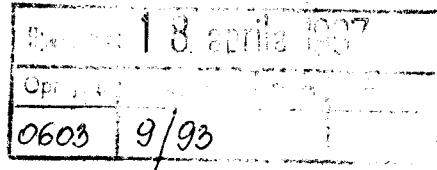


UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Природно-математички факултет
Радни број: 0603



STRUKTURA I MAGNETNA SUSCEPTIBILNOST
Cr(III) I Fe(III) NITRATA-NONAHIDRATA

diplomski rad

Mentor:
dr. AGNEŠ KAPOR

Kandidat:
BORISLAVA MARKOV

Novi Sad, 1997.

Ovaj diplomski rad rađen je u Laboratoriji za rendgeno-struktturnu analizu kristala Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kojom rukovodi dr. Agneš Kapor. Svi članovi laboratorije su nesebičnom pomoći i uvek korisnim i dobrodošlim savetima doprineli da se ovaj rad uspešno privede kraju.

Mom mentoru, ovim putem želim da se najlepše zahvalim za strpljenje, svu podršku, sugestije i pomoć koje mi je pružila tokom rada u Laboratoriji.

Jedan deo eksperimenata rađen je u Laboratoriji za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije Instituta za nuklearne nauke "Vinča". Moram da istaknem velikodušnost ovih nadasve svestranih ljudi, koji su me tako lepo primili i pomogli da se realizuju zadaci sa kojima sa došla u njihovu laboratoriju, a posebnu zahvalnost dugujem Rodić Dubravku i Bati Antiću.

Nikako ne smem da ne spomenem dr. Darka Kapora, bez čijih bi originalnih i blistavih ideja i saveta moj diplomski bio bez karakteristične kvantne crte.

1. UVOD

U ovom radu ćemo ispitivati strukturne karakteristike binarnog sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, za koji prepostavljamo da su čvrsti rastvori, tj smeše dva kompleksa, Cr i Fe, za koje treba da utvrdimo da li su izomorfni (odnosno izostrukturni). Ispitivanje ćemo izvesti difrakcionom analizom praškastih uzoraka komponentnih jedinjenja i njihovih smeša.

U drugom delu rada razmotrićemo promenu magnetnih osobina čvrstih rastvora u funkciji koncentracije. Izvršiće se merenje magnetne susceptibilnosti, kako za čiste komplekse, tako i za njihove smeše (za različite koncentracije x magnetnog jona), metodom Faraday-a. Ovde treba naglasiti da ćemo rastvor magnetno razblaživati, tj. ubacivati jone Cr^{3+} koji su manje magnetični u kompleksu u kojem dominira jon Fe^{3+} .

2. O OPŠTIM KARAKTERISTIKAMA HROMA I GVOŽĐA

HROM. Godine 1766. J. G. Lehman je iz uzoraka sibirskih ruda otkrio do tada nepoznati crvenonaranđasti mineral. Sastav ovog minerala ostao je nepoznat sve do 1797. god., dok Vauquelin nije utvrdio da je to olovna so kiseline, koja se dobija od jednog novog elementa. Mineral je nazvan krokoit, a novi element chromium, prema grčkoj reči hroma, što znači boja, jer su sva jedinjenja novog elementa bila obojena. Hrom je i glavni sastojak hromita, iz kog se danas komercijalno dobija hrom i njegova jedinjenja. Element je iz VIA grupe periodnog sistema elemenata, sa $z=24$, a $A=51,996$.

GVOŽĐE. Najraniji podaci o upotrebi gvožđa su stari oko 4000 godina. Arheološki nalazi u Egiptu, Asiriji, Indiji i Kini ukazuju na činjenicu da je gvožđe bilo u ljudskoj upotrebi, ali je sasvim sigurno da potiče iz meteorita. Prvi uzorci, koje je čovek napravio, datiraju od pre 3300 godina. Pretpostavlja se da se to slučajno desilo- čovek je upalio vatru na tlu koje je sadržalo rudu gvožđa, i ona se redukovala na gvožđe. Tako dobijeno gvožđe moglo se udaranjem preraditi u oružje ili oruđe. Kasnije su ljudi shvatili da je proces ponovljiv ali i da gvožđe treba udarati dok je još vruće, da bi se dobio kompaktan materijal (kovano gvožđe). Element je VIII grupe u periodnom sistemu, $z=26$, $A=55,847$.

* * *

Hrom spada u manje rasprostranjene elemente u Zemljinoj kori (oko 0,03%). Glavna ruda je hromit FeCr_2O_4 , što je u stvari kompleksni oksid, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ sa strukturom spinela. Pod zajedničkim imenom spineli poznata je grupa minerala opšte formule $M^{II}\text{Al}_2\text{O}_4$, gde je M^{II} grupa elemenata: Mg, Zn, Fe, Be, Co, Ni, Mn. Atomi aluminijuma se mogu zameniti sa Fe, Cr ili drugim atomom sa tri nanelektrisanja. Struktura spinela je složena - 8 metalnih atoma je tetraedarski okruženo sa po 4 kiseonika, a 16 aluminijumovih jona oktaedarski okruženo sa po 6 kiseonika.

Hrom ima značajnu ulogu u metalurgiji (za dobijanje čelika sa dobrim fizičkim osobinama - čvrstoća i tvrdoća, i otpornošću prema koroziji). Najpoznatija vrsta ima 18% Cr i 8% Ni u čeliku.

Elementarni hrom je srebrnasto-bele boje, vrlo tvrd, vrlo otporan na kiseline, ne otapa se u HNO_3 , niti u carskoj vodi (otapa zlato). Polako se otapa u razređenoj hlornoj kiselini i razređenoj sumpornoj, ali ako su ove kiseline vruće i koncentrovane, otapanje postaje vrlo brzo. Nereaktivnost hrom duguje pasivnom stanju koje se stvara na njegovoj površini, i zato se koristi kao zaštita od korozije. Za tu svrhu se Cr nanosi na metal elektrolitskim putem.

U kompleksnom jedinjenju $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, imamo jon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. On ima ljubičasto sivu boju, ali ako se zagreva sa Cl^- , boja sistema se menja:

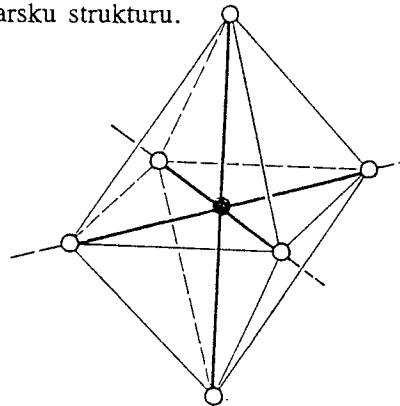
imamo tri izomera -(iste su bruto formule, ali su i hemijska i fizička svojstva različita)
 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kada postepeno zamenjujemo molekul vode sa jonom hlora:

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ljubičasto-siv kristal

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ svetlo-zelen kristal

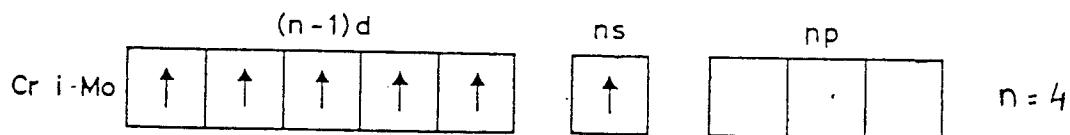
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tamno-zelen kristal

Nitrat hroma, koji smo koristili, kristališe sa isključivo 9 molekula vode, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Stepenu oksidacije +3 (hrom može da ima još i +2, +4, +5 i +6), odgovara izrazito veliki broj kompleksnih jedinjenja, koje pravi jon Cr^{3+} . Sva jedinjenja imaju koordinacioni broj (broj atoma koji okružuje svaki pojedini atom- broj najbližih suseda) šest, i oktaedarsku strukturu.



Slika1. Oktaedarska struktura

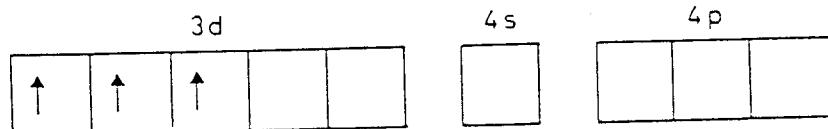
Oktaedarska struktura je posledica d^2sp^3 hibridizacije.



Cr $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{3d^5} 4s^1$

Slika2. Konfiguracija poslednjeg energetskog nivoa atoma Cr

Jon Cr^{3+} ima sledeću konfiguraciju poslednjeg energetskog nivoa i hibridizovane d^2sp^3 orbitale (slika 3)



Slika 3.
 Cr^{3+}

Zbog nesparenih elektrona, sva kompleksna jedinjenja Cr^{3+} jona su paramagnetična i pokazuju karakterističnu obojenost. O boji kasnije.

* *

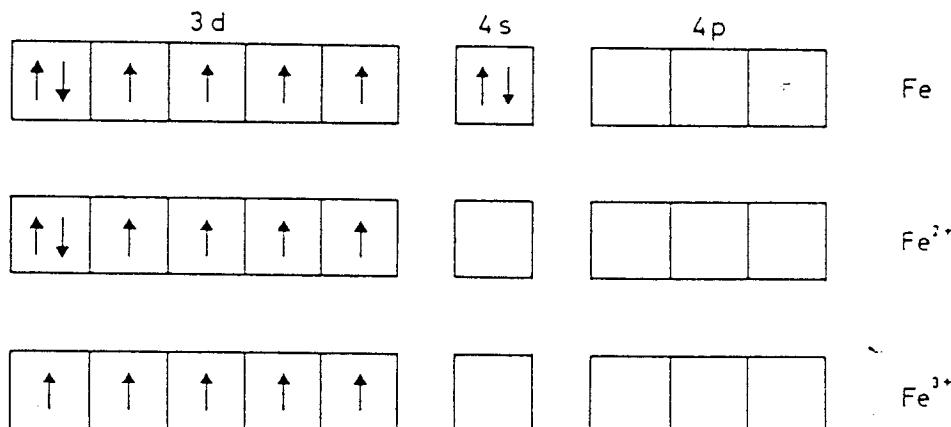
Gvožđe je tehnički najvažniji metal. Vrlo je rasrostranjen u prirodi i čini oko 5% Zemljine kore. U glavnom se javlja u sklopu svojih oksidnih, silikatnih, sulfidnih i karbonatnih ruda. Redukcijom oksida dobijamo sirovo gvožđe koje sadrži 4,5% ugljenika, kao i drugih primesa. Ako se uklone sve primese (sagorevanjem) i smanji se sadržaj ugljenika na manje od 1,7%, dobili smo čelik.

Gvožđe na vazduhu nije stabilno, i prekriva se slojem rde-to je hidratisani oksid gvožđa $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n-jer rđa nema uvek istu količinu vode). Pored toga što nema uvek isti broj molekula vode, oksid je i vrlo nestabilan, pa brzo prelazi u hidroksid gvožđa, FeOOH što po strukturi i jeste rđa. Ovaj hidroksid ima nekoliko modifikacija, a najčešća je $\gamma\text{-FeOOH}$. Za proces rđanja potrebno je da budu ispunjena 2 uslova, a to su prisustvo kiseonika i vode. Čim nije ispunjen jedan od uslova, rđanje prestaje. Rđa je karakteristične crvene boje.

U kiselinama koje imaju oksidacioni karakter, se Fe ne rastvara (HNO_3 , H_2SO_4). Elementarno gvožđe se javlja u tri enantiotropne modifikacije: α , γ i δ . (Enantiotropija-ista materija u različitim oblicima, a prelazi iz jedne u drugu modifikaciju se vrše na nekoj određenoj temperaturi-tj svaka modifikacija je stabilna u jednom temperaturskom području, a odlikuje se i karakterističnom strukturom, koja se takođe menja pri ovim prelazima). Modifikacija $\alpha\text{-Fe}$ kristališe u zapreminski centriranoj kubnoj rešetki, stabilno je do 907°C . Nekada se smatralo da postoji i $\beta\text{-Fe}$ jer oko 769°C $\alpha\text{-Fe}$ gubi svoja feromagnetna svojstva, ali se pokazalo da od 768°C do 907°C se ne menja kristalna struktura. Od 907°C do 1400°C stabilno je $\gamma\text{-Fe}$ sa površinski centriranom kubnom rešetkom. A od 1400°C do tačketopljenja stabilno je $\delta\text{-Fe}$ koje opet kristališe u zapreminski centriranoj kubnoj rešetki.

Gvožđe može u jedinjenjima da učestvuјe sa stepenom oksidacije +2, +3 i +6. Najveći broj jedinjenja je sa stepenom oksidacije +2 i +3 (+2 imaju uglavnom jonski, a +3 kovalentni karakter). Sa ovim stepenima oksidacije Fe gradi i velik broj kompleksnih jedinjenja.

Kompleksna jedinjenja Fe^{3+} jona imaju oktaedarsku strukturu (većinom) a mogu biti visokospinska ili niskospinska (visokospinska-postoje nespareni spinovi, niskospinska-svi spinovi su spareni). Kod kompleksnog jedinjenja $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ može n biti i 6 i 9. Spinska šema za Fe i Fe^{3+} je sledeća (slika 4)



Slika 4. Elektronske konfiguracije poslednjih energetskih nivoa

Metalni radius za Fe je 0,126 nm, a jonski Fe^{3+} 0,067nm. Kompleksni jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je bezbojan, ali dobijanje bilo kakvih informacija o eventualnoj boji ovog kompleksnog jona je otežano činjenicom da je ovaj jon ima jaku tendenciju da brzo prelazi u hidrokside, čak i u jakim kiselinama.

3. O KOMPLEKSNIM JEDINJENJIMA

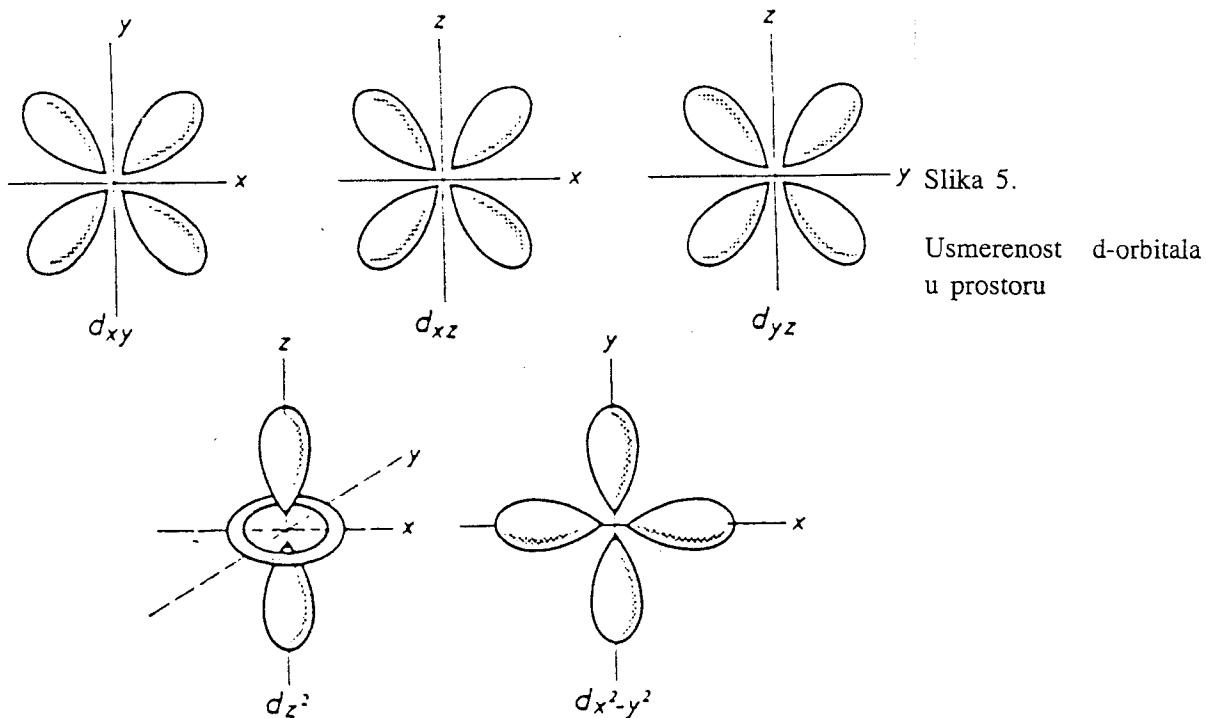
Kompleksna jedinjenja su jedinjenja u kojima se nalaze skupovi atoma povezanih u više ili manje stabilne jedinice u čvrstom ili tečnom stanju. Veza između atoma (jona ili molekula) je koordinaciona tj to je veza koja se ostvaruje preko elektronskog para koji daje jedan od vezanih atoma. Ova veza je potpuno ekvivalentna kovalentnoj vezi, a ovako nastala jedinjenja zovu se još i koordinaciona jedinjenja. Prvu teoriju hemijske veze u kompleksu dao je 1898. godine švajcarski hemičar Werner, pa se ona još zovu i Wernerova jedinjenja (kompleksi). U okviru kompleksnog jedinjenja uočavamo centralni atom (uglavnom metali velike ionizacione energije, koji stvaraju katjone- to su uglavnom joni prelaznih i unutrašnjih prelaznih elemenata) i ligand (ili ligande), a to je drugi jon ili molekul koji popunjava nepopunjene orbitale centralnog jona, svojim slobodnim elektronskim parovima. Vezivanje liganda se ostvaruje preko nepopunjениh s,p i d orbitala centralnog jona i hibridizacijom tih orbitala. Broj koordiniranih liganda zavisi od elektronegativnosti centralnog jona (koliko elektrona uzima od liganda), ali i od veličine centralnog jona.

Kompleksna jedinjenja mogu imati i delimično jonski karakter, što zavisi od elektronegativnosti jona. Najpre treba reći da je elektronegativnost svojstvo privlačenja elektrona, i da atomi veće elektronegativnosti stvaraju negativne jone (anjone) a joni manje elektronegativnosti- katjone. Ako su razlike u elektronegativnosti jona (ili atoma) koji se vezuju velike, veza će biti jača, u suprotnom slabija. Dogovorno se uzima da je veza sa pretežno jonskim karakterom, ako je razlika elektronegativnosti veća od 1,9 a ako je manja od 1,9 onda je veza sa pretežno kovalentnim karakterom. Tako da zapravo možemo reći da je u kompleksnim jedinjenjima veza rezonantna *jonska i kovalentna*.

3.1 TEORIJA LIGANDNOG POLJA

Uticaj elektronske konfiguracije centralnog jona i prirode liganada na sastav i strukturu kompleksa tumači teorija ligandnog polja (Bethe, Van Vleck i Mulliken) [1].

Prema ovoj teoriji, kompleks se sastoji od centralnog metalnog katjona, koji je okružen anjonima, ili negativnim krajem dipolnih molekula. Na taj način su elektroni centralnog metalnog jona pod uticajem električnog polja elektrona liganda, a pogotovo su pod dejstvom električnog polja liganda elektroni u d-orbitalama metalnog jona, i to onih delimično popunjene.



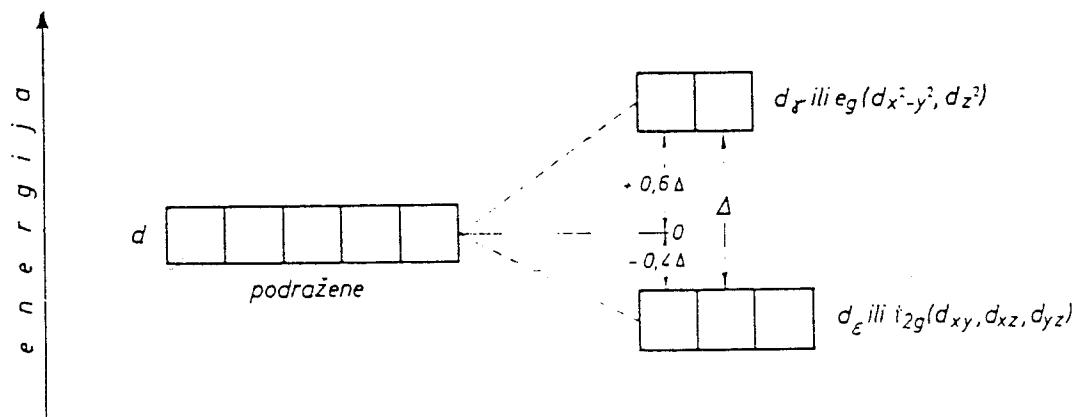
d-orbitale su različito usmerene u prostoru (vidi Tabelu 4). Predstavljaju granične površine prostora u kome postoji izvesna verovatnoća da se nađe elektron.

tabela 1

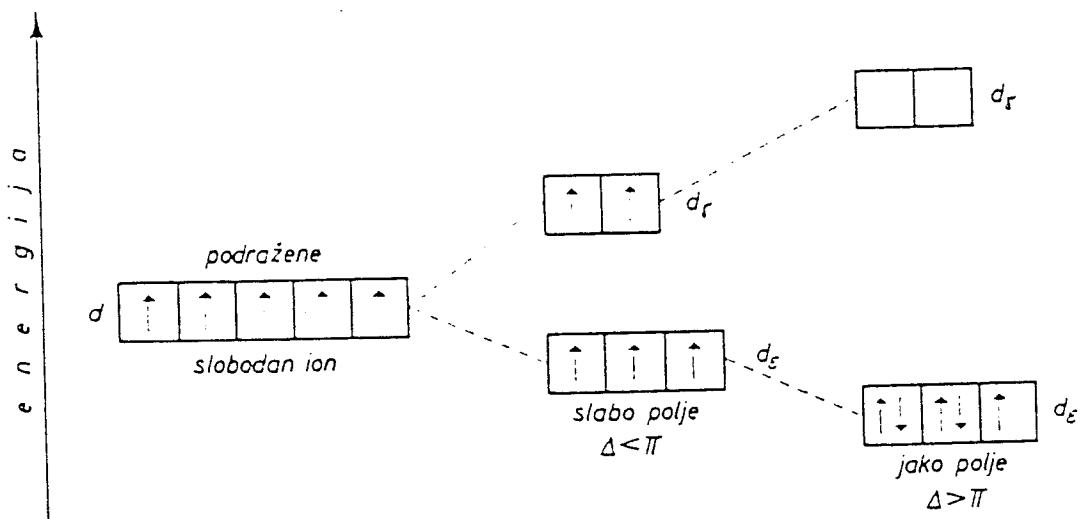
duž osa x i y	$d_{x^2-y^2}$
duž osa z	d_{z^2}
između osa x i y	d_{xy}
između osa x i z	d_{xz}
između osa y i z	d_{yz}

Zbog različite usmerenosti d-orbitala u prostoru, različit je i uticaj električnog polja liganda na pojedine d-orbitale, u zavisnosti od rasporeda u prostoru ovih liganda oko centralnog jona. U oktaedarskom okruženju liganda oko centralnog jona situacija je sledeća:

- 1) ako je centralni jon slobodan (bez liganda), d-orbitale su mu približno iste energije, tj. degenerisane su
- 2) u prisustvu liganda, zbog odbojnog elektrostatičkog delovanja između elektronskih oblaka liganda i d-orbitala, raste energija degenerisanih d-orbitala i nastaje pet pobuđenih degenerisanih orbitala. Ligandi se u ovom oktaedarskom okruženju nalaze na osama x, y i z, a ligandno polje jače deluje na d-orbitale koje se protežu duž osa x, y i z, tj elektroni u orbitalama $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} imaju veću energiju nego elektroni u orbitalama d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} (koje su između osa x, y i z) usled toga se d-orbitale energetski cepaju pod uticajem ligandnog polja na dve (doublet) sa višom energijom (tzv. d_g ili e_g grupa) i tri sa nižom energijom (triplet, d_e ili t_{2g} grupa).



Cijepanje energetskih nivoa podraženih, degeneriranih d-orbitala u oktaedarskom ligandnom polju



Cijepanje energetskih nivoa d-orbitala iona Fe^{3+} u slabom i jakom ligandnom polju

Slika 6.Predstavlja cepanje energetskih nivoa d-orbitala u oktaedarskom ligandnom polju (gore). Na slici ispod je prikazano cepanje energetskih nivoa d-orbitala kod jona Fe^{3+} u slabom, odnosno jakom ligandnom polju

Razlika u energiji Δ (~ 10 kcal/ mol), između d_{ϵ} i d_{γ} orbitala zove se energija cepanja. Ona je veća što je veća gustina elektrona liganada kojima se deluje na d-orbitale centralnog jona. Ova razlika Δ vezana je sa bojom kompleksa, a zavisi i od vrste i nanelektrisanja centralnog metalnog jona jer je ligandno polje jače što je ligand bliži centralnom jonu.

4. О ВОЈИ NEORGANSKIH JEDINJENJA

Boja supstance je posledica apsorpcije svetlosti. Ako se elektromagnetno zračenje apsorbuje iz vidljivog dela spektra neke određene talasne dužine, a propušta ili odbija ostatak spektra, i boja supstance je komplementarna apsorbovanoj boji. Npr., ako se propusti ceo spektar, tj. fotoni svih talasnih dužina, supstanca je bezbojna, a ako se apsorbuju sve talasne dužine, supstanca je crna. Ako se apsorbuju sve talasne dužine osim one iz konkretnog spektralnog područja, onda supstanca ima boju koja odgovara tom području: npr., apsorbowane su sve talasne dužine osim onih od 630nm do 720nm, znači supstanca je crvene boje.

Što više bliskih energetskih nivoa stoji elektronu na raspolaganju, to je potreban manji kvant svetlosti hv da elektron pređe iz nižeg energetskog stanja u više energetsko stanje, tj. više je pomaknut apsorpcioni spektar supstance ka većim talasnim dužinama (manjim frekvencijama), u oblasti vidljivog dela spektra. Elektronski sistem ima na raspolaganju tim pre više energetskih stanja, što poseduje više energetski bliskih orbitala što znači više mogućih rezonantnih elektronskih konfiguracija ili što se sistem lakše polariše. Polarizacijom se elektronima dovodi dodatna energija i razlika između energetskih nivoa se smanjuje.

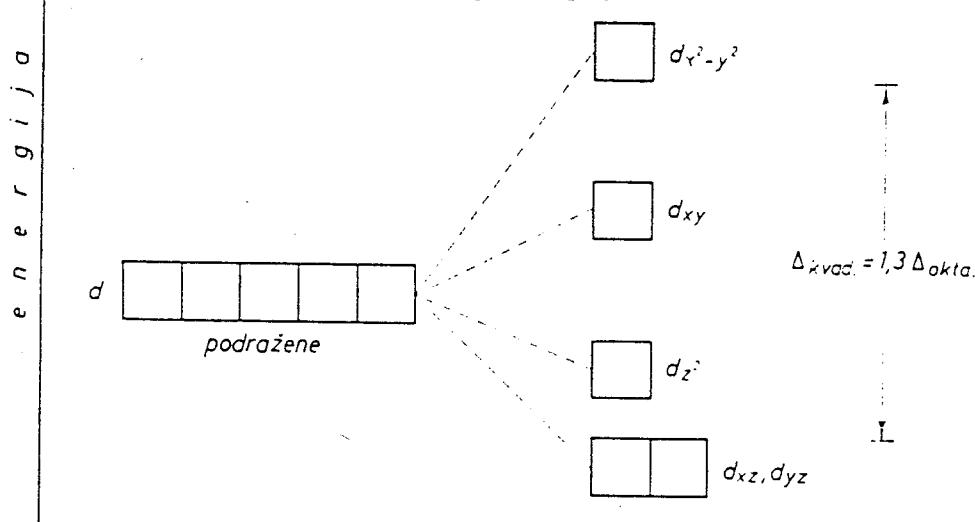
Zbog toga su supstance sastavljene od jona i molekula stabilne elektronske konfiguracije plemenitog gasa, većinom bezbojne, jer je potrebna velika energija za pobuđivanje elektrona stabilne konfiguracije. Ta velika energija bi odgovarala maloj talasnoj dužini, tj. dalekom spektralnom ultraljubičastom području i zato su te supstance bezbojne.

Supstance koje sadrže jone prelaznih i unutrašnjih prelaznih elemenata. Prelazni elementi popunjavaju d-orbitale prethodne ljske tj. $(n-1)d^1$ do $(n-1)d^{10}$, dok unutrašnji prelazni- aktinidi i lantanidi- popunjavaju 4f (lantanidi), 5f (aktinidi) ljsku, od $(n-2)f^1$ do $(n-2)f^{14}$. Te supstance s nepotpunjenim d-orbitalama tj. f-orbitalama, većinom su obojene. To posebno važi za jone prelaznih elemenata, koji sadrže nesparene d elektrone, kao elementi 4. periode.

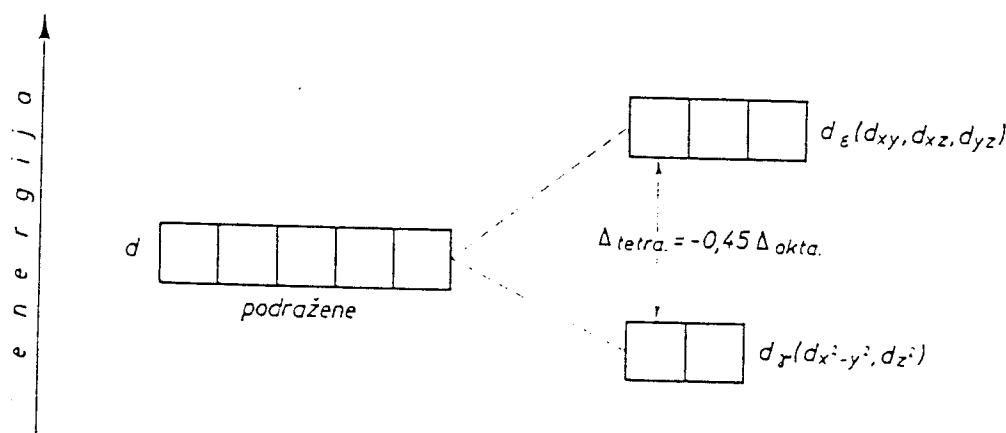
tabela 2

broj nesparenih elektrona	jon
jedan	Ti ³⁺ , Cu ²⁺
dva	V ³⁺ , Ni ²⁺
tri	V ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺
četiri	Cr ²⁺ , Mn ³⁺ , Fe ²⁺
pet	Mn ²⁺ , Fe ³⁺

Joni koji nemaju nesparene elektrone su bezbojni (Sc^{3+} , Cu^+ , Zn^{2+}). Boja jedinjenja, koja sadrže jone prelaznih elemenata, uzrokovana je tendencijom tih jona da grade kompleksne jone. Prema teoriji ligandnog polja, električno polje koordiniranih liganda oko centralnog jona izaziva cepanje višeenergetskih nivoa d-orbitala, pa nastaju kod oktaedarske koordinacije d_{ϵ} orbitale s nižom energijom, i d_{γ} orbitale sa višom energijom. Razlika u energiji Δ , zavisi od jačine ligandnog polja. Elektroni d_{ϵ} orbitale s nižom energijom, mogu apsorpcijom svetlosne energije preći u d_{γ} orbitale sa višom energijom (tzv. d-d prelaz). Isto važi i za kvadratno i za tetraedarsko ligandno polje (slika 7)



Cijepanje energetskih nivoa podraženih, degeneriranih d-orbitala u kvadratnom ligandnom polju



Cijepanje energetskih nivoa podraženih, degeneriranih d-orbitala u tetraedarskom ligandnom polju

Slika 7.Cepanje energetskih nivoa degenerisanih d-orbitala u kvadratnom (gore) i tetraedarskom (dole) ligandnom polju.

Apsorbovana svetlosna energija mora biti jednaka energiji cepanja Δ , ($h\nu=\Delta$). Što je Δ veća (jako ligandno polje), apsorpcija svetlosti se više pomera ka ljubičastom spektralnom području, a što je Δ manja (slabo ligandno polje), apsorpcija je više pomerena ka crvenom

području. S porastom jačine ligandnog polja, apsorpcija svetlosti se pomera ka kraćim talasnim dužinama i obrnuto, pa se boja hemijskog jedinjenja menja u komplementarnom smeru, od plavo-zelene, prema ljubičastoj i crvenoj, kao što je prikazano u Tabeli 2 i 3.

tabela 3

kompleks	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
boja	zelen	svetloljubičast
apsorbuje u delu spektra	crvenom	zelenom

tabela 4

kompleks	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
boja	svetlozelena	žut	bezbojan
apsorbuje u delu spektra	infracrvenom	plavom	-

5. O JONSKIM RADIJUSIMA

Difrakcijom rendgenskih zrakova na jonskim kristalima možemo odrediti jonske radijuse. Jonski radius zavisi od koordinacionog broja, tj broja jona koji okružuju dotični jon. Što je veći koordinacioni broj, veći je jonski radius. Oni stoje u sledećem odnosu:

tabela 5

odnos koordinacionih brojeva	4 : 6 : 8
odnos jonskih radiusa	0,95 : 1,00 : 1,03

Mnoge osobine supstance mogu se rastumačiti veličinom atoma i jona. Radius atoma opada sa porastom rednog broja duž periode, odnosno duž grupe raste, a na dijagonalnom položaju u periodnom sistemu elemenata stoje joni elemenata sa približno istim radijusima. To je Goldschmidt-ov dijagonalni odnos za parove jona elemenata u dijagonali (Be^{2+} i Al^{3+} , Li^+ i Mg^{2+}). Mnoga svojstva jedinjenja ovakvih parova se poklapaju tj sličnost u veličinama jonskih radiusa dovodi do sličnosti u osobinama.

Goldschmidt je ustanovio da joni sličnog radiusa i nanelektrisanja, zamenjuju jedan drugog u mineralima (ali ne mora da bude obavezno tako).

tabela 6

radius jona u A	joni koji mogu zajedno da budu u mineralima
0,1- 0,3	B^{3+} , C^{4+} , N^{5+} , S^{6+}
0,3- 0,5	Be^{2+} , Si^{4+} , P^{5+}
0,5- 0,7	Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ge^{4+}
0,7- 0,9	Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}
0,9- 1,1	Na^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Y^{3+} , Gd^{3+} do Lu^{3+}
1,1- 1,4	K^+ , Sr^{2+} , La^{3+} do Eu^{3+}
1,4- 1,7	Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ra^{2+}

Ovaj postulat važan je za geochemiju, a na njemu se zasniva pojava izomorfije, a samim tim i formiranje čvrstih rastvora izomorfnih materijala.

6. O IZOMORFIZMU

Izomorfizam je potpuno poklapanje u spoljašnjoj gradi (geometriji) dva ili više kristala sa analognim hemijskim formulama i jednakim tipom hemijske veze. Naziv potiče od grčkih reči *ισος* (isos- isti) i *μορφη* (morphe-forma, oblik).

Devetog decembra 1819. godine prof. E. Mitscherlich dao je prvo saopštenje o otkriću i pojavi izomorfizma kristala na zasedanju berlinske Akademije nauka. Od tada, kada su atomističke predstave o strukturi materije, našle prve eksperimentalne potvrde u radovima Prusta (1801.g.) i Daltona (1802.g.), do danas, teorija o izomorfizmu je pretrpela značajan razvoj. Do toga tzv. Mitscherlich-ovog perioda (1819 - 1890) kristalografska je raspolagala velikim brojem goniometrijskih podataka o spoljašnjoj formi kristala datih u opširnim radovima znamenitih francuskih kristalografa Rome de Lisle (1783. g.) i Rene Just-Hauy (1801. g.), koji su i prvi ustanovili empirijske zakone u kristalografskoj:

1. zakon održanja uglova između dve odgovarajuće pljosni kristala datog jedinjenja
2. zakon celobrojnih odnosa jediničnih odsečaka na osama kristala

I magistarska disertacija Mendeljejeva (1856. g.) odnosila se na izomorfizam i radove Mitscherlich-a, a naslov je bio "Izomorfizam u vezi sa drugim odnosima kristalne forme i sastava".

Pod izomorfizmom podrazumevamo i sposobnost različitih, ali po hemijskim osobinama sličnih atoma, jona i njihovih jedinjenja da se mešaju i zamene mesta u strukturi, prilikom obrazovanja kristala. Tako nastaje tzv. čvrsti rastvor zamene. Izomorfna jedinjenja se dakle, ne mogu razlikovati geometrijski, ali mogu po fizičkim svojstvima.

Mitscherlich je smatrao da je izomorfizam karakteristika isključivo hemijski srodnih jedinjenja, ali se pokazalo da to ne mora uvek da bude ispunjeno. Ispoljavanje izomorfizma je vezano za stvaranje izomorfnih smesa tj. kristalnih čvrstih rastvora, u čijoj strukturi dolazi do uzajamne zamene atoma, jona i molekula sličnih po razmerama i po svojstvima.

Po opštem mišljenju savremenih geohemičara, mineraloški nizovi izomorfnih elemenata, koje je sastavio poznati ruski geolog V.I. Vernadski još 1910. godine, zadržali su svoje značenje i do danas, s tim što se stalno dopunjaju i utvrđuju. U prvi od 18 izomorfnih nizova, svrstao je sledeće elemente: Al, Fe, Cr, Mn, Ti, B, Y, Ce, V.

Veliki doprinos razvoju teorije izomorfizma dali su pored spomenutih, još i W.L.Bragg, P.Grim, E.A. Fersman, A.F. Kapustinski, V.I Lebedev, V.A. Frank-Kamenecki, G.B. Bokij, svi geohemičari i mineralozi.

V.M. Goldschmidt svoja sistematska istraživanja kristalnih struktura prostih neorganskih jedinjenja i minerala, počeo je 1920. godine u mineraloškom institutu Univerziteta u Oslu (Norveška) s ciljem da utvrdi kristalohemijske osnove zakonomernosti geohemijske raspodele elemenata u Zemljinoj kori. To je bilo 5-6 godina posle pionirskih

radova Bragg-ovih na rendgenostruktурnoj analizi kristala, a u rezultatima ovih radova Bragg-ovi su dali analizu strukture minerala i predložili prvu tablicu jonskih radijusa. Zasluga Goldschmidt-a je u utačnjavanju i proširenju tablice jonskih radijusa i energija kristalne rešetke u mineralogiji i geohermiji. Goldschmidt-u se pripisuju i osnovne postavke o izomorfizmu:

1. kriterijum jonskih radijusa za izomorfno mešanje elemenata ($\Delta r < 15\%$)
2. pravilo dijagonale (objašnjava bliskost jonskih radijusa i uzajamnu zamenu katjona, razmeštenih u periodnom sistemu po dijagonalni-Na i Ca, Ca i Y, Sc i Zr, Ti i Nb...)
3. razvoj predstava o izo- i heterovalentnom izomorfizmu
4. otkrića novih tipova čvrstih rastvora, itd.

Grim (1922) smatra, da za slučaj jonskih jedinjenja, izomorfnim se mogu smatrati kristali koji obrazuju čvrste rastvore i zadovoljavaju tri uslova:

- sličnost u pogledu tipa hemijske formule
- elementarna ćelija kristalnih struktura koje čine čvrst rastvor imaju jednak broj jona (strukturnih jedinica)
- parametri elementarnih ćelija su slični po veličini (uglovi i periode)

6.1 O ČVRSTIM RASTVORIMA

Pod pojmom čvrsti rasvori (smeše kristala), smatramo homogenu smešu dva ili više jedinjenja, koji se nalaze u kristalnom stanju. Svakoj komponenti čvrstog rastvora odgovara posebna hemijska formula, a stehiometrijski odnosi komponenata u celom kristalu izražavaju se razlomkom.

Organska jedinjenja takođe obrazuju čvrste rastvore, ako su molekuli bliski po razmeri i obliku. Jonski kristali obrazuju čvrste rastvore, ali pod uslovom da se radijusi uzajamno dejstvujući jona ne razlikuju više od 10-15%. Ako im se radijusi razlikuju za veći deo, dobijamo smeše kristala ograničene rastvorljivosti (mešanosti). To znači da se u kristalu komponente A samo određeni broj jona zameni sa jonima komponente B - to su tzv. čvrsti rastvori sa ograničenom rastvorljivošću komponenata, dok se suprotni zovu čvrsti rastvori sa neograničenom rastvorljivošću komponenata gde dva ili više jedinjenja uvek obrazuju čvrst rastvor.

Sa gledišta strukture kristala, izomorfne supstance stvaraju jednake kristalne rešetke u prostoru, u kojima strukturne jedinice mogu jedna drugu zamjeniti. One imaju sličnu hemijsku formulu i ne smeju se previše razlikovati po veličini. Samo u tom slučaju ne mora, prilikom zamene jona, doći do promene oblika kristalne rešetke. Zamena nekog atoma ili jona nekim drugim izomorfnim atomom ili jonom, u kristalnoj rešetki, može biti i samo delimična. Tada govorimo o čvrstim rastvorima, a da je on u kristalnom stanju vidi se i po tome što boja kristala (intenzitet boje), zavisi od proporcije obojene i bezbojne komponente.

Fotografija 1.Prikazuje (s leva na desno: čist Cr(III) nitrat ($x=0.00$), zatim redom $x=0.25$, $x=0.5$, $x=0.75$, čist Fe(III) nitrat ($x=1.00$)



U čvrstom rastvoru izomorfni atomi ili joni su nepravilno rasporedjeni po kristalografskim mestima u kristalnoj rešetki. Ako je raspodela pravilna, govorimo o tzv. super-prostornoj rešetki.

6.1.1 SUPER-STRUKTURE (SUPER-PROSTORNA REŠETKA)

Super-strukture su oblik čvrstih rastvora koji se najčešće javlja među legurama metala- spadaju u uređene čvrste rastvore gde je molski odnos komponenti izražen približno celim brojem. Super-strukture se obrazuju pri sporom hlađenju rastvora sa statistički neuređenim položajima atoma. Pri sniženju temperature dolazi do premeštanja atoma elemenata, koji čine čvrsti rastvor, na određene strukturne pozicije.

Na uzajamnu rastvorljivost metala (mešanje), osim razmere atoma, uticaj ima i hemijska priroda atoma, i razlika valentnosti elemenata koji čine sistem. Što je elektronegativnija jedna od komponenti, a elektropozitivnija druga, veća je verovatnoća obrazovanja posebnog hemijskog jedinjenja, a ne čvrstog rastvora (npr. interakcija Cr^{3+} sa O^{2-} ili Fe^{3+} sa NO_3^- , a ne da se samo zamene).

U jedinjenjima obrazovanim sa zajedničkim anjonima, ali različitim kationima jednakve valentnosti, (kao u slučaju Cr³⁺ i Fe³⁺-katjoni, a anioni su NO₃⁻ grupe), postoji zakonitost:

- što je veća razlika u razmerama katjona, veći je doprinos u sastavu dvojnih soli katjona sa manjim razmerama (za slučaj različitih dimenzija anjona- što je veća razlika u razmeri anjona, veći je doprinos u sastavu obrazovanog jedinjenja, manjeg po razmeri anjona)

Izostrukturalnost, koja je uži pojam od izomorfizma, podrazumeva da se u istim kristalografskim položajima nalaze isti atomi koji ulaze u sastav dva jedinjenja za koje kažemo da su izostrukturna. U sledećoj tabeli dali smo osnovne kristalografske fizičke i hemijske karakteristike oba jedinjenja koje smo mi ispitivali, na osnovu kojih smo zaključili da se radi o izomorfnim jedinjenjima. Na osnovu identičnih položaja odgovarajućih atoma u elementarnoj čeliji kristala koji su dobijeni rešavanjem strukture monokristala, može reći da se radi i o izostrukturnim jedinjenjima. Podatke smo uzeli iz literature [4] i [10]

tabela 7

hemiska formula jedinjenja	Cr(H ₂ O)(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	Fe(H ₂ O) ₆ (NO ₃) ₃ ·3H ₂ O
parametri elementarne čelije [A]	a=13,967(1) b=9,6528(9) c=10,981(1) β=95,41°	a=13,989(1) b=9,701(1) c=11,029(1) β=95,52°
kristalografski sistem	monoklinik (a≠b≠c, α=γ=90°)	monoklinik (a≠b≠c, α=γ=90°)
zajemina elementarne čelije (V=abc sin β) [A ³]	1473,87	1489,78
broj molekula po elementarnoj čeliji z	4	4
prostorna grupa	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
rendgenska gustina [g/cm ³]	1,802	1,80
relativna molekulska masa M _r	400,15	404,00
tačka topljenja [°C]	73,5	47,2
elektronegativnost metalnog atoma	1,6	1,8

*prostorna grupa $P2_1/c$ - uslovi sistematskog gašenja refleksa: hkl - nema uslova, $h00$ - nema uslova, $0k0$ - $k=2n+1$ i $00l-l=2n+1$ tj postoje svi refleksi tipa hkl , $h00$ i refleksi $0k0$ i $00l$ za $k,l=2n$ (za hkl navodimo i dodatne uslove za hkl : da $h+k$ ili $h+l$ ili $k+l$ mora biti paran broj. Postoje, naime, svi refleksi tipa hkl ali je primećeno da su refleksi sa parnim zbirovima mnogo intenzivniji nego oni sa ne parnim.) Postojanje dodatnih uslova pogašenje ukazuje na specijalne položaje teških atoma u elementarnoj celiji kristala.

Izomorfizmu je do sada posvećeno mnogo pažnje i održano je mnogo konferencija na tu temu. Danas je ova pojava aktuelizovana, s obzirom na velike mogućnosti dobijanja novih materijala sa izrazito novim fizičkim osobinama i njihove primene u praktične svrhe.

7. KVALITATIVNA ANALIZA DIFRAKTOMETROM ZA PRAH

7.1 KARAKTERISTIKE DIFRAKTOMETRA I PRIPREMA UZORAKA

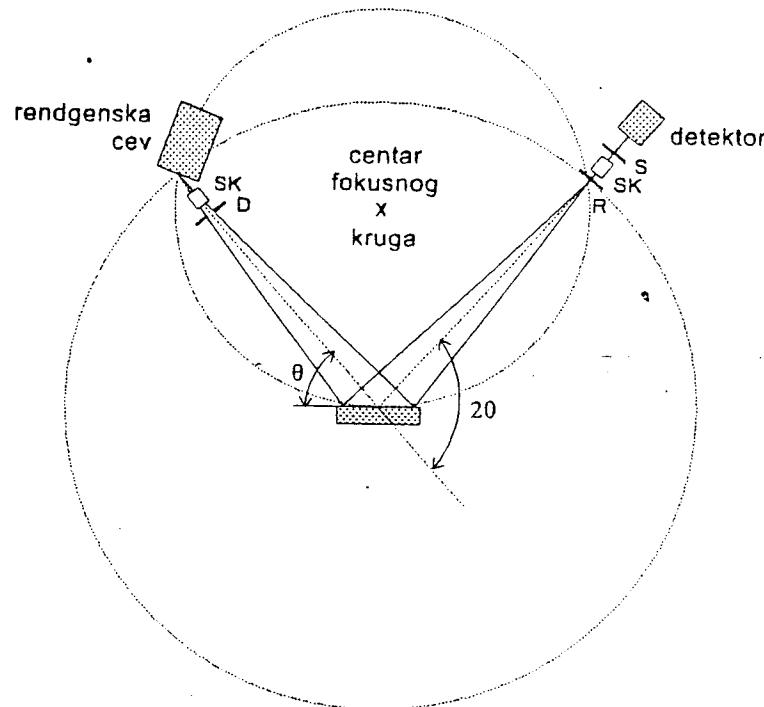
Prednost ove metode u odnosu na druge je to što je primena uzorka jednostavnija, kraće je vreme eksperimenta, tačniji rezultati. Osnovni delovi difraktometra su generator visokog napona, rendgenska cev, goniometar sa uzorkom u centru i uređaj za registrovanje intenziteta. Nakon pripreme, sprašeni uzorak se izlaže rendgenskom zračenju, a svi difraktovani zraci se registruju detektorom. U okviru difraktometra postoji i filter ili monohromator koji odstranjuje nepoželjno zračenje. Nakon toga se registrovani impulsi (koji se pojačavaju) beleže analogno (kao kod nas-pisačem) ili digitalno.

Iz osnovnih postavki Bragovog modela difrakcije, znamo da će difraktovani biti zraci sa onih ravni u uzorku koje zadovoljavaju uslov da je

$$2ds\sin\theta = n\lambda$$

gde je d međuravansko rastojanje, n je red difrakcije (najčešće se uzima $n=1$), λ talasna dužina zračenja koje pada na uzorak, a θ je ugao difrakcije. Da bi se našao što veći broj ravni koje zadovoljavaju Bragov uslov, uzorak se obrće. Detektor zračenja difraktovanog od odgovarajućih ravni u kristalu treba da zabeleži i intenzitet difraktovanog zračenja i ugao pod kojim su zraci difraktovani. Odnosno, kretanje uzorka i brojača (detektora) mora biti sinhronizovano što ustvari znači da brojač mora imati dva puta veću brzinu obrtanja od uzorka. Ovo potiče od toga što ako zrak pada pod uglom θ na uzorak, i difraktuje se pod istim uglom, onda je on skrenuo za dvostruko veći ugao θ u odnosu na pravac upadnog zraka. Ako brojač "uhvati" deo upadnog snopa, sledeći impuls potiče od zraka koji se difraktovao pod uglom θ tj skrenuo za 2θ u odnosu na pravac upadnog zraka i početni položaj brojača. Zato brojač mora da se nađe zarotiran za ugao 2θ u odnosu na svoj početni položaj da bi se ovaj impuls registrovao. Detektor je proporcionalni brojač. Uzorak za snimanje se spraši i sabija u nosač (koji može biti metalni ili stakleni, za manje količine uzorka), a zatim postavlja u komoru za uzorke.

Slika 8. Prikazuje međusobni položaj i kretanje uzorka, brojača i izvora zračenja



7.2 FLUORESCENTNO RENDGENSKO ZRAČENJE

Fluorescentno rendgensko, ili sekundarno rendgensko zračenje, javlja se u slučaju kada je materijal od koga je napravljena anoda blizu (po mestu u periodnom sistemu) ispitivanom uzorku, a u kome je dominantan taj drugi element. U našem slučaju, Fe (z=26), koji dominira u Fe(III)-nitratu, a koji je ispitivani uzorak, a anoda rendgenske cevi je bakarna (z=29). Tj., karakteristično bakarno K_{α} zračenje (tzv. primarno), pobuđuje Fe (ispitivani uzorak), na fluorescenciju.

Apsorbovana energija zračenja se, generalno govoreći, ne isijava kao svetlost, nego se pretvara u toplotu koja doprinosi vibraciji jona i molekula u kristalnoj rešetki. Međutim, apsorbovana energija se može isijati delimično ili potpuno kao svetlost, a onda imamo pojavu fluorescencije ili fosforescencije. To je tzv. hladna emisija elektromagnetskog zračenja, jer ne potiče od pretvaranja toplotne energije, već od nekog drugog vida energije i ne podleže zakonima zračenja, a javlja se intenzivno na svim temperaturama. Fluorescencija traje (vreme života pobuđenog stanja τ) 10^{-8} s, a fosforescencija duže od 10^{-4} s, može čak i 1s. Fluorescentni prelaz se vrši sa pobuđenog na osnovni nivo, dok fosforecentni se vrši tako što pobuđeni molekul pređa deo energije nekim neradijativnim procesom i pređe na niži nivo sa kojeg je prelaz u osnovno stanje malo verovatan. Zato što molekul duže ostaje u međustanju, fosforescencija dugo traje.

Dakle, pored difrakcije na uzorku, događa se i pobuđivanje elektronskih nivoa gvožđa, a rezultat je fluorescentno zračenje koje se registruje na difraktogramu kao visok

fon. Rentgenska fluorescentna analiza se može koristiti za kvantitativnu analizu sastava uzorka. Nedostaci rendgenske fluorescentne analize su u prvom redu mali intenzitet sekundarnog spektra, koji je i više od 10 puta manjeg intenziteta od primarnog (što je u našem slučaju dobro- jer je fon manji), a sem toga, fluorescentno zračenje zavisi i od sastava i okruženja ispitivanog uzorka.

8. O MAGNETNIM OSOBINAMA

Magnetna svojstva kompleksnih jedinjenja, a time i raspored elektrona u d-orbitalama, određujemo merenjem njihove magnetne susceptibilnosti. Po svom ponašanju u magnetnom polju supstance možemo podeliti na one koje magnetno polje privlači, i one koje magnetno polje odbija. Ako supstancu polje privlači, onda je polje u uzorku jače od polja van uzorka, u uzorku se linije sile magnetnog polja skupljaju, a ako supstancu magnetno polje odbija, onda je i polje u uzorku slabije od polja van uzorka- u uzorku se linije sile razmiču.

U prvom slučaju supstanca je paramagnetična, a u drugom dijamagnetična.

Ovi efekti mogu se meriti raznim metodama, najpoznatije su Gouy-eva i Faraday-eva. Promena u težini uzorka nam omogućuje da izmerimo magnetni susceptibilitet. Magnetni susceptibilitet dijamagnetika je negativan, a paramagnetika pozitivan.

* * *

Ako je B indukcija magnetnog polja u uzorku, a H je jačina magnetnog polja i M je magnetna polarizacija, onda važi relacija

$$B = \mu_0(H+M)$$

B je funkcija od H , ali M zavisi od prirode uzorka i predstavlja magnetni momenat (elektrona) po jedinici zapremeine, negde se zove i namagnetisanost, magnetizacija. M karakteriše dopunsko magnetno polje u materijalnim sredinama (uzorku), a μ_0 je permeabilnost (magnetična propustljivost) vakuuma.

Za magnetnu karakterizaciju supstance koristi se tzv. relativna permeabilnost μ_r (bezdimenziona veličina), a koja predstavlja

$$\mu_r \mu_0 = \mu \quad (\mu_r - \text{apsolutna permeabilnost sredine})$$

Pošto je $\mu = B/H$, a $\chi = M/H$, možemo pisati :

$$\frac{B}{\mu_0 H} = 1 + \frac{M}{H}$$

ili

$$\mu_r = 1 + \chi$$

i to χ se zove magnetna susceptibilnost, bezdimenziona je veličina, i ako je, dakle, $\chi < 0$ u pitanju je dijamagnetik, a ako je $\chi > 0$, onda je to paramagnetik. Postoje još i feromagnetični, za koje je $\chi >> 0$. Često se u računu koristi pojam masenog susceptibiliteta ($\chi_{\text{mass}} = \chi/\rho$, a ρ je

gustina supstance, i dimenzije je $m^3 kg^{-1}$), ili pojam molarnog susceptibiliteta χ_M ($\chi_{mass} \cdot M = \chi_M$, a M je molarna masa, dimenzije su $m^3 mol^{-1}$).

8.1 O DIJAMAGNETIZMU

Dijamagnetizam se može objasniti i pomoću poznatog Lencovog pravila. Indukovana struja magnetnim poljem druge struje, teži da poništi promenu zbog koje je nastala i njihova su magnetna polja suprotnih smerova. Na atomskom nivou, govorimo o struci elektrona koji kruže po svojim orbitama oko jezgra. Kod svakog elektrona, svakog atoma, pri uticaju spoljašnjeg magnetnog polja, indukuju se magnetni momenti koji su vrlo slabi, i uvek suprotno spoljašnjem polju. Što znači da su sve supstance dijamagnetične, jer u svima kruže elektroni. Dijamagnetizam je opšte svojstvo materije, ali je negde prekriven mnogo većim paramagnetizmom, tj i paramagnetične supstance su dijamagnetične, pa se na merenu paramagnetnu susceptibilnost uzorka uvodi popravka:

$$\chi_{eff} = \chi_{dia} + \chi_{para}$$

kako je χ_{dia} uvek <0 , onda je χ_{eff} , tj izmereni susceptibilitet uvek manji od paramagnetnog doprinosa χ_{para} . Dijamagnetizam, dakle, dolazi do izražaja kod atoma kod kojih su svi spinovi elektrona spareni, a tada se magnetni spinski i orbitalni momenti poništavaju, pa je ukupni moment jednak nuli. Tada ostaje samo efekat orbitalnog kretanja elektrona, kojim se u spoljašnjem magnetnom polju indukuje magnetni momenat. Uslov za pojavu paramagnetizma je znači postojanje nesparenih elektronskih spinova. Susceptibilitet dijamagnetika ne zavisi od temperature, pošto zavisi samo od orbitalnog kretanja, odnosno od srednjeg kvadrata rastojanja elektrona od jezgra (a koji ne zavisi od temperature). Susceptibilnost uzorka koji sadrzi N atoma iste vrste po jedinici zapreme, može se izračunati i iznosi:

$$\chi_{dia} = - \left(\frac{\mu_0 N z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \right) \text{ i reda je } \approx -10^{-5}$$

z je broj elektrona jednog atoma. Ovaj izraz se dobija uračunavajući uticaj magnetnog polja na frekvenciju obrtanja elektrona, tj izvodi se iz promene frekvencije $\Delta\omega$ i dolazi se do tzv. Larmorove precesije. Svih z elektrona sada precesira oko istog pravca (spoljašnjeg magnetnog polja), što se tumači kao pojava strujnog toka, pa se preko magnetnog momenta dobije χ .

8.2 O PARAMAGNETIZMU

Prvi je teoriju paramagnetizma postavio P. Langevin (1905. godine) na principima klasične fizike. Sve supstance koje sadrže atome, jone ili molekule sa jednim ili više nesparenih elektrona su paramagnetične. Dakle, neophodan je trajni magnetni momenat atoma ili molekula.

Posmatramo čvrsto telo, koje sadrži N magnetičnih atoma u jedinici zapreme, svaki sa magnetnim momentom μ . U odsustvu magnetnog polja, atomske (molekulski) magnetni momenti orientisani su haotično. Ukupni magnetni momenat je tada nula. Ako sada ovo čvrsto telo prenestimo u magnetno polje H , svi magneti (atomi), dobiju dodatni momenat i

počinju precesiju oko pravca spoljašnjeg polja. Ugao precesije θ ima sve vrednosti od 0 do π . Raspodela molekula po prvcima u magnetnom polju može se rešiti na osnovu zakona statističke fizike. Ako je sistem u slabom uzajamnom dejstvu sa okolinom na temperaturi T, verovatnoća da ovaj sistem ima energiju ε_i iznosi

$$W(\varepsilon_i) = B g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad g_i - \text{statistička težina}$$

B-konstanta određena uslovom da je zbir svih verovatnoća jednak jedinici.

Ako energija čestice poraste za $\Delta\varepsilon_i$, odgovarajuća verovatnoća biće:

$$W(\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i) = B g_i e^{-(\varepsilon_i + \Delta\varepsilon_i)/kT} = W(\varepsilon_i) B g_i e^{-\Delta\varepsilon_i/kT}$$

čime smo našli vezu između verovatnoća stanja čestice čije se energije razlikuju za $\Delta\varepsilon$. Ako se sa dW označi verovatnoća da magnetni moment atoma gradi ugao između θ i $\theta+d\theta$ sa prvcem jačine spoljašnjeg magnetnog polja, a sa dW_0 odgovarajuću verovatnoću kada nema polja, onda pošto su svi pravci magnetnih momenata mogući, verovatnoća dW_0 je сразмерna veličini prostornog ugla koji predstavlja površinu pojasa na jediničnoj sferi $2\pi \sin\theta$ i širine $d\theta$

$$dW_0 = C \cdot 2\pi \sin\theta$$

Kada se magnetno polje uključi, svaki atom sa magnetnim momentom μ dobije višak kinetičke energije $\Delta\varepsilon = \mu B \cos\theta$, a verovatnoća dW postaje:

$$dW = dW_0 e^{-\Delta\varepsilon_i/kT} = dW_0 e^{\mu B \cos\theta/kT} = C \cdot 2\pi \sin\theta e^{\mu B \cos\theta/kT}$$

Iz uslova normiranja $\int dW = 1$, dobijemo konstantu C za $0 < \theta < \pi$, pa verovatnoća dW postaje, kada se uvede smena da je $a = \frac{\mu B}{kT}$:

$$dW = \frac{\sin\theta \cdot e^{a \cos\theta} d\theta}{\int_0^\pi \sin\theta \cdot e^{a \cos\theta} d\theta}$$

verovatnoća da magnetni moment gradi ugao između θ i $d\theta$ sa prvcem jačine polja. Ako sada nađemo srednju vrednost komponente magnetnog momenta u pravcu magnetnog polja, a z je pravac spoljašnjeg polja, onda je:

$$\overline{\mu_z} = \int \mu_z dW = \int_0^\pi \mu \cdot \cos\theta dW$$

Ako se izračuna ovaj integral, i nakon parcijalne integracije, dobija se

$$\overline{\mu_z} = \mu \cdot (ctha - \frac{1}{a}) \text{ a za } L(a) = ctha - \frac{1}{a} \text{ tzv. Langevin-ova funkcija}$$

Ako je $a \ll 1$ ($\mu B \ll kT$), ovaj se izraz razvija u red, tj. postaje:

$$ctha = \frac{sha}{sha} = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \text{ i ako zanemarimo članove višeg reda, sama}$$

Langevin-ova funkcija će postati:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad a \ll 1$$

tako da u prvoj aproksimaciji dobijamo za slučaj slabog magnetnog polja ili visoke temperature:

$$\overline{\mu_z} = \mu \cdot \frac{a}{3} = \frac{\mu}{3} \cdot \frac{\mu B}{kT} = \frac{\mu^2 B}{3kT}, \text{ za } \mu B \ll kT$$

Tada je magnetna polarizacija $M = N \cdot \overline{\mu_z} = N \mu L(a)$.

Ako iskoristimo vezu između M , B i H , dobićemo da je

$$M = \frac{\chi}{\mu_0(1+\chi)} \cdot B \approx \frac{\chi}{\mu_0} \cdot B, \text{ za paramagnetsko } \chi < 1$$

$$\chi = \frac{\mu_0 N \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

C je tzv. Curie-ova konstanta, k je Boltzman-ova konstanta, a μ je magnetni momenat atoma.

Ovo je poznati Curie-Weiss-ov zakon izведен u aproksimaciji za slaba polja.

Curie-Weiss-ov zakon može se dobiti i iz kvantne teorije, na sledeći način. Imamo N atoma po jedinici zapremine, svaki ima magnetni moment μ . Magnetizacija potiče od orientacije magnetnih momenata u magnetnom polju. Neka je hamiltonijan (ukupna energija) atoma van magnetnog polja H_0 a neka se u magnetnom polju on promeni za dodatni član H_{int} , važiće da je

$$H = H_0 + H_{int}, \text{ a za } H_{int} = - \sum_i \overline{\mu_i H_i} = - \sum_i \mu_i H = - \sum_i \mu_i^z H$$

$$\mu = \langle \mu^z \rangle = - \frac{\partial F}{\partial H} \quad \text{i} \quad \chi = \frac{\partial \mu}{\partial H}$$

Magnetni moment atoma ili jona u slobodnom prostoru je dat izrazom:

$$\mu = -g\mu_B J$$

za sisteme elektrona g se zove g -faktor ili faktor spektroskopskog razdvajanja. On predstavlja odnos broja Borovih magnetona i jedinica h momenta impulsa. Za spin elektrona $g=2.0023$, a za atom sa orbitalnim momentom impulsa, g je dat Landeovim faktorom:

$$g=1+\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Pošto ne postoji interakcija između magnetnih momenata, statističku sumu izražavamo kao

$$Q = Q_1^N \text{ gde je } Q_1 \text{ statistička suma za jedan magnetni momenat}$$

$Q_1 = \text{Sp}(e^{g\mu_B H J_z / kT})$ kako je $J_z |jm\rangle = m |jm\rangle$ svojstveni problem za operator J_z a pošto važi da je i

$$A|a\rangle = a|a\rangle \text{ i pošto je } f(A)|a\rangle = f(a)|a\rangle \text{ onda važi i da je}$$

$$\langle jm | e^{g\mu_B H J_z / kT} | jm \rangle = \langle jm | e^{g\mu_B H m / kT} | jm \rangle = e^{g\mu_B H m / kT}$$

$$\Rightarrow \sum_{m=-j}^j e^{g\mu_B H m / kT} = Q_1 \text{ razvijamo u red i za } m=-j, \dots, 0, \dots, j$$

$$Q_1 = \sum_{m=-j}^j e^{g\mu_B H m / kT} =$$

$$= e^{g\mu_B H / kT} \frac{1 - e^{g\mu_B H (2j+1)}}{1 - e^{g\mu_B H / kT}} = \frac{e^{-g\mu_B H j / kT} - e^{g\mu_B H (j+1) / kT}}{1 - e^{g\mu_B H / kT}}$$

ako uvedemo smenu da je $x = g\mu_B H / kT$, biće

$$Q_1 = \frac{e^{-jx} - e^{(j+1)x}}{1 - e^x} \text{ ako pomnožimo i podelimo ovaj izraz sa } \frac{e^{-x/2}}{e^{-x/2}}, \text{ dobićemo}$$

$$Q_1 = \frac{e^{-(j+1/2)x} - e^{(j+1/2)x}}{e^{-x/2} - e^{x/2}} = \frac{-2sh(j+1/2)x}{-2sh(x/2)} = \frac{sh(j+1/2)x}{sh(x/2)}$$

pošto je $sh x = (e^x - e^{-x})/2$, pa je

$$Q_1 = \frac{sh(j+1/2)x}{shx/2} \quad \text{i } Q=Q_1^N, \text{ kada se uvede smena } y=xj, \text{ biće}$$

$$Q_1 = \frac{sh \frac{2j+1}{2j} y}{sh \frac{y}{2j}}, \text{ za } Q_1 = Q_1(y). \text{ U specijalnom slučaju je } j=s=1/2,$$

$$Q_1 = 2ch y$$

Pošto nam je za izračunavanje potrebna slobodna energija F, a

$$F = -kT \cdot \ln Q = -kT(\ln(sh \frac{2j+1}{2j} y) - \ln sh \frac{y}{2j})$$

$$\text{a magnetizacija } M = -\frac{\partial F}{\partial H} = -\frac{\partial F}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial H} \text{ i konačno } \chi = -\frac{\partial M}{\partial H}$$

Magnetizacija predstavlja broj magnetnih momenata u jedinici zapremine, pa ako govorimo o jednom magnetnom momentu, onda svuda u formulama figuriše μ , a ako govorimo o N magnetičnih atoma, odnosno N magnetnih momenata u jedinici zapremine, onda govorimo o magnetizaciji M.

$$M = -\frac{\partial F}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial H} = Njg\mu_B \left[\frac{2j+1}{2j} \coth \frac{2j+1}{2j} y - \frac{1}{2j} \coth \frac{y}{2j} \right]$$

funkcija u uglastim zagradama zove se Brillouin-ova funkcija B(y)

u specijalnom slučaju kada je $j=1/2$, biće:

$$M = \frac{Njg\mu_B}{2} th(y) = M_0 th(y) \quad \text{gde je } M_0 \text{ klasična magnetizacija, tj rezultat dobijen klasičnim razmatranjem za N magnetnih momenata u jedinici zapremine.}$$

U klasičnom limesu je $\hbar \rightarrow 0, j \rightarrow \infty$, magnetni moment zbog j može da ima beskonačno mnogo projekcija i nije prostorno kvantovan.

$$\lim_{j \rightarrow \infty, \hbar \rightarrow 0} g\mu_B j = \mu_0, \text{ gde je } \mu_0 \text{ klasični magnetni momenat}$$

$\lim_{j \rightarrow \infty, \hbar \rightarrow 0} y = \frac{\mu_B H}{kT}$ gde je $y = \frac{g\mu_B H j}{kT}$ u tom slučaju Brillouin-ova funkcija $B(y)$ postaje

$$B_\infty(y) = \lim_{j \rightarrow \infty} B_j(y) = \coth y - \frac{1}{2j} \coth \frac{y}{2j} \text{ a pošto se } \coth(y/2j) \text{ razvija u red}$$

kao $(2j/y)+(y/2j)$, onda je

$$B_j(y) = \coth y - \frac{1}{y} \Rightarrow B_j(y) = \coth y - \frac{1}{y} = L(y) \text{ gde je } L(y) \text{ Langevin-ova funkcija u klasičnom izrazu.}$$

Tada izračunavamo susceptibilnost kao

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{M}{H} \text{ za slaba polja. U tom slučaju i } \coth y \approx \frac{1}{y} + \frac{y}{3}, \text{ pa}$$

$$L(y) = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} - \frac{1}{y} = \frac{y}{3} = \frac{g\mu_B j H}{3} \Rightarrow \chi = \frac{M}{H} = \frac{M_0 g \mu_B j H}{3H k T} = \frac{N j (j+1) (\mu_B g)^2}{3kT} = \frac{N (\mu_B g)^2}{4kT}$$

za malo y (klasični slučaj), susceptibilnost je

$$\chi = \frac{N \mu_0^2}{3kT}$$

Kod naših kompleksa, u izrazu za χ stoji umesto μ , koji je ukupni magnetni momenat, samo μ_s koji je spinski magnetni momenat i potiče od nesparenih elektrona (jer je $L=0$). U literaturi postoji izvedena veza između spinskog magnetnog momenta μ_s i broja nesparenih elektrona n , i ona je sledeća:

$$\mu_s = \mu_B \sqrt{n(n+2)}, \mu_B \text{ je Borov magneton i iznosi } 9,274096 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$$

(veza potiče od toga što je ukupni spin za n nesparenih elektrona $S=n/2$, a radimo za $L=0$).

Tablične vrednosti za magnetne momente Cr^{3+} i Fe^{3+} su (u jedinicama Borovog magnetona), sledeće:

$$\mu(\text{Cr}^{3+})=3,87 \text{ a } \mu(\text{Fe}^{3+})=5,92$$

Odnosno, za Curie-ove konstante, računajući dobijamo:

$$C(Cr^{3+}) = \frac{N_A \mu_s^2 (Cr^{3+})}{3k}, \text{ a za } C(Fe^{3+}) = \frac{N_A \mu_s^2 (Fe^{3+})}{3k}$$

tj za paramagnetne molarne susceptibilnost dobijamo:

$$\chi_M(Cr^{3+}) = \frac{C(Cr^{3+})}{T}, \text{ a za } \chi_M(Fe^{3+}) = \frac{C(Fe^{3+})}{T} \text{ gde je } T \text{ temperatura.}$$

Između susceptibiliteta χ_M , temperature T i magnetnog spinskog momenta μ_s postoji izvedena veza (u cgs sistemu je brojna vrednost 2,839 a u SI je 797,9 u jedinicama μ_B u odgovarajućem sistemu):

$$\mu_s = 2,839(\chi_{para M} \cdot T)^{1/2}$$

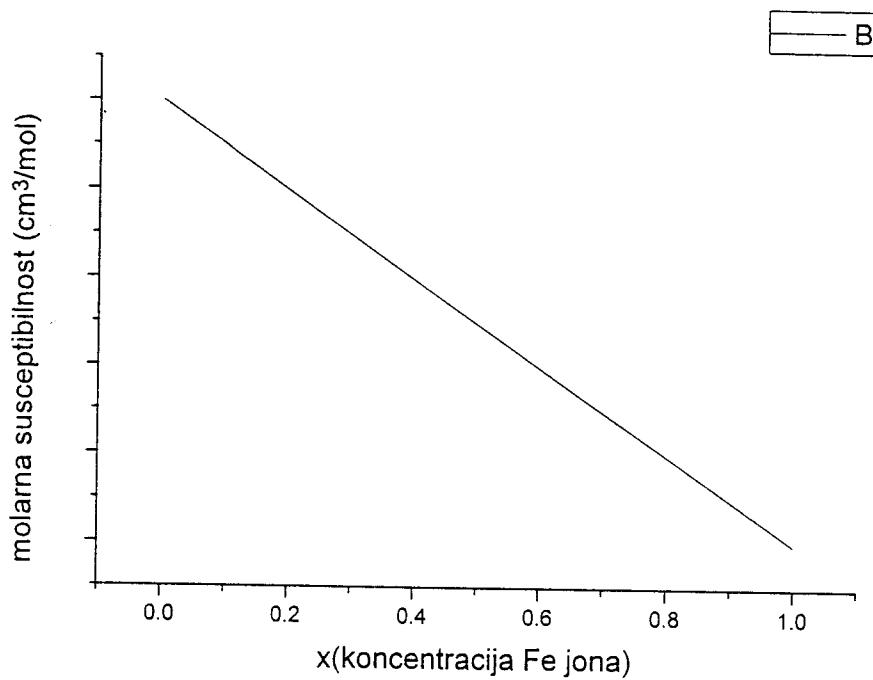
Ako se koncentracija jona x, koji unosi paramagnetičnost menja, menja se i paramagnetična molarna susceptibilnost χ_M , ali u funkciji promene koncentracije magnetičnog jona, po Curie -Weiss-ovom zakonu:

$$\chi_M(x) = \frac{C_M(x)}{T}, \text{ a } C_M(x) \text{ je Curie-Weiss-ova konstanta u funkciji koncentracije. Kako je:}$$

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k}, (\text{u cgs sistemu je } \mu_0 = 1), \text{ onda je } C_M(x) = x \cdot \frac{N_A \mu^2}{3k}, \text{ pa je}$$

$$\chi_M(x) = \frac{N_A \mu^2}{3k} \cdot x = \frac{C \cdot x}{T}$$

Tj, postoji linearna zavisnost između paramagnetične susceptibilnosti i koncentracije centralnog jona kompleksa koji unosi magnetičnost. Kako se magnetni susceptibilitet aditivna veličina, i ako se centralni jon, kod nas Fe^{3+} , zamenjuje postepeno sa jonima Cr^{3+} , tj umesto jona Fe^{3+} ubacujemo jone Cr^{3+} , onda bi zavisnost susceptibiliteta smeša trebala ovako da se menja sa koncentracijom x:



Neka je u kompleksu $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, susceptibilnost cele smeše χ_M , onda je

$$\chi_M(x) = \chi_{\text{para } M}(\text{Cr}^{3+}) + \chi_{\text{para } M}(\text{Fe}^{3+})$$

gde su χ_M odgovarajući molarni susceptibiliteti, odnosno postaje:

$$\chi_M(x) = \frac{x \cdot C(\text{Cr}^{3+})}{T} + \frac{(1-x) \cdot C(\text{Fe}^{3+})}{T}, \text{ za } x=0, 0.25, 0.5, 0.75 \text{ i } 1.0$$

Linearna zavisnost susceptibilnosti od koncentracije posledica je toga što:

- rastojanje centralnog jona od prvih magnetnih suseda je mnogo veće nego rastojanje istog jona od drugih magnetnih suseda
- broj drugih magnetnih suseda je šest (2 puta manji) od broja prvih magnetnih suseda, a njih je 12
- sve veze između magnetnog jona i drugih magnetnih suseda se ostvaruju preko dva ili više kiseonikovih atoma

Iz svega možemo zaključiti da je interakcija izmene (interakcija između magnetnih momenata magnetičnih jona) između centralnog jona i drugih magnetnih suseda mnogo manja nego interakcija izmene između centralnog jona i prvih magnetnih suseda. Takođe, primećeno je da je C_M osetljiva na koncentraciju magnetnih jona.

8.2.1 O DIJAMAGNETNOJ KOREKCIJI

S obzirom da svi atomi poseduju dijamagnetičnost, da bi se izračunala paramagnetna susceptibilnost, treba je korigovati zbog dijamagnetnog doprinosa, tako što će se od eksperimentalne (izmerene) vrednosti susceptibiliteta, oduzeti dijamagnetni susceptibiliteti. To je tzv. dijamagnetna korekcija. Dijamagnetni susceptibilitet je zbir dijamagnetnih susceptibiliteta svih atoma (atomski susceptibiliteti) i popravke koje zavise od same strukture tj od tipa hemijske veze koja se ostvaruje između atoma tzv. Paskalove popravke. Vrednosti atomskih, tj jonskih dijamagnetnih susceptibiliteta i dijamagnetni susceptibiliteti koje unose hemijske veze su uzeti iz literature. Dijamagnetnu korekciju računamo po formuli:

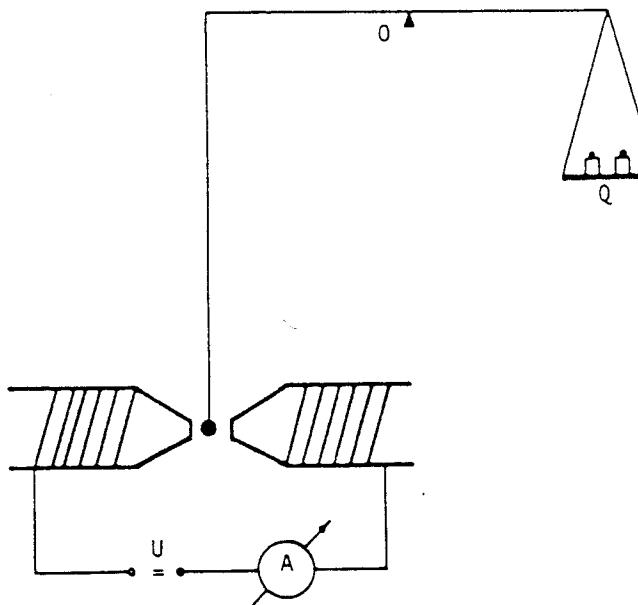
$$\Delta\chi_M = \sum_{i=1}^n a_i \chi_{Ai} + \sum_{i=1}^n b_i \lambda_i$$

a_i - broj i-tih atoma koji unose atomski susceptibilitet χ_{Ai}

b_i - broj veza za koje su Paskalove popravke λ_i

8.3 FARADAY-EVA METODA ZA EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI

Ako su na raspolaganju male količine uzorka, i ako se merenja vrše na višim temperaturama, susceptibilnost se određuje Faraday-evom metodom. Uzorak se stavlja u nehomogeno magnetno polje, a pričvršćen je za neki od uređaja kojim se može meriti sila (težina uzorka). Digitalnom ili analitičkom vagom registrujemo prividnu promenu mase uzorka. Pošto polje izbacuje dijamagnete ($\Delta m < 0$), a uvlači paramagnete ($\Delta m > 0$), možemo iz promene težine uzorka suditi o njegovoj susceptibilnosti. U literaturi [6] je detaljno razmotren problem eksperimenta. Na slici 9. predstavljena je Faraday-eva vaga.



Slika 9.

Faraday-eva
vaga

Zaključci su sledeći:

1.H (jačina polja) i $\frac{dH}{dx}$ (gradijent polja) određuju se eksperimentalno. Polje H treba da bude nehomogeno, sa konstantnim gradijentom, što se postiže posebnim oblikom polnih nastavaka na magnetu.

2.pogodnije je vršiti relativna merenja sa etalonom (standardom) poznate susceptibilnosti a koja je bliska susceptibilnosti uzorka.

$$\chi = \frac{m_e}{m_u} \cdot \frac{a_u}{a_e} \chi_e$$

m_e -masa etalona

m_u -masa uzorka

a_u -ponderomotorna sila uzorka

a_e -ponderomotorna sila etalona

Ponderomotorna sila je sila koja deluje na sistem nanelektrisanja uzorka u elektromagnetskom polju.

9. REZULTATI

9.1 REZULTATI SNIMANJA DIFRAKTOGRAMA DIFRAKTOMETROM ZA PRAH ZA $Cr_xFe_{1-x}(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ za $x=0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$

Difraktograme smo snimali pod sledećim uslovima: temperatura laboratorije je bila sobna (293 K), pritisak normalan (101325 Pa), Korišćeno je CuK α zračenje koje je generisano pod uslovima: U=30kV, I=30mA a filtrirano Ni-filtrom, posle difrakcije na uzorku.

Uslovi rada difraktometra su bili: range c.p.s. $1 \cdot 10^3$, attenuation $x=3(2^3)$, time constant 4sec., brzina papira 10mm/min.

Uzorke smo pripremili na standardnim metalnim nosačima i snimali u intervali ugla 2θ , od 5° do 60° . Na manjim uglovima se javljaju karakteristični pikovi, dok su oni na većim uglovima (od 45° pa sve do 60°) znatno slabiji. Svi uzorci su snimljeni pod istim uslovima, i svi pikovi koji se uočavaju kod čistog Cr(III) nitrata, postoje i kod Fe(III) nitrata, tj ukazuju na izostrukturalnost naših kompleksa. S obzirom da potiču od različitih elemenata, pikovi su donekle razlikuju po intenzitetima a njihovo pomeranje se može pripisati maloj promeni parametara elementarne celije kristala kao posledica zamene jona sa većim radiusom.

Ako posmatramo difraktograme idući od Cr(III) nitrata preko smeša za $x=0.75, 0.5, 0.25$ pa do čistog Fe(III) nitrata, uočavamo značajno podizanje fona. To je tzv. rendgenska fluorescencija (opisana ranije) a fon je sve viši iz razloga što se povećava količina Fe u uzorku, odnosno povećava se verovatnoća da dođe do interakcije između primarnog rendgenskog zračenja koje potiče od bakarne anode u rendgenskoj cevi i atoma, tj elektrona koji potiču od Fe a ovo ih zračenje pobuduje- posledica je fluorescentno zračenje malog intenziteta koje se registruje kao fon, ali mnogo viši od fona kod Cr.

Na snimku čistog gvožđa se najjasnije uočavaju pikovi (njih četiri) koji ne potiču od kompleksa, već su posledica postojanja rdeće oksida gvožđa, koji nastaje vrlo lako u prisustvu vode i kiseonika. Kao što sam već napomenula ranije, oksid gvožđa koji je vrlo nestabilan i u prisustvu vode, (proces je jako verovatan), prelazi u hidrokside gvožđa. Postoji velik broj modifikacija hidroksida gvožđa, ali je rđa po strukturi baš γ -FeOOH, pa pikovi koje smo identifikovali kao pikove hidroksida γ -FeOOH i FeOOH navode nas na sledeći zaključak:

s obzirom da je rastvor iz koga je iskristalisan $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$, kao u ostalom i Cr, dobijen tako što je čist nitrat rastvoren u vodi i pušten da iskristališe na sobnoj temperaturi, a Fe je takav element da ima veliku težnju da stvara okside, a pošto je okružen obiljem molekula vode, paralelno sa kristalizacijom odvija se i oksidacija. Pošto je oksid nestabilan, praktično odmah prelazi u hidroksid, tj rđu. Čak šta više, vrlo je moguće da je oksidacija, tj hidratacija preferentan proces u odnosu na stvaranje kompleksa koji smo ispitivali. Na priloženim fotografijama, na površini svih iskristalisanih uzoraka uočavamo crveni prah ali i

da se njegova količina povećava kako se povećava količina gvožđa u uzorcima.Crvenog praha, koji je u stvari rđa (crvena boja je baš za nju i karakteristična), nema jedino na čistom Cr(III) nitratu nona hidratu, pošto on ni ne sadrži gvožđe.

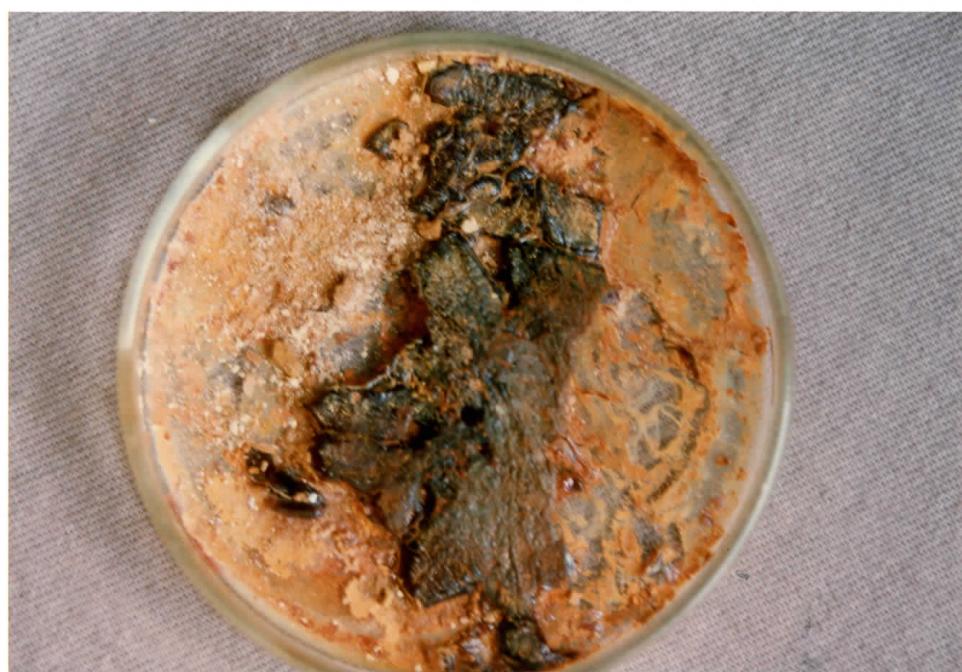
Fotografija 2. Površina iskristalisanog Cr(III) nitrata nona hidrata



Fotografija 3. Površina iskristalisane smeše kristala Cr(III) i Fe(III) nitrata nona hidrata za $x=0.5$



Fotografija 4. Površina iskristalisane smeše za $x=0.75$. Na površini se jasno uočavaju crveni tragovi koji potiču od rđe



Ako bismo mogli izvesti kristalizaciju u vakuumu (vodu nikako ne možemo izbeći jer se kristališe iz vodenog rastvora) trebalo bi da rđe uopšte ne bude ili bar da je bude drastično manje, što bi potvrdilo naše pretpostavke, jer poznato je da rđanje ne nastaje kada nedostaje ili voda ili kiseonik iz vazduha. U prilogu na kraju ovog poglavlja dajemo difraktograme snimljenog praha.

U sledećoj tabeli dajemo vrednosti za 2θ , d i hkl indekse koji odgovaraju ravnima čija su međuravanska rastojanja d a izračunato na osnovu Bragove formule. Indeksiranje smo vršili na osnovu postojećih rezultata za Cr(III) nitrat nonahidrat, a indekse koji odgovaraju refleksima od rđe iz kartica za indeksiranje linija nepoznatih materijala.

tabela 8

2θ (°)	d (A)	hkl	potiče od
13.4	6.61	1 1 -1	Fe i Cr
14.1	6.28	1 1 1	Fe i Cr
17.9	4.95	1 0 2	rđe
18.3	4.85	0 2 0	Fe i Cr
19.65	4.52	2 0 -2	Fe i Cr
21.55	4.12	2 0 2	Fe i Cr
22.05	4.03	2 1 -2	Fe i Cr
22.35	3.98	3 1 -1	Fe i Cr
23.4	3.80	3 1 1	Fe i Cr
24.5	3.63	0 2 -2	Fe i Cr
25.65	3.47	1 2 2	Fe i Cr
27.00	3.30	4 1 0	Fe i Cr
26.4	3.38	3 0 2	rđe
28.4	3.14	3 2 1	Fe i Cr
29.4	3.04	1 3 -1	Fe i Cr
29.7	3.01	1 3 1	Fe i Cr
30.5	2.93	2 3 0	Fe i Cr

32.15	2.78	2 2 -3	Fe i Cr
31.4	2.85	4 2 0	rde
34.35	2.61	3 3 -1	Fe i Cr
35.2	2.55	5 1 1	Fe i Cr
37.5	2.40	2 1 4	Fe i Cr
38.00	2.37	4 3 0	Fe i Cr
38.75	2.32	6 0 0	Fe i Cr
41.00	2.20	4 1 -4	Fe i Cr
44.3	2.04	5 3 1	Fe i Cr
46.3	1.96	1 2 5	rde

**9.2 REZULTATI ISPITIVANJA MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI ZA KOMPLEKS
 $Cr_xFe_{1-x}(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ za $x=0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$**

Metodom Faraday-a smo izmerili sledeće podatke, na temperaturi od $19^{\circ}C$ (292K), i pri jačini polja $B=0.6$ T:

m_0 - masa bakarnog suda u koji se stavlja ispitivani uzorak (nosač uzorka)

m_1 -masa suda i uzorka zajedno

m_u -masa samog uzorka ($m_1 - m_0$)

a_0 -ponderomotorna sila samog bakarnog suda

a_1 -ponderomotorna sila suda i uzorka zajedno

a_u -ponderomotorna sila samo uzorka ($a_1 - a_0$)

χ_u -izračunata masena susceptibilnost ispitivanog uzorka iz eksperimentalnih rezultata po formuli gore, a za $Cr_xFe_{1-x}(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$

tabela 9

uzorak	m_0 (g)	m_1 (g)	m_u (g)	a_0	a_1	a_u	$\chi_u(10^{-6}cm^3g^{-1})$
etalon (Ho_2O_3)	1.3163	1.3892	0.0729	0.0027	0.2300	0.2273	226.000
Fe:Cr 100:0 ($x=0$)	1.3163	1.3997	0.0834	0.0027	0.0411	0.0387	33.634
Fe:Cr 75:25 ($x=0.25$)	1.3163	1.4020	0.0857	0.0027	0.0327	0.0300	25.373
Fe:Cr 50:50 ($x=0.50$)	1.3163	1.4353	0.1190	0.0027	0.0402	0.0375	22.841
Fe:Cr 25:75 ($x=0.25$)	1.3163	1.4186	0.1023	0.0027	0.0287	0.0260	18.422
Fe:Cr 0:100 ($x=1.00$)	1.3163	1.3993	0.0830	0.0027	0.0187	0.0160	13.866

Ovako izračunate masene susceptibilnosti prevodimo u molarne, množenjem masene susceptibilnosti sa molarnom masom kompleksa, uzimajući u obzir udeo x magnetnih jona

tabela 10

x	$\chi_{\text{mass-u}}(10^{-6} \text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$M_x(\text{gmol}^{-1})$	$\chi_M(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
0.00	33.634	404.000	0.013588
0.25	25.373	403.038	0.010373
0.50	22.841	402.075	0.009184
0.75	18.422	401.110	0.007389
1.00	13.866	400.150	0.005548

Pošto svaki od elemenata koji ulaze u sastav jedinjenja po svojoj prirodi već unose neku dijamagnetičnost, da bi našli čist paramagnetični susceptibilitet (molarni, a on se može prevesti u koji god bilo potrebnii), moramo isključiti dijamagnetni doprinos. Koristeći već navedeni izraz za računanje dijamagnetne popravke, biće:

tabela 11

doprinos potiče od	broj jedinica	dijamagnetna masena susceptibilnost $\chi_{\text{mass}}(10^{-6} \text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	molarna masa $M(\text{gmol}^{-1})$	dijamagnetna molarna susceptibilnost $\chi_M(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	ukupna dijamagnetna susceptibilnost $\chi_M(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$
Cr^{3+}	1	-11.00	51.996	-0.0005720	-0.0005720
Fe^{3+}	1	-10.00	55.847	-0.00055847	-0.00055847
atom kiseonika iz oktaedarske vode	6	-0.2875	15.999	-0.0000046	-0.0000276
atom vodonika iz oktaedarske vode	12	-2.907	1.008	-0.00000293	-0.00003516
veza O-H iz oktaedarske vode	12			-0.00000465	-0.0000558

molekulska voda	3	-0.72055	18	-0.00001298	-0.00003891
atom azota iz nitratne grupe	3	-0.392	14.007	-0.0000055	-0.0000165
atom kiseonika iz nitratne grupe	9	-0.287	15.999	-0.0000046	-0.0000414
veza N-O iz nitratne grupe(doprinos O u vezi)	9	-1.75	16	-0.000028	-0.000252

Ukupna dijamagnetna korekcija koju unose svi članovi izuzev jona Cr³⁺ i Fe³⁺ iznosi:

$$\chi_{M\text{dia}} = (-0.00006276 - 0.00003891 - 0.0000558 - 0.0000579 - 0.000252) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = -0.0004674 \text{cm}^3 / \text{mol}$$

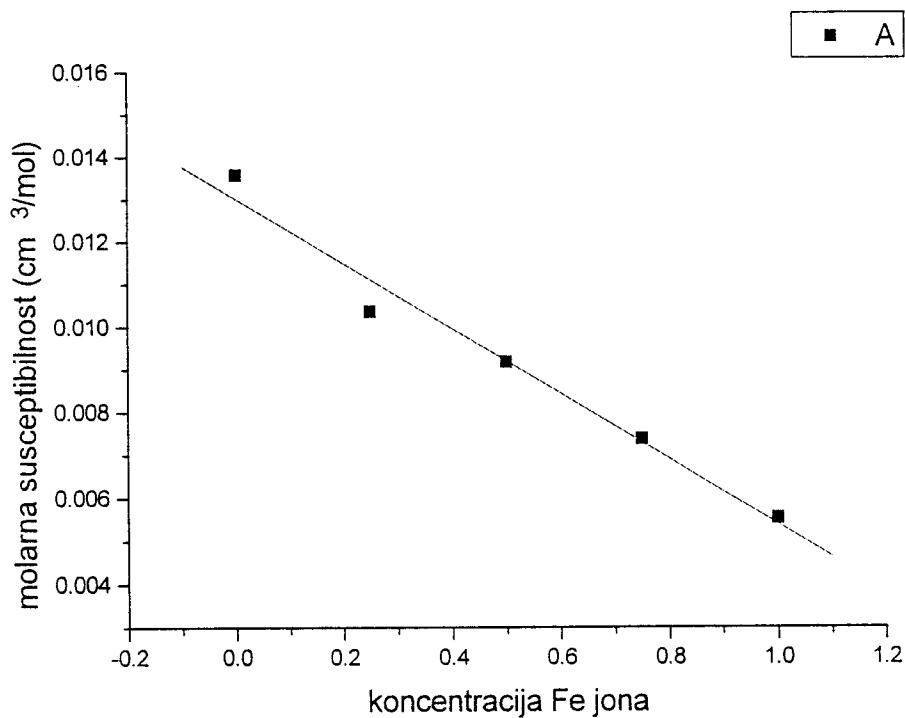
Posebno smo obračunavali dijamagnetne doprinose atoma koji čine nitratnu grupu kao i atoma koji grade molekule vode koji su u oktaedarskom okruženju oko centralnog metalnog jona a u molekulskom obliku kristalnu vodu, iz razloga što je kiseonik iz oktaedarske vode donor elektrona za centralni ion, a kiseonik iz nitratne grupe je akceptor za vodonične veze. Tj, svaki od atoma iz ovih grupa se nalazi u okruženju koje mu ne dozvoljava da se ponaša kao molekuli ili grupe, već ga tera da ispoljava osobine koje bi eventualno imao da je u obliku atoma u tom istom okruženju.

Ako uzmemo u obzir i procentualni udeo magnetičnih jona i njihove dijamagnetne korekcije, dobijamo za ukupnu dijamagnetnu molarnu korekciju na susceptibilnost:

tabela 12

x	$\chi_M(\text{Cr}^{3+})$ [cm ³ /mol]	$\chi_M(\text{Fe}^{3+})$ [cm ³ /mol]	$\chi_{M\text{dia}}$ [cm ³ /mol]	$\chi_{M\text{dia-ukupno}}$ [cm ³ /mol]
0.00	0.00	-0.0005585	-0.0004674	-0.0010259
0.25	-0.000143	-0.0004189	-0.0004674	-0.0010293
0.50	-0.000286	-0.0002792	-0.0004674	-0.0010326
0.75	-0.000429	-0.0001396	-0.0004674	-0.0010360
1.00	-0.000572	0.00	-0.0004674	-0.0010394

Konačno, od eksperimentalno dobijenih vrednosti molarne susceptibilnosti, oduzimamo dijamagnetnu popravku, da bi dobili čist paramagnetični susceptibilitet a koji unose magnetični joni Cr^{3+} i Fe^{3+} : Dobijena zavisnost molarne magnetne susceptibilnosti od koncentracije x data je na slici 10.



Slika 10. Zavisnost molarne susceptibilnosti od koncentracije jona Fe

tabela 13

x	$\chi_{M \text{ dia}}(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\chi_{\text{exp}}(\text{cm}^3/\text{mol})$	$\chi_{\text{para}}(\text{cm}^3/\text{mol})$
0.00	-0.0010259	0.013588	0.0146139
0.25	-0.0010293	0.010373	0.0114023
0.50	-0.0010326	0.009184	0.0102166
0.75	-0.0010360	0.007389	0.0084250
1.00	-0.0010394	0.005548	0.0065874

Da bi mogli da utvrdimo tačnost ovog rezultata, najpre ćemo izračunati magnetne momente jona koji odgovaraju ovim susceptibilnostima. Koriscena je formula u kojoj

figurišu magnetni moment μ (izražen u Borovim magnetonima μ_B za $\mu_B = 9.2732 \cdot 10^{-21}$ erg/Oe), zatim apsolutna temperatura T i molarna paramagnetska susceptibilnost χ_M (u jedinicama cgs)

$$\mu = 2.839(\chi_M \cdot T)^{1/2}$$

i dobijame su za temperaturu $T=292K$ sledeće vrednosti prikazane u tabeli 14.

tabela 14

x	$\chi_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$\mu(\mu_B)$
0.00	0.0146139	5.86462
0.25	0.0114023	5.18028
0.50	0.0102166	4.90354
0.75	0.0084250	4.45289
1.00	0.0065874	3.93744

Konačno, ako uporedimo eksperimentalno izmerene molarne susceptibilnosti i njima odgovarajuće magnetne momente serije čvrstih rastvora, sa izračunatim vrednostima molarnih susceptibilnosti i magnetnih momenata jona Cr^{3+} i Fe^{3+} uzetih iz literature a uračunatih u zadatom procentnom odnosu za pojedine vrednosti x, uočićemo veoma dobro slaganje (tabela 15).

tabela 15

x	$\chi_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})_{\text{exp}}$	$\mu(\mu_B)_{\text{exp}}$	$\chi_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})_{\text{teor}}$	$\mu(\mu_B)_{\text{teor}}$	$\Delta(\%)$
0.00	0.0146139	5.86462	0.014990	5.92	0.93
0.25	0.0114023	5.18028	0.012842	5.4075	4.20
0.50	0.0102166	4.90354	0.010695	4.8950	0.17
0.75	0.0084250	4.45289	0.008547	4.3825	1.61
1.00	0.0065874	3.93744	0.006400	3.87	1.74

greška Δ je relativna greška $(\mu(\mu_B)_{\text{teor}} - \mu(\mu_B)_{\text{exp}}) / \mu(\mu_B)_{\text{teor}}$ i vrlo je mala (oko 1% i manja) što navodi na zaključak da važi pretpostavljena linearnost u zavisnosti χ_M od x. Jedino se oko koncentracije $x=0.25$ javlja malo odstupanje koje može biti i posledica klasterizacije, tj grupisanja jona iste vrste u tom uzorku. Da bi se ova pretpostavka i potrdila, moraju se snimiti i susceptibilnosti u manjim koracima za x, oko ove koncentracije kao i temperaturska

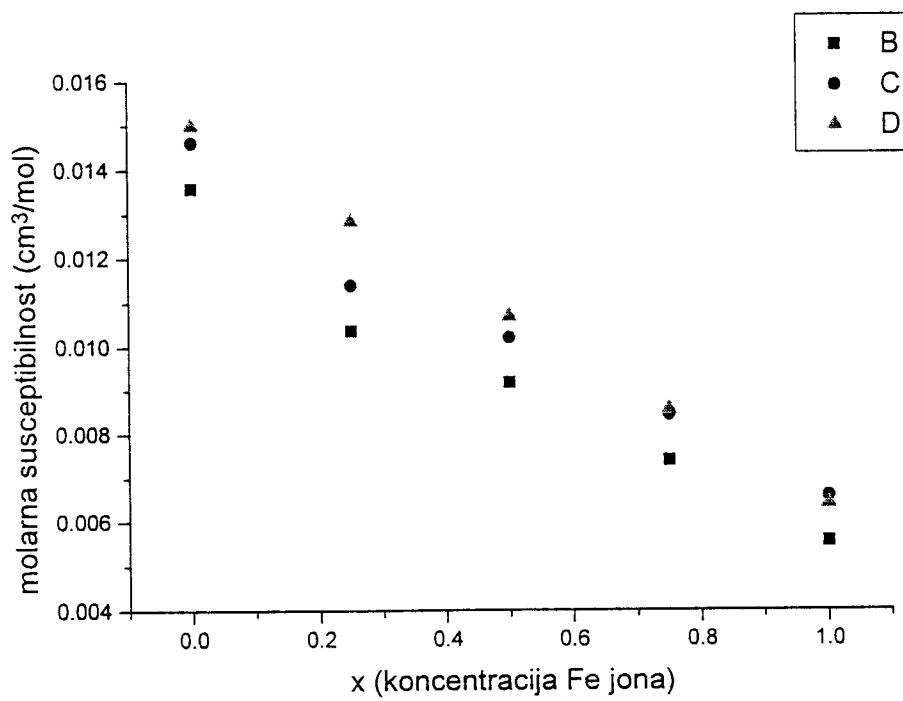
zavisnost molarne susceptibilnosti za datu koncentraciju. Promena Curie-ove konstante mogla bi potvrditi takvu pretpostavku.

U sledećoj tabeli dajemo uporedne molarne susceptibilnosti

- tačke B su susceptibilnosti koje smo našli na osnovu eksperimentalnih rezultata, a bez dijamagnetne popravke
- tačke C su susceptibiliteti koje smo našli tako što smo uračunali i dijamagnetne popravke tj oduzeli ih od eksperimentalnih vrednosti
- tačke D su "teorijski" dobijene vrednosti za susceptibilitete tj vrednosti koje smo našli na osnovu magnetnih momenata jona iz literature

tabela 16

x	$\chi_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})_{\text{exp}} \text{ (B)}$	$\chi_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})_{\text{exp-dia}} \text{ (C)}$	$\chi_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})_{\text{teor}} \text{ (D)}$
0.00	0.013588	0.0146139	0.01499
0.25	0.010373	0.0114023	0.012842
0.50	0.009184	0.0102166	0.010695
0.75	0.007389	0.0084250	0.008547
1.00	0.005548	0.0065874	0.006400



Naravno, magnetni momenti za Cr^{3+} i Fe^{3+} ion mogu se izračunati iz ranije navedene formule, preko broja nesparenih elektrona, i ove vrednosti se u potpunosti slažu sa onima koje smo našli u literaturi.

10. ZAKLJUČAK

U prethodnom poglavlju izneti su rezultati naših ispitivanja. Rad se sastojao iz dva dela, prvi se odnosi na ispitivanje strukture čvrstih rastvora jona Cr^{3+} i Fe^{3+} kao i njihovih smeša za različite koncentracije magnetnih jona x. Pretpostavili smo da su, pošto su joni Cr^{3+} i Fe^{3+} izomorfni, a vezuju se za iste ligande i iste anjone, i njihova kompleksna jedinjenja s istim anjonima i ligandima izomorfna, i čak izostruktturna. Potvrdu naše prepostavke dobili smo nakon snimanja difraktograma za čiste supstance kao i za čvrste rastvore tri smeše ($x=0.25; 0.5$ i 0.75), na osnovu koga smo zaključili da se, pošto se pikovi koji se javljaju na prvom,javljaju i na svakom sledećem snimljenom difraktogramu, na skoro istom položaju, ovi kompleksi mogu smatrati izomorfnim. Naši rezultati se slažu sa ranije dobijenim podacima za monokristale ovih kompleksa a vrlo male razlike u dužinama perioda, kao i veličinama monoklinskih uglova ukazuju na izostrukturalnost.

Drugi deo rada se odnosi na magnetna merenja, tj merenja magnetne susceptibilnosti. Pošto naši kompleksi imaju vrlo niske tačke topljenja, odlučili smo se za ispitivanje susceptibilnosti samo na sobnoj temperaturi i nalaženje zavisnosti između susceptibilnosti i koncentracije magnetnih jona. Iz eksperimentalnih vrednosti za molarne jonske susceptibilnosti izračunati su magnetni momenti koji za čista polazna jedinjenja Cr(III) i Fe(III) nitrata nona hidrata iznose 3.93 i 5.87 što je u dobrom slaganju sa vrednostima uzetim iz literature koja iznose 3.87 i 5.92 magnetona Bora.

Zavisnost koju smo dobili je linearna i dobro se slaže sa teorijskim proračunima.

11. LITERATURA

1. Opća i anorganska hemija-I. Filipović, S. Lipanović, Školska knjiga, Zagreb, 1973
2. Molekule i kristali- D. Grdenić, Školska knjiga, Zagreb, 1989
3. Inorganic electronic spectroscopy-A.B.P. Lever, Elsevier comp.-N.Y.-London-Amsterdam, 1968
4. Paper: Structure of hexa-aquairon(III) nitrate trihydrate-N.J.Hair, J.K.Beattie, Inorganic Chemistry, vol.16, No.2, 1977
5. Crystal structure and chemical bonding in inorganic chemistry-C.J.M.Rooymans and A. Rabenau (editors)- North Holland Publishing Comp.-Amsterdam, Oxford, New York 1975
6. Guy-eva metoda za merenje χ kristala- analiza odlika ove metode i prikaz prvih rezultata-S. Žegarac, Beograd, 1967, Interna publikacija Instituta za fiziku
7. Uvod u teorijsku fiziku III-1, III-2 (elektrodinamika)-dr. Đ. Mušicki, IRO Građevinska knjiga, Beograd 1981
8. Magnetochemistry-P.W.Selwood, Interscience Publishers, Inc.,New York, 1956
9. Diplomski rad-Irena Jakubec, Novi Sad, 1994
10. Diplomski rad- Jasmina Bašić, Novi Sad, 1995
11. Primjenjena kristalografska-Lj. Karanović, Univerzitet u Beogradu, 1996
12. Journal of Magnetic Materials 145(1995)- B. Antić, M.Mitrić i D. Rodić-Structure Properties and Magnetic Susceptibility of Diluted Magnetic Semiconductor $Y_{2-x}Ho_xO_3$
13. Constantes sélectionnées diamagnétisme et paramagnétisme, Relaxation paramagnétique, 1957, Tables de Constantes, U.I.C.P.A.
14. Uvod u fiziku čvrstog stanja- Čarls Kitel, Savremena Administracija, Beograd, 1970
15. Fizika čvrstog stanja, eksperimentalne vežbe- dr. S. Carić, dr. D. Petrović, mr. S. Lukić, Naučna knjiga, Beograd, 1990
16. Физическая энциклопедия 2- Москва, Советская энциклопедия, 1990
17. Очерки кристалохимии-Т. Пенкаля, „Химия”, Ленинградское отделение, 1974

18. Изоморфизм атомов в кристалах-Е. С. Макаров, Москва, Атомиздат 1973
19. Физика твёрдого тела- Дж. Блейкмор, Москва, Мир 1988
20. Методы рентгено-спектральных исследований-М.А. Блохин, Москва, Государств. Изд.Физ.Мат.Лит. 1959
21. Predavanja i vežbe iz predmeta Statistička fizika i transportni fenomeni-dr. Mario Škrinjar i dr. Darko Kapor

12. SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. O OPŠTIM KARAKTERISTIKAMA HROMA I GVOŽĐA	2
3. O KOMPLEKSNIM JEDINJENJIMA	6
3.1 TEORIJA LIGANDNOG POLJA.....	6
4. O BOJI NEORGANSKIH JEDINJENJA	10
5. O JONSKIM RADIJUSIMA	13
6. O IZOMORFIZMU	14
6.1 O ČVRSTIM RASTVORIMA	15
6.1.1 <i>SUPER-STRUKTURE (SUPER-PROSTORNA REŠETKA)</i>	16
7. KVALITATIVNA ANALIZA DIFRAKTOMETROM ZA PRAH	19
7.1 KARAKTERISTIKE DIFRAKTOMETRA I PRIPREMA UZORAKA	19
7.2 FLUORESCENTNO RENDGENSKO ZRAČENJE	20
8. O MAGNETNIM OSOBINAMA	22
8.1 O DIJAMAGNETIZMU	23
8.2 O PARAMAGNETIZMU	23
8.2.1 <i>O DIJAMAGNETNOJ KOREKCII</i>	31
8.3 FARADAY-EVA METODA ZA EKSPERIMENTALNO ODREĐIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI	31
9. REZULTATI.....	33
9.1 REZULTATI SNIMANJA DIFRAKTOGRAMA DIFRAKTOMETROM ZA PRAH ZA $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ZA $x=0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$	33
9.2 REZULTATI ISPITIVANJA MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI ZA KOMPLEKS $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ZA $x=0.00; 0.25; 0.50; 0.75; 1.00$	38
10. ZAKLJUČAK	45
11. LITERATURA.....	46

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

ključna dokumentacijska informacija

- redni broj:
rbr
- identifikacioni broj:
ibr
- tip dokumentacije: monografska dokumentacija
td
- tip zapisa: tekstualni štampani materijal
tz
- vrsta rada: diplomski rad
vt
- autor: Borislava Markov, dosije br. 178/92
au
- mentor: dr. Agneš Kapor
mn
- naslov rada: Struktura i magnetne susceptibilnost Cr(III) i Fe(III) nitrata nona hidrata
nr
- jezik publikacije: srpski (latinica)
jp
- jezik izvoda: srpski
ji
- zemlja publikovanja: SR Jugoslavija
zp
- uže geografsko područje: Vojvodina
ugp
- godina: 1997
go
- izdavač: auto reprint
iz
- mesto i adresa: Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad
ma
- fizički opis rada: 11 poglavlja, 48 strana, 16 tabela, 10 slika, 4 fotografije
fo
- naučna oblast: fizika
no
- naučna disciplina: fizika čvrstog stanja
nd
- predmetna odrednica/ ključne reči: čvrsti rastvor, Cr(III) i Fe(III) nitrat nona hidrat,
molarna susceptibilnost
- čuva se: Biblioteka Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
čv
- važna napomena:

izvod: U ovom radu potvrdili smo difraktometarskom metodom da su kristalna jedinjenja Cr(III) i Fe(III) nitrata nona hidrata izomorfna i čak izostrukturna. Njihova magnetna susceptibilnost, koju smo izmerili Faraday-evom metodom, ukazuje da se radi o paramagnetskim kompleksima. Slaganje sa teorijski proračunatim vrednostima je jako dobro izuzev oko koncentracije $x=0.25$ što može da bude posledica klasterizacije.

- datum prihvatanja teme od strane nastavnog naučnog veća: 04.1997.
dp
- datum odbrane:
do
- članovi komisije: 1. Dr. Bela Ribar, akademik, predsednik
2. Dr. Agneš Kapor, redovan profesor Univerziteta, mentor
3. Dr. Dubravko Rodić, viši naučni saradnik, Institut za nuklearne nauke "Vinča", član
4. Dr. Dušanka Obadović, vanredni profesor Univerziteta, član

