 3, 1–6.
110. Mrak, M., Kolitsch, U., Kaučič, V., Tillmanns, E. (2002) *Acta Crystallogr.* E58, i44–i48.
111. Murugavel, R., Choudhury, A., Walawalkar, M. G., Pothiraja, R., Rao, C. N. R. (2008) *Chem. Rev.* 108, 3549–3655.
112. Nadezhina, T. N., Pobedimskaya, E. A., Belov, N. V. (1980). *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 250, 1126–1130.

113. Nakamoto, K., Margoshes, M., Rundle, R. E. (1955) *J. Am. Chem. Soc.* 78, 6480–6486.
114. Nardelli, M. (1999) *J. Appl. Crystallogr.* 32, 563–571.
115. Natarajan, S., Neeraj, S., Rao, C. N. R. (2000) *Solid State Sci.* 2, 87–98.
116. Nebergall, W. H., Schmidt, F. C., Holtzclaw, H. F., Jr. (1976) "College Chemistry with Qualitative Analysis", 5th edn, D. C. Heath and Company, Lexington, MA, 1058.
117. Neeraj, S. and Cheetham, A. K. (2002) *Chem. Commun.* 1738–1739.
118. Neeraj, S., Rao, C. N. R., Cheetham, A. K. (2004) *J. Mater. Chem.* 14, 814–820.
119. Nenoff, T. M., Harrison, W. T. A., Gier, T. E., Calabrese, J. C., Stucky, G. D. (1993) *J. Solid State Chem.* 107, 285–295.
120. Ni, Y. X., Hughes, J. M., Mariano, A. N. (1995) *Am. Mineral.* 80, 21–26.
121. Noorani, N., Rahemi, H., Tayyari, S. F. (2010) *J. Iran Chem. Soc.* 7, 4, 934–945.
122. Nordstrom, D. K. and Archer, D. G. (2003) "Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry", in *Arsenic in Ground Water* (eds A.H. Welch and K.G. Stollenwerk), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 1–25.
123. Orobengoa, D., Capillas, C., Aroyo, M. I., Perez-Mato, J. M. (2009) *J. Appl. Crystallogr.* A42, 820–833.
124. O'Day, P. A. (2006) *Elements* 2, 77–83.
125. O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. (1999) *Chem. Eur. J.* 5, 2796–2801.
126. Osterloh, D. and Müller-Buschbaum, Hk. (1994) *J. Alloy. Compd.* 206, 155–158.
127. Otwinowski, Z., Borek, D., Majewski, W., Minor, W. (2003) *Acta Crystallogr.* A59, 228–234.
128. Otwinowski, Z. and Minor, W. (1997) *Method Enzymol.* 276, 307–326.
129. Pan, J. X. and Yang, G. Y. (2007) *Acta Crystallogr.* E63, m1925.
130. Paoletti, P. (1984) *Pure Appl. Chem.* 56, 491–522.
131. Parnham, E. R., Morris, R. E. (2007) *Acc. Chem. Res.* 40, 1005–1013.

132. Philip, D. and Aruldas, G. (1990) *J. Raman Spectrosc.* 21, 211–214.
133. Pomjakushin, V. Yu., Furrer, A., Sheptyakov, D. V., Pomjakushina, E. V., Conder, K. (2007) *Phys. Rev. B*, 76, 174433.
134. Rajić, N., Logar, N. Z., Golobič, A., Kaučič, V. (2003) *J. Phys. Chem. Solids* 64, 1097–1103.
135. Rao, C. N. R., Natarajan, S., Neeraj, S. (2000) *J. Am. Chem. Soc.* 122, 2810–2817.
136. Ren, T., Christensen, K. E., Grins, J., Jansson, K., Shi, L., Edén, M., Zou, X. D. (2009) *Micropor. Mesopor. Mat.* 117, 285–291.
137. Riou, A., Cudennec, Y., Gerault, Y. (1986) *Rev. Chim. Miner.* 23, 810–818.
138. Riou, A., Cudennec, Y., Gerault, Y. (1987) *Acta Crystallogr.* C43, 194–197.
139. Ross, N. L., Chaplin, T. D., Welch, M. D. (2002) *Am. Mineral.* 87, 1410–1414.
140. Schiferl, D. and Barrett, C. S. (1969) *J. Appl. Crystallogr.* 2, 30–36.
141. Shannon, R. D. (1976) *Acta Crystallogr.* A32, 751–767.
142. Shannon, R. D. (1981): Bond distances in sulfides and a preliminary table of sulfide crystal radii. *In Structure and Bonding in Crystals 2* (M. O’Keeffe & A. Navrotsky, eds.), Academic Press, New York, N.Y. (53–70).
143. Sheldrick, G. M. (1997). SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany.
144. Sheldrick, G. M. (2008) *Acta Crystallogr.* A64, 112–122.
145. Skowron, A. and Brown, I. D. (1990) *Acta Crystallogr.* C46, 527–531.
146. Smith, J. V. (1978) *Am. Mineral.* 63, 960–969.
147. Smith, R., Rehman, I. (1995) *J. Mater. Sci-Mater. M.* 5, 775–778.
148. Song, T., Hursthouse, M. B., Chen, J., Xu, J., Malik, K. M. A., Jones, R. H., Xu, R., Thomas, J. M. (1994) *Adv. Mater.* 6, 679–680.
149. Song, Y., Zavalij, P. Y., Whittingham, M. S. (2003) *J. Mater. Chem.* 13, 1936–1941.
150. Spek, A. L. (2009) PLATON, *Acta Crystallogr.* D65, 148–155.

151. Stahl, R. and Jacobs, H. (1998) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624, 17–20.
152. Stojanović, J., Đorđević, T., Karanović, Lj. (2008) *Acta Crystallogr.* C64, i91–i94.
153. Stojanović, J., Đorđević, T., Karanović, Lj. (2010) *Acta Crystallogr.* C66, i55–i57.
154. Stojanović, J., Đorđević, T., Karanović, Lj. (2012) *J. Alloy. Compd.* 520, 180–189.
155. Stuart, B. H. (2004) "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons Ltd, Chichester.
156. Szymanski, J. T. (1992) *Am. Mineral.* 77, 656–659.
157. Šutović, S., Karanović, Lj., Poleti, D. (2009) *Acta Crystallogr.* C65, i48–i51.
158. Thomas, J. M. (1994) *Adv. Mater.* 6, 679–680.
159. Troemel, M. and Lupprich, E. (1975a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414, 160–168.
160. Troemel, M. and Lupprich, E. (1975b). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 414, 169–175.
161. Troyanov, S. I., Kostrikin, A. V., Linko, I. V., Zaitsev, B. E., Ezhov, A. I., Spiridonov, F. M. (1999) *Kristallografiya* 44, 1054–1058.
162. Welch, M. D. and Crichton, W. A. (2002) *Mineral. Mag.* 66, 431–440.
163. Wiebecke, M. and Marler, B. (2004) *Solid State Sci.* 6, 213–223.
164. Wills, A. S. (2009) VaList. Bond Valence Calculation and Listing. Program available from www.CCP14.ac.uk.
165. Wragg, D. S., Ouay, B. L., Beale, A. M., O'Brien, M. G., Slawin, A. M. Z., Warren, J. E., Prior, T. J., Morris, R. E. (2010) *J. Solid State Chem.* 183, 1625–1631.
166. You, T., Xu, J., Zhao, Y., Yue, Y., Xu, Y., Xu, R., Hu, N., Wei, G., Jia, H. (1994) *Chem. Commun.*, 1171.
167. Yu, J., Xu, R., Li, J. (2000) *Solid State Sci.* 2, 181–192.
168. Xing, Y., Liu, Y., Shi, Z., Zhang, P., Fu, Y., Cheng, C., Pang, W. (2002) *J. Solid State Chem.* 163, 364–368.

169. Zhao, Y., Xu, W., Li, Q., Xie, Y., Schaefer, H. F. (2004) *J. Comput. Chem.* 25, 907–920.
170. Zhao, Y. N., Jin, J., Kwon, Y. U. (2005) *Bull. Korean Chem. Soc.* 26/8, 1277–1280.
171. Zones, S. I., Burton, A. W., Lee, G. S., Olmstead, M. M. (2007) *J. Am. Chem. Soc.* 129, 9066.
172. Zones, S. I., Darton, R. J., Morris, R., Hwang, S. J. (2005) *J. Phys. Chem. B* 109, 652.

Prilog 1.

Relativne koordinate strukture aristotipa i struktura DFT-tipa sa odgovarajućim koordinatama izvedenim iz aristotipa.

Struktura aristotipa

Space Group ITA number ***P4₂/mmc*** (No.131)

131

Lattice parameters

7.0750 7.0750 9.0230 90. 90. 90.

Number of independent atoms in the asymmetric unit

6

[atom type] [number] [WP] [x] [y] [z]

Si	1	<i>8p</i>	0.7749	0.5000	0.1740
O	1	<i>8n</i>	0.6857	0.3143	0.2500
O	2	<i>4m</i>	0.7258	0.5000	0.0000
O	3	<i>4i</i>	0.0000	0.5000	0.1976
N	1	<i>4j</i>	0.0000	0.2600	0.5000
C	1	<i>8o</i>	0.0000	0.0700	0.5625

ZnCoP-106	Ke et al., 2002		$P4_3bc$ (br. 106_1)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=14,7236(6)$, $c=8,9544(5)$		parametri ćelije: $a=14,150$, $c=9,023$	0,0197	0,9746	0,2957	0,096
atom	koordinate u ZCP-DFT; (H ₂ en)[Co _{0,3} Zn _{0,7} PO ₄] ₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$ u (\text{Å})$
P2	(0,987500;0,146600;0,708800)	Si11	(0,000000;0,137400;0,680600)	0,0125	-0,0092	-0,0282	0,3404
(Co,Zn)2	(0,001200;0,368600;0,663300)	Si12	(0,000000;0,362500;0,680600)	-0,0012	-0,0061	0,0173	0,1801
(Co,Zn)1	(0,988300;0,131500;0,349700)	Si13	(0,000000;0,137400;0,332600)	0,0117	0,0059	-0,0171	0,2462
P1	(0,147300;0,500200;0,805400)	Si14	(0,137400;0,500000;0,832600)	-0,0099	-0,0002	0,0272	0,2841
O1	(0,108500;0,416100;0,736000)	O11	(0,092800;0,407200;0,756600)	-0,0157	-0,0089	0,0206	0,3236
O8	(0,098800;0,579200;0,743000)	O12	(0,092800;0,592800;0,756600)	-0,0060	0,0136	0,0136	0,2506
O6	(0,900300;0,080000;0,216200)	O13	(0,907200;0,092800;0,256600)	0,0069	0,0128	0,0404	0,4206
O7	(0,109000;0,076800;0,327600)	O14	(0,092800;0,092800;0,256600)	-0,0162	0,0160	-0,0710	0,7185
O4	(0,946300;0,138800;0,553900)	O21	(0,000000;0,112900;0,506600)	0,0537	-0,0259	-0,0473	0,9746
O3	(0,001000;0,362200;0,461100)	O22	(0,000000;0,387100;0,506600)	-0,0010	0,0249	0,0455	0,5485
O2	(0,003400;0,247800;0,753200)	O31	(0,000000;0,250000;0,704200)	-0,0034	0,0022	-0,0490	0,4426
O5	(0,994300;0,252600;0,264200)	O32	(0,000000;0,250000;0,309000)	0,0057	-0,0026	0,0448	0,4118
N1	(0,752000;0,374100;0,513200)	N11	(0,750000;0,380000;0,506600)	-0,0020	0,0059	-0,0066	0,1090
N2	(0,754800;0,120800;0,497200)	N12	(0,750000;0,120000;0,506600)	-0,0048	-0,0008	0,0094	0,1107
C1	(0,749400;0,281400;0,572000)	C12	(0,750000;0,285000;0,569125)	0,0006	0,0036	-0,0029	0,0596
C2	(0,753900;0,215500;0,441200)	C13	(0,750000;0,215000;0,444125)	-0,0039	-0,0005	0,0029	0,0635

ZnAs-86	Bu 1998a		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,7598(1)$, $c=9,1015(1)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0370	1,0441	0,4785	0,127
atom	koordinate u UCSB-3ZnAs, UCSB-3; (H ₂ en)[ZnAsO ₄] ₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$ u (\text{Å})$
As1	(0,613000;0,408600;0,198700)	Si11	(0,612600;0,387400;0,174000)	-0,0004	-0,0212	-0,0247	0,3203
Zn1	(0,628300;0,393000;0,835000)	Si12	(0,612600;0,387400;0,826000)	-0,0157	-0,0056	-0,0090	0,1972
O4	(0,558500;0,263200;0,202000)	O11	(0,564300;0,250000;0,250000)	0,0058	-0,0132	0,0480	0,4636
O3	(0,724200;0,428700;0,324600)	O12	(0,750000;0,435700;0,250000)	0,0258	0,0070	-0,0746	0,7374
O2	(0,664300;0,451900;0,032500)	O2	(0,637100;0,362900;0,000000)	-0,0272	-0,0890	-0,0325	1,0441
O1	(0,500700;0,505000;0,257900)	O3	(0,500000;0,500000;0,197600)	-0,0007	-0,0050	-0,0603	0,5515
N1	(0,375700;0,373700;0,493600)	N1	(0,380000;0,380000;0,500000)	0,0043	0,0063	0,0064	0,1006
C1	(0,282900;0,284300;0,432500)	C11	(0,285000;0,285000;0,437500)	0,0021	0,0007	0,0050	0,0514
C2	(0,275700;0,287000;0,561100)	C12	(0,285000;0,285000;0,562500)	0,0093	-0,0020	0,0014	0,1031

3-ZnFeAs-86	ovaj rad-ZnFeAs		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max.}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,6819$ (15), $c=9,0590$ (18)		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0330	1,0361	0,4746	0,124
atom	koordinate u ZnFeAs; $(\text{H}_2\text{en})_{0,9}(\text{en})_{0,1}[\text{Fe}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	u (Å)
Zn12/Fe12	(0,106900;0,871800;0,335000)	Si11	(0,112500;0,887400;0,326000)	0,0056	0,0156	-0,0090	0,1949
As11	(0,112800;0,591600;0,199000)	Si12	(0,112600;0,612600;0,174000)	-0,0002	0,0210	-0,0250	0,3188
O11	(0,057400;0,736200;0,203300)	O11	(0,064300;0,750000;0,250000)	0,0069	0,0138	0,0467	0,4540
O12	(0,224600;0,571800;0,325000)	O12	(0,250000;0,564300;0,250000)	0,0254	-0,0075	-0,0750	0,7360
O2	(0,164000;0,548000;0,032200)	O2	(0,137100;0,637100;0,000000)	-0,0269	0,0891	-0,0322	1,0361
O3	(0,000500;0,495100;0,257600)	O3	(0,000000;0,500000;0,197600)	-0,0005	0,0049	-0,0600	0,5461
N1	(0,875100;0,626500;0,494100)	N1	(0,880000;0,620000;0,500000)	0,0049	-0,0065	0,0059	0,1021
C1	(0,776800;0,711600;0,558000)	C12	(0,785000;0,715000;0,562500)	0,0082	0,0034	0,0045	0,1032
C2	(0,784300;0,716000;0,435800)	C11	(0,785000;0,715000;0,437500)	0,0007	-0,0010	0,0017	0,0202

2-ZnCoAs-86	ovaj rad-ZnCoAs		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max.}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,6845$ (15), $c=9,0492$ (18)		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0331	1,0390	0,4757	0,126
atom	koordinate u ZnCoAs; $(\text{H}_2\text{en})[\text{Co}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{AsO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	u (Å)
Zn12/Co12	(0,107000;0,871800;0,335100)	Si11	(0,112500;0,887400;0,326000)	0,0055	0,0156	-0,0091	0,1950
As11	(0,112800;0,591700;0,198800)	Si12	(0,112600;0,612600;0,174000)	-0,0002	0,0209	-0,0248	0,3166
O11	(0,057300;0,736100;0,202200)	O11	(0,064300;0,750000;0,250000)	0,0070	0,0139	0,0478	0,4634
O12	(0,224100;0,571600;0,325200)	O12	(0,250000;0,564300;0,250000)	0,0259	-0,0073	-0,0752	0,7387
O2	(0,164600;0,547900;0,032200)	O2	(0,137100;0,637100;0,000000)	-0,0275	0,0892	-0,0322	1,0390
O3	(0,999900;0,495600;0,257000)	O3	(0,000000;0,500000;0,197600)	0,0001	0,0044	-0,0594	0,5396
N1	(0,875600;0,626600;0,493400)	N1	(0,880000;0,620000;0,500000)	0,0044	-0,0066	0,0066	0,1037
C1	(0,776700;0,713100;0,557800)	C12	(0,785000;0,715000;0,562500)	0,0083	0,0019	0,0047	0,1004
C2	(0,785300;0,715900;0,434200)	C11	(0,785000;0,715000;0,437500)	-0,0003	-0,0009	0,0033	0,0315

1-ZnAs-86	ovaj rad-ZnAs		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max.}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,6795(15)$, $c=9,0528(18)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0328	1,0359	0,4743	0,124
atom	koordinate u ZnAs; (H_2en)[ZnAsO₄]₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Zn12	(0,106800;0,871600;0,334900)	Si11	(0,112500;0,887400;0,326000)	0,0057	0,0158	-0,0089	0,1966
As11	(0,112900;0,591400;0,198800)	Si12	(0,112600;0,612600;0,174000)	-0,0003	0,0212	-0,0248	0,3189
O11	(0,057100;0,736700;0,202700)	O11	(0,064300;0,750000;0,250000)	0,0072	0,0133	0,0473	0,4576
O12	(0,224600;0,570600;0,324600)	O12	(0,250000;0,564300;0,250000)	0,0254	-0,0063	-0,0746	0,7309
O2	(0,164100;0,548000;0,032100)	O2	(0,137100;0,637100;0,000000)	-0,0270	0,0891	-0,0321	1,0359
O3	(0,999800;0,495500;0,257600)	O3	(0,000000;0,500000;0,197600)	0,0002	0,0045	-0,0600	0,5453
N1	(0,875100;0,626600;0,493200)	N1	(0,880000;0,620000;0,500000)	0,0049	-0,0066	0,0068	0,1072
C1	(0,777000;0,711400;0,557100)	C12	(0,785000;0,715000;0,562500)	0,0080	0,0036	0,0054	0,1057
C2	(0,784600;0,715000;0,434800)	C11	(0,785000;0,715000;0,437500)	0,0004	0,0000	0,0027	0,0248

GaGe-86	Bu et al., 1998b		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max.}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,6245(1)$, $c=8,9822(2)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0301	0,9642	0,4271	0,122
atom	koordinate u UCSB-3GaGe; (H_2en)[GaGeO₄]₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Ge1	(0,618200;0,403000;0,186100)	Si11	(0,612600;0,387400;0,174000)	-0,0056	-0,0156	-0,0121	0,2069
Ga1	(0,899100;0,378000;0,321700)	Si12	(0,887400;0,387400;0,326000)	-0,0117	0,0094	0,0043	0,1641
O3	(0,563900;0,249100;0,195700)	O11	(0,564300;0,250000;0,250000)	0,0004	0,0009	0,0543	0,4878
O1	(0,739700;0,433600;0,310800)	O12	(0,750000;0,435700;0,250000)	0,0103	0,0021	-0,0608	0,5574
O4	(0,663700;0,449400;0,008100)	O2	(0,637100;0,362900;0,000000)	-0,0266	-0,0865	-0,0081	0,9642
O2	(0,499500;0,499900;0,255700)	O3	(0,500000;0,500000;0,197600)	0,0005	0,0001	-0,0581	0,5219
N1	(0,622700;0,626600;0,502700)	N1	(0,620000;0,620000;0,500000)	-0,0027	-0,0066	-0,0027	0,0795
C2	(0,720700;0,712200;0,566700)	C11	(0,715000;0,715000;0,562500)	-0,0057	0,0028	-0,0042	0,0773
C1	(0,724500;0,710700;0,432200)	C12	(0,715000;0,715000;0,437500)	-0,0095	0,0043	0,0053	0,1206

AlGe-86	Ren <i>et al.</i> , 2009		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,4678(5)$, $c=8,9227(6)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0226	0,7913	0,2897	0,103
atom	koordinate u SU-57-I; $(\text{H}_{1,8\text{en}})[\text{Al}_{0,90}\text{Ge}_{0,73}\text{Si}_{0,37}\text{O}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$ u (\text{Å})$
Al/Si/Ge	(0,400100;0,617600;-0,183900)	Si11	(0,387500;0,612600;0,826000)	-0,0126	-0,0050	0,0099	0,1671
Al/Ge	(0,398400;0,618500;0,180300)	Si12	(0,387400;0,612600;0,174000)	-0,0110	-0,0059	-0,0063	0,1422
O2	(0,243000;0,566500;0,204100)	O11	(0,250000;0,564300;0,250000)	0,0070	-0,0022	0,0459	0,4167
O4	(0,433200;0,746800;0,292300)	O12	(0,435700;0,750000;0,250000)	0,0025	0,0032	-0,0423	0,3798
O1	(0,436600;0,653700;-0,003200)	O2	(0,362900;0,637100;0,000000)	-0,0737	-0,0166	0,0032	0,7913
O3	(0,500300;0,501200;0,247700)	O3	(0,500000;0,500000;0,197600)	-0,0003	-0,0012	-0,0501	0,4472
N1	(0,618700;0,875200;0,000100)	N1	(0,620000;0,880000;0,000000)	0,0013	0,0048	-0,0001	0,0521
C1	(0,724900;0,787600;-0,061100)	C11	(0,715000;0,785000;0,937500)	-0,0099	-0,0026	-0,0014	0,1079
C2	(0,724300;0,786700;0,065600)	C12	(0,715000;0,785000;0,062500)	-0,0093	-0,0017	-0,0031	0,1028

CoAlP-86	Bu <i>et al.</i> , 1998a		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,4236(1)$, $c=8,9487(1)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0203	0,9097	0,4274	0,106
atom	koordinate u ACP-3; $(\text{H}_{1,4\text{en}})[\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{PO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$ u (\text{Å})$
(Co,Al)1	(0,628500;0,390400;0,840000)	Si12	(0,612600;0,387400;0,826000)	-0,0159	-0,0030	-0,0140	0,2101
P1	(0,610100;0,406600;0,201600)	Si11	(0,612600;0,387400;0,174000)	0,0025	-0,0192	-0,0276	0,3190
O4	(0,557300;0,271100;0,211600)	O11	(0,564300;0,250000;0,250000)	0,0070	-0,0211	0,0384	0,4145
O3	(0,715900;0,426300;0,317100)	O12	(0,750000;0,435700;0,250000)	0,0341	0,0094	-0,0671	0,7046
O2	(0,660200;0,437400;0,045600)	O2	(0,637100;0,362900;0,000000)	-0,0231	-0,0745	-0,0456	0,9097
O1	(0,504000;0,500100;0,246500)	O3	(0,500000;0,500000;0,197600)	-0,0040	-0,0001	-0,0489	0,4396
N1	(0,379300;0,374000;0,494800)	N1	(0,380000;0,380000;0,500000)	0,0007	0,0060	0,0052	0,0783
C1	(0,284600;0,281500;0,433900)	C11	(0,285000;0,285000;0,437500)	0,0004	0,0035	0,0036	0,0488
C2	(0,278100;0,288000;0,562600)	C12	(0,285000;0,285000;0,562500)	0,0069	-0,0030	-0,0001	0,0784

AlSiGe-86	Ren et al., 2009		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,4464(6)$, $c=8,9083(8)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0226	0,7857	0,2844	0,102
atom	koordinate u SU-57-II; $(\text{H}_{1,88}\text{en})[\text{Al}_{0,94}\text{Ge}_{0,43}\text{Si}_{0,63}\text{O}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Al/Si/Ge	(0,618000;0,398300;0,180600)	Si11	(0,612500;0,387400;0,174000)	-0,0055	-0,0109	-0,0066	0,1407
Si/Ge/Al	(0,899800;0,382700;0,316200)	Si12	(0,887400;0,387400;0,326000)	-0,0124	0,0047	0,0098	0,1641
O2	(0,566200;0,243900;0,206000)	O11	(0,564300;0,250000;0,250000)	-0,0019	0,0061	0,0440	0,3983
O1	(0,746900;0,433500;0,291900)	O12	(0,750000;0,435700;0,250000)	-0,0019	0,0061	0,0440	0,3983
O4	(0,936300;0,347400;0,497000)	O2	(0,862900;0,362900;0,500000)	-0,0734	0,0155	0,0030	0,7857
O3	(0,500900;0,500400;0,247500)	O3	(0,500000;0,500000;0,197600)	-0,0009	-0,0004	-0,0499	0,4454
N1	(0,618700;0,625100;0,500600)	N1	(0,620000;0,620000;0,500000)	0,0013	-0,0051	-0,0006	0,0554
C1	(0,722600;0,709600;0,561000)	C11	(0,715000;0,715000;0,562500)	-0,0076	0,0054	0,0015	0,0985
C2	(0,722800;0,710800;0,435000)	C12	(0,715000;0,715000;0,437500)	-0,0078	0,0042	0,0025	0,0954

ZnP-86	Pan and Yang, 2007		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,3940(8)$, $c=8,9094(10)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0191	0,9134	0,4227	0,107
atom	koordinate u $(\text{H}_2\text{en})[\text{ZnPO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Zn1	(0,110400;0,872300;0,340000)	Si11	(0,112500;0,887400;0,326000)	0,0021	0,0151	-0,0140	0,2017
P1	(0,111400;0,593400;0,200600)	Si12	(0,112600;0,612600;0,174000)	0,0012	0,0192	-0,0266	0,3101
O1	(0,061400;0,731800;0,210900)	O11	(0,064300;0,750000;0,250000)	0,0050	0,0001	-0,0005	0,0522
O4	(0,282900;0,929100;0,315900)	O12	(0,250000;0,935700;0,250000)	-0,0329	0,0066	-0,0659	0,6829
O2	(0,061200;0,838600;0,543200)	O2	(0,137100;0,862900;0,500000)	0,0759	0,0243	-0,0432	0,9134
O3	(0,998600;0,002300;0,253700)	O3	(0,000000;0,000000;0,302400)	0,0014	-0,0023	0,0487	0,4348
N1	(0,380400;0,126800;0,503800)	N1	(0,380000;0,120000;0,500000)	-0,0004	-0,0068	-0,0038	0,0785
C1	(0,280000;0,214900;0,563000)	C11	(0,285000;0,215000;0,562500)	0,0050	0,0001	-0,0005	0,0522
C2	(0,273900;0,212000;0,442000)	C12	(0,285000;0,215000;0,437500)	0,0111	0,0030	-0,0045	0,1261

AlSi-86	Dong et al., 2008		$P4_2/n$ (br. 86_2)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=10,3022(1)$, $c=8,8785(1)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $c=9,023$	0,0151	0,6163	0,2831	0,085
atom	koordinate u AS-1; $(\text{H}_2\text{en})[\text{AlSiO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Si1	(0,614500;0,397000;0,183000)	Si11	(0,612600;0,387400;0,174000)	-0,0019	-0,0096	-0,0090	0,1286
Al1	(0,897000;0,383000;0,320000)	Si12	(0,887400;0,387400;0,326000)	-0,0096	0,0044	0,0060	0,1211
O3	(0,556700;0,253000;0,226000)	O11	(0,564300;0,250000;0,250000)	0,0076	-0,0030	0,0240	0,2291
O1	(0,745000;0,427000;0,287000)	O12	(0,750000;0,435700;0,250000)	0,0050	0,0087	-0,0370	0,3444
O4	(0,645300;0,422000;0,005000)	O2	(0,637100;0,362900;0,000000)	-0,0082	-0,0591	-0,0050	0,6163
O2	(0,501000;0,500000;0,242100)	O3	(0,500000;0,500000;0,197600)	-0,0010	0,0000	-0,0445	0,3952
N1	(0,612400;0,623100;0,505000)	N1	(0,620000;0,620000;0,500000)	0,0076	-0,0031	-0,0050	0,0955
C2	(0,712000;0,710000;0,558000)	C11	(0,715000;0,715000;0,562500)	0,0030	0,0050	0,0045	0,0721
C1	(0,714000;0,727000;0,414000)	C12	(0,715000;0,715000;0,437500)	0,0010	-0,0120	0,0235	0,2427

ZnFePI-56	Zhao et al., 2005		$Pccn$ (br. 56_1)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=b=10,429(3)$, $c=8,990(3)$		parametri ćelije: $a=10,0056$, $b=10,0056$, $c=9,023$	0,0204	0,9554	0,4272	0,100
atom	koordinate u I* $(\text{H}_2\text{en})[\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{PO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Zn1	(0,118900;0,618900;0,156200)	Si11	(0,112600;0,612500;0,174000)	-0,0063	-0,0064	0,0178	0,1854
P1	(0,897600;0,397600;0,202000)	Si12	(0,887500;0,387400;0,174000)	-0,0101	-0,0102	-0,0280	0,2929
O3	(0,269100;0,568100;0,288400)	O11	(0,250000;0,564300;0,250000)	-0,0191	-0,0038	-0,0384	0,4005
O2	(0,064100;0,781700;0,184000)	O12	(0,064300;0,750000;0,250000)	0,0002	-0,0317	0,0660	0,6792
O4	(0,059100;0,664100;0,953900)	O2	(0,137100;0,637100;0,000000)	0,0780	-0,0270	0,0461	0,9554
O1	(0,996900;0,497200;0,245200)	O3	(0,000000;0,500000;0,197600)	0,0031	0,0028	-0,0476	0,4301
N1	(0,877600;0,878200;0,999400)	N1	(0,880000;0,880000;0,000000)	0,0024	0,0018	0,0006	0,0317
C11	(0,780900;0,784100;0,934400)	C11	(0,785000;0,785000;0,937500)	0,0041	0,0009	0,0031	0,0519
C12	(0,783100;0,779400;0,065300)	C12	(0,785000;0,785000;0,062500)	0,0019	0,0056	-0,0028	0,0666
ZnPII-56				S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
				0,0204	0,9573	0,4281	0,100
atom	koordinate u II** $(\text{H}_2\text{en})[\text{Fe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{PO}_4]_2$	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$u (\text{Å})$
Zn1	(0,118900;0,618900;0,156200)	Si11	(0,112600;0,612500;0,174000)	-0,0063	-0,0064	0,0178	0,1854
P1	(0,897600;0,397600;0,202000)	Si12	(0,887500;0,387400;0,174000)	-0,0101	-0,0102	-0,0280	0,2929

O3'	(0,282000;0,562300;0,184200)	O11	(0,250000;0,564300;0,250000)	-0,0320	0,0020	0,0658	0,6795
O2'	(0,070700;0,768800;0,288800)	O12	(0,064300;0,750000;0,250000)	-0,0064	-0,0188	-0,0388	0,4057
O4'	(0,163100;0,558900;0,953100)	O2	(0,137100;0,637100;0,000000)	-0,0260	0,0782	0,0469	0,9573
O1	(0,996900;0,497200;0,245200)	O3	(0,000000;0,500000;0,197600)	0,0031	0,0028	-0,0476	0,4301
N1	(0,877600;0,878200;0,999400)	N1	(0,880000;0,880000;0,000000)	0,0024	0,0018	0,0006	0,0317
C11	(0,780900;0,784100;0,934400)	C11	(0,785000;0,785000;0,937500)	0,0041	0,0009	0,0031	0,0519
C12	(0,783100;0,779400;0,065300)	C12	(0,785000;0,785000;0,062500)	0,0019	0,0056	-0,0028	0,0666

* pretpostavljeno je prisustvo O2, O3 i O4 u FeZnPI-56; ** pretpostavljeno je prisustvo O2', O3' i O4' u FeZnPII-56.

4-ZnP-54	ovaj rad-ZnP		Pcca (br. 54)	S	d_{\max}(Å)	d_{av}(Å)	Δ
	parametri ćelije: $a=14,7266(3)$, $b=8,9439(2)$, $c=14,6966(3)$		parametri ćelije: $a=14,150$, $b=9,023$, $c=14,150$	0,0193	0,9909	0,3077	0,105
atom	koordinate u ZnP; (H₂en)[ZnPO₄]₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	u(Å)
P13	(0,146300;0,298000;0,238800)	Si11	(0,137400;0,326000;0,250000)	-0,0145	0,0422	-0,0039	0,4374
P14	(0,011400;0,200900;0,897700)	Si12	(0,000000;0,174000;0,887400)	0,0134	-0,0675	-0,0188	0,6926
Zn11	(0,131400;0,342600;0,742300)	Si13	(0,137400;0,326000;0,750000)	-0,0109	-0,0353	0,0107	0,3875
Zn12	(0,989600;0,156900;0,118200)	Si14	(0,000000;0,174000;0,112600)	-0,0130	0,0678	-0,0165	0,6806
O13	(0,921700;0,207800;0,846700)	O11	(0,907200;0,250000;0,842800)	-0,0220	-0,0460	0,0517	0,9228
O14	(0,079400;0,317500;0,861600)	O12	(0,092800;0,250000;0,842800)	0,0538	0,0461	0,0292	0,9909
O11	(0,103700;0,285300;0,332100)	O13	(0,092800;0,250000;0,342800)	0,0031	0,0453	0,0028	0,4098
O12	(0,105800;0,182200;0,173700)	O14	(0,092800;0,250000;0,157200)	0,0059	-0,0483	0,0027	0,4424
O21	(0,134900;0,546000;0,698300)	O21	(0,112900;0,500000;0,750000)	-0,0028	-0,0114	-0,0058	0,1391
O22	(0,946200;0,953900;0,107900)	O22	(0,000000;0,000000;0,137100)	0,0000	0,0000	0,0020	0,0294
O31	(0,246900;0,257100;0,247200)	O31	(0,250000;0,302400;0,250000)	0,0000	0,0000	0,0062	0,0911
O32	(0,994100;0,245900;0,997300)	O32	(0,000000;0,197600;0,000000)	-0,0021	-0,0030	-0,0005	0,0416
N1	(0,122800;0,511400;0,005800)	N1	(0,120000;0,500000;0,000000)	-0,0005	0,0030	0,0048	0,0758
N21	(0,250000;0,000000;0,368000)	N22	(0,250000;0,000000;0,630000)	-0,0049	0,0051	0,0028	0,0948
N22	(0,250000;0,000000;0,623800)	N21	(0,250000;0,000000;0,370000)	-0,0145	0,0422	-0,0039	0,4374
C1	(0,217100;0,565500;0,000500)	C1	(0,215000;0,562500;0,000000)	0,0134	-0,0675	-0,0188	0,6926
C21	(0,250500;0,059500;0,530200)	C22	(0,250000;0,062500;0,535000)	-0,0109	-0,0353	0,0107	0,3875
C22	(0,254900;0,932400;0,462200)	C21	(0,250000;0,937500;0,465000)	-0,0130	0,0678	-0,0165	0,6806

MgP-15	Kongshaug <i>et al.</i> , 2000.		C2/c (br. 15_1)	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=20,9098(8)$, $b=17,8855(7)$, $c=14,7913(6)$, $\beta=134,842(2)$		parametri ćelije: $a=20,011$, $b=18,046$, $c=14,150$, $\beta=135$	0,0227	0,9478	0,1745	0,098
atom	koordinate u UiO-20; (H ₂ en)[MgPO ₄] ₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$ u (\text{Å})$
P4	(0,995600;0,650400;0,596100)	Si11	(0,000000;0,663000;0,612600)	0,0044	0,0126	0,0165	0,2952
P3	(0,649600;0,395500;0,896400)	Si12	(0,637400;0,413000;0,887400)	-0,0122	0,0175	-0,0090	0,3645
Mg2	(0,133900;0,582800;0,879800)	Si13	(0,137400;0,587000;0,887400)	0,0035	0,0042	0,0076	0,1097
Mg3	(0,513400;0,668600;0,393800)	Si14	(0,500000;0,663000;0,387400)	-0,0134	-0,0056	-0,0064	0,2451
P1	(0,488000;0,645000;0,585900)	Si15	(0,500000;0,663000;0,612600)	0,0120	0,0180	0,0267	0,4276
P2	(0,850300;0,600200;0,114100)	Si16	(0,862600;0,587000;0,112600)	0,0123	-0,0132	-0,0015	0,3611
Mg4	(0,001100;0,670100;0,384600)	Si17	(0,000000;0,663000;0,387400)	-0,0011	-0,0071	0,0028	0,1404
Mg1	(0,633700;0,579100;0,869700)	Si18	(0,637400;0,587000;0,887400)	0,0037	0,0079	0,0177	0,2568
O5	(0,911200;0,612600;0,093400)	O11	(0,907200;0,625000;0,064400)	-0,0040	0,0124	-0,0290	0,4354
O15	(0,929700;0,592100;0,571000)	O12	(0,907200;0,625000;0,564400)	-0,0225	0,0329	-0,0066	0,7158
O6	(0,879200;0,651000;0,222200)	O13	(0,907100;0,625000;0,249900)	0,0279	-0,0260	0,0277	0,6224
O1	(0,578700;0,596500;0,929900)	O14	(0,592800;0,625000;0,935600)	0,0141	0,0285	0,0057	0,5646
O3	(0,585100;0,627900;0,714300)	O15	(0,592900;0,625000;0,750100)	0,0078	-0,0029	0,0358	0,4335
O10	(0,591800;0,340300;0,785000)	O16	(0,592900;0,375000;0,750100)	0,0011	0,0347	-0,0349	0,8179
O13	(0,085200;0,647400;0,737100)	O17	(0,092900;0,625000;0,750100)	0,0077	-0,0224	0,0130	0,4240
O12	(0,622700;0,389400;0,970900)	O18	(0,592800;0,375000;0,935600)	-0,0299	-0,0144	-0,0353	0,5191
O7	(0,851600;0,519200;0,147800)	O21	(0,887100;0,500000;0,137100)	0,0355	-0,0192	-0,0107	0,9272
O14	(0,953700;0,728300;0,555400)	O22	(0,000000;0,750000;0,637100)	0,0463	0,0217	0,0817	0,9478
O9	(0,638700;0,474500;0,849800)	O23	(0,612900;0,500000;0,862900)	-0,0258	0,0255	0,0131	0,8270
O2	(0,036900;0,773500;0,425300)	O24	(0,000000;0,750000;0,362900)	-0,0369	-0,0235	-0,0624	0,7871
O16	(0,014000;0,625400;0,516100)	O31	(0,000000;0,651200;0,500000)	-0,0140	0,0258	-0,0161	0,5070
O8	(0,752800;0,623300;0,989800)	O32	(0,750000;0,598800;0,000000)	-0,0028	-0,0245	0,0102	0,4803
O4	(0,480300;0,623200;0,477100)	O33	(0,500000;0,651200;0,500000)	0,0197	0,0280	0,0229	0,5817
O11	(0,749100;0,370700;0,984800)	O34	(0,750000;0,401200;0,000000)	0,0009	0,0305	0,0152	0,5852
N2	(0,626100;0,494700;0,124200)	N11	(0,620000;0,500000;0,120000)	-0,0061	0,0053	-0,0042	0,1339
N1	(0,879600;0,499000;0,373800)	N12	(0,880000;0,500000;0,380000)	0,0004	0,0010	0,0062	0,0879
N3	(0,758600;0,253400;0,133500)	N13	(0,750000;0,250000;0,120000)	-0,0086	-0,0034	-0,0135	0,1590
N4	(0,765900;0,251300;0,393800)	N14	(0,750000;0,250000;0,380000)	-0,0159	-0,0013	-0,0138	0,2388
C1	(0,716900;0,528400;0,216800)	C11	(0,715000;0,531300;0,215000)	-0,0019	0,0029	-0,0018	0,0590
C2	(0,788100;0,467200;0,291500)	C12	(0,785000;0,468800;0,285000)	-0,0031	0,0016	-0,0065	0,0740

C3	(0,760400;0,220300;0,226900)	C13	(0,750000;0,218800;0,215000)	-0,0104	-0,0015	-0,0119	0,1581
C4	(0,759700;0,282500;0,296000)	C14	(0,750000;0,281300;0,285000)	-0,0097	-0,0012	-0,0110	0,1467

CoP-15	Chen, <i>et al.</i> , 1994						
	parametri ćelije: $a=14,719(6)$, $b=14,734(5)$, $c=17,891(6)$, $\gamma=90,02(2)$	$I2/b$ (br. 15_15)	parametri ćelije: $a=14,150$, $b=14,150$, $c=18,046$, $\gamma=90$	S	$d_{\max}(\text{Å})$	$d_{\text{av.}}(\text{Å})$	Δ
	parametri ćelije: $a=20,9098$, $b=17,8855$, $c=14,7913$, $\beta=134,842$	$C2/c$ (br. 15_1)	parametri ćelije: $a=20,011$, $b=18,046$, $c=14,150$, $\beta=135$	0,0227	0,9866	0,1804	0,097
atom	koordinate u DAF-2; (H ₂ en)[CoPO ₄] ₂	atom	koordinate izvedene iz aristotipa	ux	uy	uz	$ u (\text{Å})$
Co1	(0,005200;0,668700;0,623800)	Si11	(0,000000;0,663000;0,612600)	-0,0052	-0,0057	-0,0112	0,1557
Co3	(0,631500;0,422300;0,885500)	Si12	(0,637400;0,413000;0,887400)	0,0059	-0,0093	0,0019	0,1969
P1	(0,147900;0,599900;0,901900)	Si13	(0,137400;0,587000;0,887400)	-0,0105	-0,0129	-0,0145	0,2847
P3	(0,488500;0,649900;0,386300)	Si14	(0,500000;0,663000;0,387400)	0,0115	0,0131	0,0011	0,3278
Co2	(0,513200;0,672100;0,632800)	Si15	(0,500000;0,663000;0,612600)	-0,0132	-0,0091	-0,0202	0,2750
Co4	(0,870600;0,581700;0,108200)	Si16	(0,862600;0,587000;0,112600)	-0,0080	0,0053	0,0044	0,2378
P2	(0,997000;0,647700;0,396200)	Si17	(0,000000;0,663000;0,387400)	0,0030	0,0153	-0,0088	0,3275
P4	(0,649400;0,602700;0,910600)	Si18	(0,637400;0,587000;0,887400)	-0,0120	-0,0157	-0,0232	0,3717
O2	(0,904800;0,643600;0,035700)	O11	(0,907200;0,625000;0,064400)	0,0024	-0,0186	0,0287	0,5132
O4	(0,887900;0,658000;0,564100)	O12	(0,907200;0,625000;0,564400)	0,0193	-0,0330	0,0003	0,7132
O6	(0,943100;0,586700;0,288500)	O13	(0,907100;0,625000;0,249900)	-0,0360	0,0383	-0,0386	0,8693
O8	(0,599000;0,660800;0,915100)	O14	(0,592800;0,625000;0,935600)	-0,0062	-0,0358	0,0205	0,7577
O11	(0,620000;0,611900;0,779200)	O15	(0,592900;0,625000;0,750100)	-0,0271	0,0131	-0,0291	0,4661
O13	(0,583500;0,405700;0,716700)	O16	(0,592900;0,375000;0,750100)	0,0094	-0,0307	0,0334	0,6688
O14	(0,095800;0,598800;0,762400)	O17	(0,092900;0,625000;0,750100)	-0,0029	0,0262	-0,0123	0,4907
O15	(0,574300;0,354300;0,915900)	O18	(0,592800;0,375000;0,935600)	0,0185	0,0207	0,0197	0,4611
O5	(0,855100;0,479400;0,054700)	O21	(0,887100;0,500000;0,137100)	0,0320	0,0206	0,0824	0,9585
O7	(0,049800;0,771900;0,651300)	O22	(0,000000;0,750000;0,637100)	-0,0498	-0,0219	-0,0142	0,9866
O12	(0,630800;0,526700;0,927100)	O23	(0,612900;0,500000;0,862900)	-0,0179	-0,0267	-0,0642	0,8767
O16	(0,952500;0,725100;0,331300)	O24	(0,000000;0,750000;0,362900)	0,0475	0,0249	0,0316	0,8652
O1	(0,014200;0,624100;0,513400)	O31	(0,000000;0,651200;0,500000)	-0,0142	0,0271	-0,0134	0,5286
O3	(0,750000;0,625100;0,018900)	O32	(0,750000;0,598800;0,000000)	0,0000	-0,0263	-0,0189	0,5472
O9	(0,512200;0,628000;0,509400)	O33	(0,500000;0,651200;0,500000)	-0,0122	0,0232	-0,0094	0,4545

O10	(0,752900;0,377200;0,015000)	O34	(0,750000;0,401200;0,000000)	-0,0029	0,0240	-0,0150	0,4671
N1	(0,622900;0,498200;0,113200)	N11	(0,620000;0,500000;0,120000)	-0,0029	0,0018	0,0068	0,1531
N2	(0,877700;0,497800;0,374700)	N12	(0,880000;0,500000;0,380000)	0,0023	0,0022	0,0053	0,0685
N3	(0,755000;0,253000;0,126000)	N13	(0,750000;0,250000;0,120000)	-0,0050	-0,0030	-0,0060	0,0927
N4	(0,749000;0,251500;0,375400)	N14	(0,750000;0,250000;0,380000)	0,0010	-0,0015	0,0046	0,0615
C1	(0,715300;0,467600;0,210500)	C11	(0,715000;0,468700;0,215000)	-0,0003	0,0011	0,0045	0,0738
C2	(0,784100;0,530500;0,276300)	C12	(0,785000;0,531200;0,285000)	0,0009	0,0007	0,0087	0,1169
C3	(0,749700;0,283400;0,212100)	C13	(0,750000;0,281300;0,215000)	0,0003	-0,0021	0,0029	0,0539
C4	(0,752700;0,220500;0,284300)	C14	(0,750000;0,218800;0,285000)	-0,0027	-0,0017	0,0007	0,0710

Spisak tabela

Tabela 1. Srednja rastojanja (\AA) arsena i fosfora u oksidima, sulfidima i sulfosolima sa najčešćim koordinacionim brojevima	9
Tabela 2. Primeri izostrukturnih arsenata, fosfata i vanadata.....	11
Tabela 3. Spisak hemikalija korišćenih za hidrotermalne sinteze	51
Tabela 4. Sintetisana jedinjenja sa poznatim strukturama.....	52
Tabela 5. Osam jedinjenja kojima je određena struktura u ovom radu	53
Tabela 6. Hemijske formule, skraćenice, kristalografski podaci i gustina mreže jedinjenja sa DFT-mrežom	57
Tabela 7. Kristalografski podaci za ZnAs, ZnCoAs, ZnFeAs i ZnP	62
Tabela 8. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnAs	62
Tabela 9. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnCoAs	63
Tabela 10. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnFeAs	64
Tabela 11. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnP	64
Tabela 12. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnAs.....	65
Tabela 13. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnCoAs	66
Tabela 14. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnFeAs.....	66
Tabela 15. Anizotropni parametri pomeranja atoma (\AA^2) za ZnP	66
Tabela 16. Međuatomska rastojanja (\AA) i uglovi ($^\circ$) u strukturi ZnAs.....	67
Tabela 17. Međuatomska rastojanja (\AA) i uglovi ($^\circ$) u strukturi ZnCoAs	67
Tabela 18. Međuatomska rastojanja (\AA) i uglovi ($^\circ$) u strukturi ZnFeAs.....	68
Tabela 19. Međuatomska rastojanja (\AA) i uglovi ($^\circ$) u strukturi ZnP	69
Tabela 20. Vodonične veze u strukturi ZnAs	70
Tabela 21. Vodonične veze u strukturi ZnCoAs	70
Tabela 22. Vodonične veze u strukturi ZnFeAs	70
Tabela 23. Vodonične veze u strukturi ZnP	71

Tabela 24. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnAs.....	71
Tabela 25. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnCoAs	72
Tabela 26. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnFeAs.....	72
Tabela 27. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnP	73
Tabela 28. Talasni brojevi i opisi traka ramanskih spektara ZnAs i ZnP.....	74
Tabela 29. Talasni brojevi i opisi traka FTIR spektara ZnCoAs i ZnFeAs.....	77
Tabela 30. Veza između položaja atoma u strukturama DFT-tipa i inicijalna procena parametara jedinične ćelije.....	90
Tabela 31. Strukturne sličnosti kristalnih struktura DFT-tipa.....	91
Tabela 32. Kristalografski podaci za dva cinkofosfata.....	97
Tabela 33. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za ZnP2	98
Tabela 34. Anizotropni parametri pomeranja atoma (Å^2) za ZnP2.....	99
Tabela 35. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma za Zn4P3	100
Tabela 36. Anizotropni parametri pomeranja atoma (Å^2) za Zn4P3.....	101
Tabela 37. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi ($^\circ$) u strukturi ZnP2.....	101
Tabela 38. Vodonične veze u strukturi ZnP2	102
Tabela 39. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi ZnP2.....	102
Tabela 40. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi ($^\circ$) u strukturi Zn4P3.	103
Tabela 41. Sume valenci veza (Σv_{ij}) u strukturi Zn4P3.....	104
Tabela 42. Geometrija vodoničnih veza u strukturi Zn4P3.....	105
Tabela 43. Talasni brojevi i opisi traka ramanskih spektara ZnP2 i Zn4P3.....	107
Tabela 44. Obrtni uglovi lanaca za fosfate sa T:P odnosom 1:2 ($T = \text{Zn, Al, Cu}$).....	113
Tabela 45. Dimenzionalnost mreže i gustina tetraedarskog atoma za cinkofosfate sa Zn:P odnosom 4:3.....	120
Tabela 46. Kristalografski podaci za SrCuP.....	126
Tabela 47. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma.....	126
Tabela 48. Anizotropni parametri pomeranja atoma (Å^2).....	127
Tabela 49. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi ($^\circ$).....	127
Tabela 50. Sume valenci veza (Σv_{ij}).....	128
Tabela 51. Parametri jediničnih ćelija SrCuP i srodnih jedinjenja.....	135

Tabela 52. Kristalografski podaci za Sr ₂ Cu	137
Tabela 53. Koordinate i ekvivalentni izotropni parametri pomeranja atoma u Sr ₂ Cu	138
Tabela 54. Anizotropni parametri pomeranja atoma u Sr ₂ Cu.....	138
Tabela 55. Međuatomska rastojanja (Å) i uglovi (°) u Sr ₂ Cu	138
Tabela 56. Vodonične veze u Sr ₂ Cu	139
Tabela 57. Sume valenci veza (Σv_{ij})	140

Spisak slika

Slika 1. Molekul etilendiamina i etilendiamonijum-jon	16
Slika 2. Primeri konformacija molekula etilendiamina.....	17
Slika 3. Statistički podaci o broju publikacija, SCOPUS	20
Slika 4. Binokularna lupa i polarizacioni mikroskop.....	22
Slika 5. Difraktometar za monokristal: a) Nonius Kappa CCD i b) Oxford Xcalibur Gemini.....	25
Slika 6. Difraktometar za prah PHILIPS PW 1710	26
Slika 7. SEM JEOL JSM-6610 LV sa Oxford INCA Energy 350 EDX	29
Slika 8. Ramanski spektrometri: a) Horiba Jobin–Yvon LabRam–HR i b) Horiba LabRam HR Evolution	32
Slika 9. Bruker Tensor 27 FTIR spektrofotometar	34
Slika 10. Pribor za hidrotermalnu sintezu: a) autoklav i hemikalije i b) peć	35
Slika 11. Primer ulaznih fajlova programa COMPSTRU.....	49
Slika 12. Primer izlaznog fajla programa COMPSTRU	50
Slika 13. Fotografije uzoraka posmatranih pod binokularnom lupom: a) ZnAs, b) ZnCoAs, c) ZnFeAs, d) ZnP.....	59
Slika 14. SEM mikrofotografije: a) ZnFeAs, b) ZnCoAs.....	61
Slika 15. Ramanski spektri ZnAs i ZnP	76
Slika 16. FTIR spektri ZnCoAs i ZnFeAs	78
Slika 17. Tetragonalni aristotip strukture zeolita sa DFT-topologijom	79
Slika 18. Dva 4 <i>M</i> tetraedarska prstena povezana preko O2 atoma u dvostrukim 4 <i>M</i> jedinicama i dva 6 <i>M</i> prstena sa četiri zajednička tetraedra u strukturi.	81
Slika 19. Dva 4 <i>M</i> sa četiri 8 <i>M</i> tetraedarska prstena koji formiraju tri međusobno normalna kanala.	82
Slika 20. Nodalni prikaz dvodimenzionalnih 4.8 ² mreža.....	83
Slika 21. Dve moguće orijentacije H ₂ en ²⁺ -katjona	85
Slika 22. Bernighauzenovo stablo prikazuje odnose supergrupa/subgrupa među jedinjenjima DFT-tipa.....	88
Slika 23. Jedinčne ćelije izvedene iz aristotipa (br. 131).....	89

Slika 24. Zavisnost stepena distorzije struktura DFT-tipa od prosečnih jonskih radijusa i odnosa jonskih radijusa	92
Slika 25. Sličnost struktura DFT-tipa u zavisnosti od prosečnih jonskih radijusa i odnosa jonskih radijusa.....	93
Slika 26. Fotografije uzoraka posmatranih pod binokularnom lupom: a) ZnP ₂ , b) Zn ₄ P ₃	97
Slika 27. Rendgenski dijagram praha uzorka Zn ₄ P ₃ (a) i dijagram izračunat iz podataka za monokristal (b).....	106
Slika 28. Ramanski spektri ZnP ₂ i Zn ₄ P ₃	108
Slika 29. Poliedarski prikaz dela strukture ZnP ₂	110
Slika 30. Projekcija u <i>ac</i> -ravni 4 <i>M</i> prstena i katjona H ₂ en ²⁺ sa oznakama atoma u strukturi ZnP ₂	111
Slika 31. Deo strukture ZnP ₂ koji prikazuje mrežu vodoničnih veza.....	112
Slika 32. Karakteristični primeri i odgovarajući obrtni uglovi lanaca u lančanim cinkofosfatima sa odnosom <i>T</i> : <i>P</i> od 1:2 (<i>T</i> = Zn, Al)	114
Slika 33. Deo strukture Zn ₄ P ₃ u projekciji približno duž [110].....	115
Slika 34. Prikaz strukture u perspektivi 8 <i>M</i> kanala i NH ₄ ⁺ -katjona u strukturi Zn ₄ P ₃ orijentisanoj približno duž [100]	116
Slika 35. Projekcija strukture Zn ₄ P ₃ duž [100] koja prikazuje ZnO ₄ , PO ₄ i ZnO ₃ (NH ₃) u pseudosloju I i u pseudosloju II.....	117
Slika 36. Osnovna strukturna jedinica kod Zn ₄ P ₃ predstavljena 3 <i>M</i> prstenom	118
Slika 37. Nodalni prikaz različitih topologija slojeva u cinkofosfatima sa odnosom Zn: <i>P</i> od 4:3. Poliedarski prikaz	122
Slika 38. Fotografija uzorka posmatranog pod binokularnom lupom	126
Slika 39. SEM mikrofotografija SrCuP	130
Slika 40. Rendgenski dijagram svetloplavog praha u uzorku SrCuP i izračunat dijagram.....	131
Slika 41. Cu ₃ O ₁₂ sloj koji se preko PO ₄ -tetraedara vezuje sa istim takvim slojevima	132
Slika 42. Deo strukture SrCuP sa šemom obeležavanja atoma.....	132
Slika 43. Redosled slaganja slojeva u: a) SrCuP i b) neizotipskom Sr ₃ Cu ₃ (PO ₄) ₄	134
Slika 44. Fotografija uzorka posmatranog pod binokularnom lupom	137

Slika 45. Koordinaciono okruženje stroncijuma i bakra sa mrežom vodoničnih veza.	141
Slika 46. Slaganje poliedara u strukturi Sr_2Cu	142
Slika 47. Mreža vodoničnih veza oko slobodnog 0,0,0 položaja.....	145

BIOGRAFIJA AUTORA

Sabina Z. Kovač rođena je 13. 1. 1982. godine u Koprivnici, Republika Hrvatska. Osnovnu i srednju školu završila je u Somboru. Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je 2000. godine. Diplomirala je 2006. godine na Geološkom odseku (Smer za mineralogiju i kristalografiju, Katedra za kristalografiju) sa temom „Kristalne strukture dva nova arsenata, $Sr_5(AsO_4)_3F$ i $Ba_{4,30}[AsO_{3,53}(OH)_{0,47}]_3Cl$, dobijena hidrotermalnom sintezom“ pod mentorstvom prof. dr Ljiljane Karanović, redovnog profesora na Katedri za kristalografiju. Školske 2007/2008. upisala je doktorske studije na istom fakultetu.

Od septembra 2008. godine zaposlena je na Katedri za kristalografiju, Rudarsko-geološkog fakulteta u okviru projekta osnovnih istraživanja iz oblasti hemije, broj ON142030 „Strukturna i funkcionalna hemija nekih prelaznih i postprelaznih elemenata“, zatim u periodu 2010-2015 godine radi na podprojektu „Strukturni aspekti nano i drugih savremenih materijala projekta III45007 „0–3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“,“ i na međunarodnom projektu „Elise Richter“ pod nazivom „Structural Chemistry of Environmentally Relevant Arsenic Compounds: Theory and Experiment“. Zvanje istraživač-saradnik stekla je 2011. godine.

U periodu od 1. 12. 2009. godine do 30. 11. 2010. godine bila je na porodiljskom odsustvu.

Naučno-istraživački rad Sabine Kovač odnosi se pre svega na sintezu i rendgensku strukturnu analizu kako minerala tako i različitih jedinjenja dobijenih postupkom hidrotermalne sinteze. Rad se odvija u oblasti kristalografije i mineralogije, a usmeren je na niskotemperaturnu hidrotermalnu sintezu monokristala i primenu metoda rendgenske difrakcije na monokristalu za određivanje kristalnih struktura novih mikroporoznih arsenata i fosfata.

Rezultati naučno-istraživačkog rada Sabine Kovač objavljeni su u 5 radova u časopisima međunarodnog značaja, kao i u 9 saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama.

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA

M22 – Radovi objavljeni u istaknutom međunarodnom časopisu

1. Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Šutović, S., Two new zincophosphates, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\mu\text{-PO}_4)_2]$ and $(\text{NH}_4)[(\text{H}_3\text{N})\text{Zn}\{(\mu\text{-PO}_4)\text{Zn}\}_3]$: Crystal structures and relationships to similar open framework zinco- and aluminophosphates, *J. Solid State Chem.* (2011) **184**, 2506 – 2515.

M23 – Radovi objavljeni u međunarodnom časopisu

2. Đorđević, T., Šutović, S., Stojanović, J., Karanović, Lj., Sr-, Ba-, and Cd-arsenates with the apatite-type structure, *Acta Cryst.* (2008) **C64**, i82–i86.

3. Šutović, S., Karanović, Lj., Poleti, D., Reinvestigation of $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$, *Acta Cryst.* (2009) **C65**, i48–i51.

4. Karanović, Lj., Šutović, S., Poleti, D., Đorđević, T., Pačevski, A., Substitutional and positional disorder in $\text{Sr}_{2.88}\text{Cu}_{3.12}(\text{PO}_4)_4$, *Acta Cryst.* (2010) **C66**, i42–i44.

5. Kovač, S., Karanović, Lj., Đorđević, T., An investigation of polyhedral deformation in two mixed-metal diarsenates: $\text{SrZnAs}_2\text{O}_7$ and $\text{BaCuAs}_2\text{O}_7$, *Acta Cryst.* (2015) **C71**, 330–337.

M34 – Saopštenja sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

6. Đorđević, T., Kovač, S., Karanović, Lj., Two new arsenates, $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ and $\text{Sr}_2(\text{Ba}_{2.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, with apatite type structure, *European Journal of Mineralogy, Beihefte, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, Gemeinsame Jahrestagung 5.3.–9.3., Bremen* (2007).

7. Đorđević, T., Karanović, Lj., Šutović, S., Poleti, D., Four novel organo-templated microporous compounds with DFT: type topology, *22nd Annual Conference of the German Crystallographic Society (DGK)*, Berlin, 17–20 March 2014. (125).

M64 – Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

8. **Kovač, S.**, Kremenović, A., Kahlenberg, V., Crystal structure of a garnet with composition, $(\text{Fe}_{1.72}\text{Ca}_{1.05}\text{Mg}_{0.19})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, *XIV konferencija SKD*, Vršac, 28–30. juni 2007. (Izvodi radova, str. 30–31).
9. **Šutović, S.**, Karanović, Lj., Poleti, D., A new inorganic-organic hybrid compound, bis(ethylenediammonium) catena-bis(phosphato(V)) zincate, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$, *XVI konferencija SKD*, Divčibare, 1–3. oktobar 2009. (Izvodi radova, str. 10–11).
10. **Šutović, S.**, Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Substitutional and positional disorder in $\text{Sr}_{2.87}\text{Cu}_{3.13}(\text{PO}_4)_4$, *XVI konferencija SKD*, Divčibare, 1–3. oktobar 2009. (Izvodi radova, str. 34–35).
11. **Šutović, S.**, Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Hydrothermal synthesis and crystal structure of microporous $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{ZnPO}_4)_2$, *XVIII konferencija SKD*, Andrevlje, 2–4. jun 2011. (Izvodi radova, str 58–59), poster – nagrada za najbolji poster XVIII konferencije SKD.
12. **Šutović, S.**, Đorđević, T., Karanović, Lj., Tsumcorite – like structure of arsenate $\text{BaMg}(\text{AsO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, *XX konferencija SKD*, Avala, Beograd, 13.–15. jun 2013. (Izvodi radova, str 72–73), poster – nagrada za najbolji poster XX konferencije SKD.
13. **Kovač, S.**, Karanović, Lj., Wittwer, A., Đorđević, T., Barium copper(II) diarsenate, $\text{BaCuAs}_2\text{O}_7$, *XXI konferencija SKD*, Užice, (Izvodi radova, str. 70–71).
14. Dabić, P., **Kovač, S.**, Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Synthesis, structural features and FTIR spectra of $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)(\text{Co}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{AsO}_4)_2$ and $\text{H}_{1.8}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)(\text{Fe}_{0.1}\text{Zn}_{0.9}\text{AsO}_4)_2$, *XXI konferencija SKD*, Užice, (Izvodi radova, str. 26–27), nagrada za najbolju usmenu prezentaciju XXI konferencije SKD.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Сабина Ковач

број индекса Г811/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и структурна карактеризација микропорозних арсената и фосфата

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 1.4.2015.

Сабина Ковач

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Сабина Ковач
Број индекса	Г811/2007
Студијски програм	Геологија-докторске академске студије
Наслов рада	Синтеза и структурна карактеризација микропорозних арсената и фосфата
Ментор	проф. др. Љиљана Карановић

Потписана Сабина Ковач

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 1.4.2015.

Сабина Ковач

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и структурна карактеризација микропорозних арсената и фосфата

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 1. 4. 2015.

Сабина Ковач

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.