

FILOZOFSKI FAKULTET
NOVI SAD

Durány Csilla

PROMENE KRISTALNOG STANJA NEKIH SOLI ORGANSKIH
KISELINA PRI TERMIČKOJ DEKOMPOZICIJI

- Diplomski rad -

Odgđana jezikom na srpskom jeziku 5. IV. 1968

Бисерни 10 (песета)

Чесмени 10 (песета)

D. C. L. L. G. A. R. M. H.

Rađeno u: Zavodu za fiziku i matematiku
NOVI SAD

1968 god.

Koristim priliku da ovim putem zahvalim
Dr.Slobodanu Cariću, Šefu katedre za fi-
ziku, filozofskog fakulteta u Novom Sadu,
uz čiju sam pomoć, savete i primedbe re-
alizovala ovaj diplomski rad, kako u eks-
perimentalnom tako i u teorijskom pogle-
du. Posebno se zahvaljujem saradnicima
zavoda za tehničku opremu ovog rada.

S A D R Ģ A J

I. U V O D

II. TEORIJSKA RAZMATRANJA

II/1. Termičke osobine kristala

II/2. Termička dekompozicija kristala

II/3. Termogravimetrijska merenja (TG) i diferencijalna termogravimetrijska merenja (DTG)

a) Osnovni principi TG merenja

b) DTG merenja

II/4. Osnovni principi praćenja promena kristalnih stanja

II/5. Rentgenska difraktonetrijska merenja

a) Osnovni principi difrakcije X - zraka

b) Postanak i osnovne osobine X - zraka

c) Filtriranje zračenja

d) Metoda kristalnog praha

II/6. Značenje položaja i intenziteta linijsa na
Debye - Scherrer - ovim dijagramima

III. EKSPERIMENTALNI RAD

III/1. Aparature i uređaji

III/2. Usorci i materijal

III/3. Termička dekompozicija (termogravimetrijska merenja)

a) Sema i princip rada uređaja

b) Rezultati merenja

c) Interpretacija i diskusija rezultata

III/4. Rentgenska difraktonetrijska merenja

a) Priprema i obrada usoraka

b) Tehnika snimanja

c) Fotometriranje i obrada Debye - Scherrer - ovih
dijagrama

d) Interpretacija i diskusija dijagrama

IV. ZAKLJUČAK

V. LITERATURA

I. U V O D

Kristali po svojoj gradi i uređenju predstavljaju jedinstvenu tvorevinu u našem svetu i kao takvi najčešće se navode kao idealan primer savršenog poretku i oblika postojanja udruženih atoma i molekula. Neki sličeni molekul, koji se može sastojati iz mnogo atoma, ipak zaostaje po veličini, gradi i uređenju za bilo kojim kristalom.

Kristalna rešetka, kao obrazac prostorne uređenosti, može sadržavati na milione atoma i molekula, koji se svi pokrivaju jednom strogom zakonu prostornog uređenja. Svaki od atoma, koji se u nekom kristalu nalazi, ima određeno mestu i određen odnos sa drugim atomima. Ti odnosi preizilaze iz osnovnih zakona hemije, koji određuju koliki se broj atoma jedne vrste jedini sa određenim brojem atoma druge vrste. Takve odnose koji predstavljaju čvrst zakon za gradu molekula, nazivano stehiometrijskim odnosima. U asocijacijama veličine molekula nema ni viška ni manjak pojedinih atoma.

Pošto je kristal daleko komplikovanija tvorevina od molekula, u njemu se mogu javiti statistička odstupanja od ovakvih zakonitosti. Kod kristala su mogući i takvi odnosi među atomima koji nisu stehiometrijski. Ovakva su područja uvek interesantna za ispitivanja, jer ukazuju na mogućnosti izmene posmatranih osobina kristala i pokazuju, kakvi se sve procesi mogu događati kada su molekuli udruženi u kristal, a koji bi bili fizički i hemijski nemogući na pojedinačnim molekulama.

Jedan od najpriступačnijih metoda za stvaranje nestehiometrijskih odnosa u kristalima je njihova termička dekompozicija. Naime, ako kristal grejeno, onda će pojedini atomi, joni ili molekuli (motivi kristalne rešetke) početi intenzivnije da osciluju oko svojih ravnotežnih položaja kao kuglice oknačene o opruge, pa se može desiti da za određenu temperaturu energije oscilovanja prevaziđu vezivnu energiju. U takvim slučajevima kristalna rešetka se narušava i nastaju oštećenja.

Za ova ispitivanja izabrali smo nekoliko jedinjenja sa organskom komponentom, kod kojih se dekompozicija može obaviti na relativno nižim temperaturama. Ovakvi se procesi mogu odigravati u nekoliko etapa, na nekoliko različitih temperatura. Kristal može iz jednog stabilnog stohiometrijskog stanja, preko prelazne nestohiometrijske faze, doći ponovo u drugo stabilno stanje, pa zatim na isti način u treće itd. do konačne stabilne faze ili potpunog razaranja.

Cilj ovoga rada je bio da se za neka jedinjenja odredе temperaturni dijapazoni unutar kojih se kristal nalazi u nestohiometrijskom stanju, tj. da se precizno odredе područja za dalja ispitivanja.

Način rada sadrži u osnovi dve metode:

- a) Termička obrada uzorka
- b) Rentgenografsko praćenje promena u kristalnim strukturama

Ovakva su ispitivanja vršena i ranije, nekada sa ciljem da se ispituju čisto kristalo-grafski problemi, a nekada sa ciljem da se prouče promene određenih fizičkih osobina.

Naš izbor uzorka bio je takav da se uvek (sen Cu₃O₄ · 5H₂O) u kristalu nalazi jen nekog od elemenata gvožđeve triju (Fe; Co; Ni;) pošto dalja istraživanja treba da pokazu koje promene magnetnih osobina prate ove dekompozicione poremećaje.

Rad je podeljen u dve osnovne kategorije. Prva pod naslovom "Teorijska razmatranja" sadrži najosnovnija teorijska objašnjenja, potrebna za razumevanje eksperimentalnog rada, koji predstavlja drugu fazu rada. Eksperimentalni deo sadrži dve oblasti:

- a) Rezultati i diskusija termičkih merenja
- b) Rezultati i diskusija rentgenskih merenja

Na kraju rada dat je kratak, opšti zaključak.

Iscostavljen je detaljan opis aparature i uređaja korišćenih za merenja, jer smo radili sa standardnim aparaturama koje danas, obično upotrebljavamo.

Korišćena literatura navedena je po azbučnom redu, i taj redni broj nosi svaki upotrebljeni citat u tekstu.

II. TEORIJSKA RAZMATRANJA

II/1. Termičke osobine kristala

Jednostavan model, kojim bismo mogli objasniti termičke osobine kristala, sastoji se od trodimenzionalne ukrštenih spiralnih opruga, koje predstavljaju kvazi elastične sile, a na mestima ukrštanja se nalaze kuglice koje predstavljaju atome. Svaka od ovih kuglica je sposobna da osciluje sa tri stepena slobode oko svog ravnotežnog položaja, a energija tog oscilovanja predstavlja topotnu energiju molekula ili atoma u kristalu. Ovakav, krajnje uprošćen, model ne može zadovoljiti sve komplikovane procese koji se u nekom kristalu mogu dešavati, ali je ipak dovoljno dobar za elementarne razumovanje osnovnih pojava koje su vezane za termičke osobine kristala. Sva komplikovanost će se odmah pokazati, ako pogledamo da analiziramo neki kristal koji se sastoji od većeg broja različitih atoma i kod kojega su veze između pojedinih atoma različite. Ako još uzmem u obzir da atom nije presta kuglica već da ima jezgre i elektronski omotač sa svojim zakonitostima, problem može postati još zavrheniji.

Ne ulazeći u detalje možemo čak i u ovakvim slučajevima uprostiti sliku do one mere, koliko je to za naše eksperimente potrebno.

Pri svega, zanemarićeno komplikovane pojave deformacija i promena stanja koje se dešavaju na elektronskom omotaču pri termičkim oscilacijama. Jednostavno ćemo sve te osobine zajedno aproksimirati energijom vete, s tim da ćemo, kao posledicu ovakve šeme, imati različitu energiju veze za različite atome u različitim pravcima.

Zaključak koji iz ovoga proizilazi je sledeći: ako zagrevamo neki kristal, različiti atomi ili molekuli će oscilovati sa različitim amplitudama, a odnos njihovih energija prema energijama veze se razlikuje za svaku grupu istovrsnih atoma pomoću.

II/2. Termička dekompozicija kristala

Ako podišemo temperaturu tako definisanog kristala sve više i više, doći ćemo do momenta kada će termička Energija jedne vrste atoma biti jednak vesivnoj energiji. U tom slučaju veze između tih i susednih atoma će se pokidati.

Takvi atomi nisu više dio dotadašnje kristalne rešetke. Njihova dalja sudbina može biti višestruko određena: Oni mogu doći u dodir sa drugim atomima koji će ih vezati jače za sebe nego prethodni. Zatim, oni mogu napustiti kristal u obliku gasa, ili se mogu posebno udruživati stvarajući novu kristalnu strukturu. U ovakvinu slučajevima dotadašnja kristalna struktura će neko vreme postojati i dalje, dok broj ovih promena nije suviše velik. Međutim, jednog momenta preostale energije mogu preuređiti atome u neki pogodniji raspored i tada nastaje nova stabilna faza koja na nekoj višoj temperaturi može da doživi sudbinu prethodne⁽⁴⁾.

Treba napomenuti da je u pojedinim slučajevima nemoguće izvršiti preuređenje atoma, preostalih posle odlaška nekih i tada se kristalna struktura raspada.

Ako je broj različitih veza mali, ili su svi atoni iste vrste tada se telo topi i prelazi u tečno stanje.

Izabrali smo takve kristale, kod kojih je moguće postupnim povećanjem temperature postići dekomponiciju u nekoliko etapa. To znači da kod izabranih pālamih kristalnih struktura postoji različite vezivne energije za različite grupe atoma, te kada termička energija dostigne nivo vezivne energije nekih atoma, oni napuštaju kristalnu rešetku u obliku gasa.

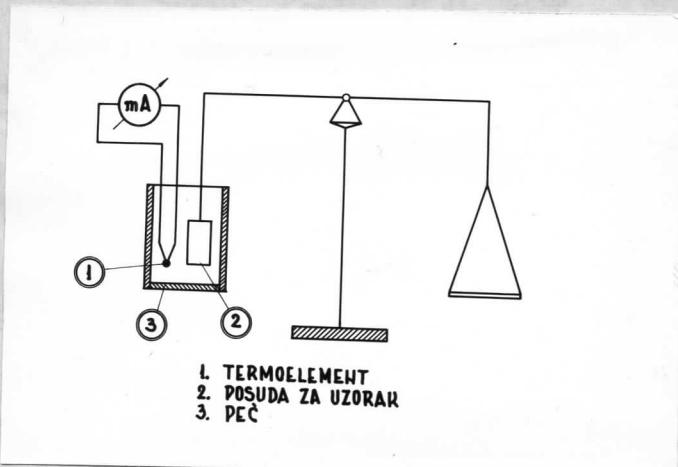
II/3. Termogravimetrijska (TG) merenja Diferencijalna termogravimetrijska (DTG) merenja

a) Osnovni principi (TG) merenja

U zagrevanoj supstanci mogu se odigrevati takvi hemijski ili fizički procesi, koji su vezani za promenu mase, a koji su opisani u tački II/2. Proučavanje takvih procesa je predmet termogravimetrije (TG). Postupnim povećanjem temperature i stalnim praćenjem promene mase uzorka, možemo pratiti tok laganih hemijskih i fizičkih procesa (termičko raspadanje, oksidacija, dehidratacija, itd.)

TG merenja možemo najjednostavnije izvesti postupnim zagrevanjem uzorka na određenoj temperaturi, zatim izvadivši uzorak iz peći, neriti pronene mase preciznom vagonom. Ovaj metod je korišćen u vreme početnog razvoja termičke analize (oko 1902 god.) i pošto ne zahteva naročite uređaje i ni smo ga koristili.

Princip ove metode sastoji se u tome da ispitivanu supstancu grejemo na sve višim i višim temperaturama, zagrevanje postepeno prekidamo, uzorak ohladimo i merimo vagon analitičke tačnosti. Dobijene rezultate unosimo u koordinatni sistem temperatura - masa. Spojivši tačke dobijene TG krivu. Da bi ispitivanje bilo znatno brže i preciznije, konstruisane su termo-vage. Principijelnu šemu takvog uređaja možemo prikazati na sledeći način (sl.II/3.a.1.)

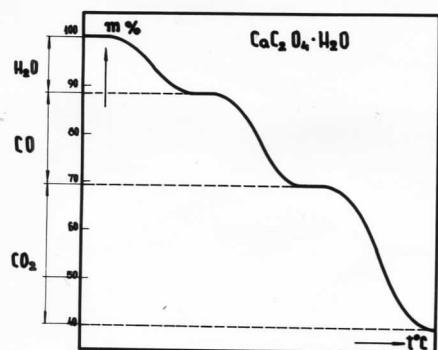


Na jedan krak obične vase dolazi pesuda sa ispitivanim uzorkom, koji ulazi u električnu peć, čiju temperaturu povisujemo ravnomernom brzinom. U peći je smješten termoelement vezan za merni instrument da bi se mogla odrediti temperatura u peći. Za jednakе temperature intervale ($5 - 10^{\circ}\text{C}$)

pročita se na vagi masa uzorka, zatim se dobijeni rezultati grafički prikažu. Najrazvijenija metoda ovakvog kontinualnog tipa je TG vaga sa automatskom registracijom. Promenu mase uzorka, tj. pomeranje kraka vase se registruje pomoću pisača, posredovanjem mehaničkih optičkih ili električnih sistema. Pisač istovremeno daje TG krivu. Prvu takvu vagu konstruisali su Nernst i Riesenfeld 1904 god. ali su rezultate nerenja prikazali samo tablično. Metodu su naučno primenili i dajje razvili u Japanu Honda i njegova škola. Zatim su na ovom polju uspešno radili Chevenard, Dubois, Gordon i Campbell. TG analiza može da daje odgovor na više teorijskih i praktičnih pitanja. Posmatrajući krivu raspadanja kalcijumoksalata kao vrlo očigledan primer. (sl.II/3.a.2.)

1. Sa krive raspadanja vidimo da je raspadanje postupno; horizontalni delovi krive (horizontali) odgovaraju stabilnim kristalnim stanjima, dok prelazi između horizontala odgovaraju procesu dekompozicije. U našem primeru imamo tri stepenice, što znači da imamo tri raspadanja na različitim nivoima.

2. Možemo pretpostaviti Šemu reakcije raspada i vršiti procentni račun gubitaka mase pri datom procesu. Ako se teorijski račun slaže sa pročitanom procentualnom razlikom mase na krivoj između pojedinih horizontala, s tim se povećava verovatnoća da se radi o pretpostavljenoj reakciji. Tek krive pokazuje u kom se temperturnom intervalu pojedine reakcije odigravaju, zatim na kojoj temperaturi pojedini međuprodukti imaju stabilno kristalno stanje. Ovakva ispitivanja razvila su TG analizu, a naročito njenu primenu u problemu na kojem se temperaturi mogu uspešno sušiti ili žariti analitički talići. U tom su cilju Duval i njegovi saradnici izvršili TG analizu blizu 1000 jedinjenja. Ali, znatnaj te metode je mnogo širi, jer se upotrebljava kao opšta analitička metoda.



sl.II/3.a.2.

b) DTG merenja

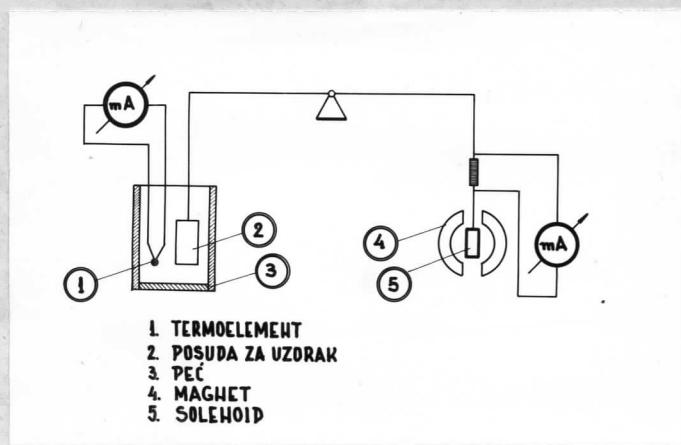
Proces raspašanja nije uvek tako izrazit kao kod kalcijumoksalata. Često se pojedini procesi delimično preklapaju, ili jedan neposredno prati drugi, ili su reakcije pak sa malom promenom mase.

Tada nailazimo na poteškoće u kvalitativnoj interpretaciji TG krive. Dopunska metoda u termičkoj analizi koja određuje brzinu promene neke reakcije je derivativna ili diferencijalna termogravimetrijska analiza. (DTG)

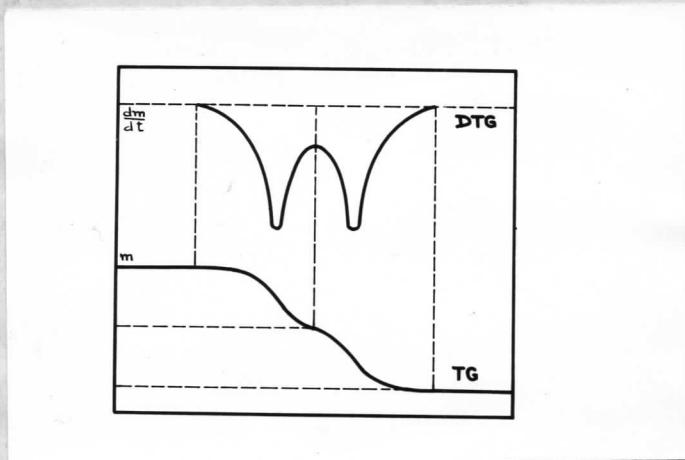
Grafičku derivaciju neke TG krive možemo izvršiti, ako za jednake temperaturne intervale nademo promene mase $\frac{dm}{dt}$. Dobijene rezultate prikazaćemo u koordinatnom sistemu temperatura- $\frac{dm}{dt}$. Grafičku derivaciju sa jedne strane je teško izvesti, a sa druge strane tačnost se podećava, ako se vrši instrumentalna derivacija TG krive. Napr. pomoću elektromagnetske indukcije. Pomoću uredaja čiju principijelnu řemu vidimo na sl.II/3.b.1. pored TG krive možemo dobiti i DTG krivu.

U solenoidu se indukuje elektromotorna sila čiji je intenzitet srazmeran brzini pomeranja kraka vase, tj. brzini promene mase. Pošto je brzina promene mase srazmerna temperaturi $\frac{dm}{dt} \sim f(T)$; ako temperaturu ravnomerno povisujemo brzina promene mase je proporcionalna derivatu TG krive

$\frac{dm}{dT} \sim f(T)$. Takav uređaj nismo imali, te smo vršili grafičku derivaciju, da bismo dobili dopunske podatke uz TG krive.



Informacije koje se dobijaju iz DTG krive su sledeće: 1) Naksimuni određuju na kojoj je temperaturi brzina odgovarajućih procesa najveća. 2) Ako se pojedine reakcije delimično poklapaju teško je iz TG krive ustanoviti kolika promena mase odgovara jednoj, a kolika drugoj reakciji. DTG kriva završetak jedne i početak druge reakcije označava minimumom. Projektovanjem tih minimuma na TG krivu možemo naći veličine promena mase koje prizadaju pojedinim reakcijama. (sl.III/3.b.2.)



III/4. Osnovni principi praćenja promena kristalnog stanja

Kod poznatih kristalnih struktura promene kristalnog stanja možemo pratiti merenjem svih ovih fizičkih osobina, na koje promene kristalnih stanja najviše utiču. Napr. sa promenom kristalne strukture neke supstance menja se električni otpor tog materijala. Zatim se menjaju njena optička svojstva.

Tako, merenjem električnog otpora kristala, zatim, merenjem indeksa prelamanja, transparencije ili boje možemo ustanoviti promene u kristalnoj strukturi. Promenom kristalnog stanja se menjaju i magnetne osobine materijala, tako da mereњem magnetnog susceptibiliteta i permeabiliteta možemo dobiti informacije o promenama. Isti cilj možemo postići i merenjem termičke provodnosti krstala. Sve ove fizičke osobine su funkcije elektronskog stanja u kristalu, a ne direktnog rasporeda atoma. Poredak atoma najbolje odražavaju difrakcijske metode koje se primenjuju i za poznate i na nepoznate strukture. Razvijena je metoda neutronske difrakcije, elektronske difrakcije i difrakcije X - zraka. Ovu sreću poslednju i mi koristili za praćenje promena kristalnog stanja usled termičke dekompozicije.

II/5. Rentgenska difraktonometrijska merenja

a) Osnovni principi difrakcije X - zraka

U kristalnoj rešetki motivi (atomi, joni ili molekuli) se ponavljaju na određen zakonit način u tri dimenzije. Najmanja zapremina kristala koja sadrži sve one elemente koji se ponavljaju u prostoru naziva se elementarna čelijska. Ivice elementarne čelije predstavljaju njene parametre.

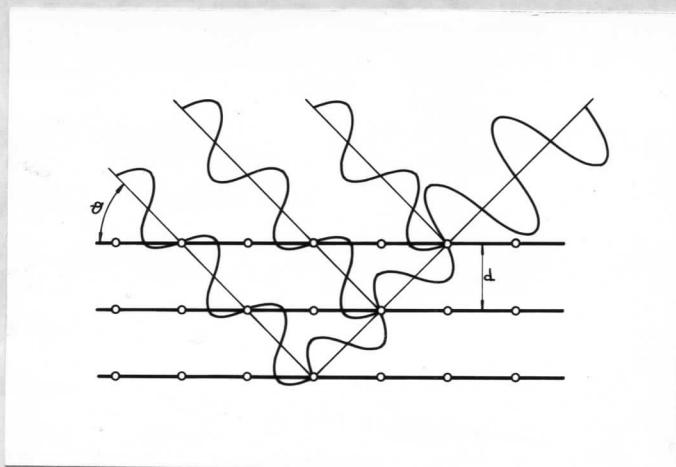
Međusobno rastojanje motiva u kristalnoj rešetki kao i njeni parametri su reda veličine 1 \AA , zbog toga ovakav prostor možemo ispitivati samo zraćenjem čija je talasna duljina istog reda veličine. Zahvaljujući otkriću Max von Laue-a, 1913 god. pokazalo se da su za ovu svrhu najpogodniji X - zraci. On je prvi došao na pomoć da ako je talasna duljina istog reda veličine kao rastojanje između atoma mora da se pojavi difrakcija zraćenja, kao difrakcija vidljive svetlosti na optičkoj rešetki, što je eksperimentalno i potvrđeno.

Ubrzo posle njega na tom su polju radili otac i sin W.H.Bragg i W.L.Bragg i njihova je saslužila da su dosta komplikovane zakone difrakcije sveli na dobro poznate zakone refleksije. W.L.Brag je razvio teoriju i tehniku ispitivanja kristalne strukture X-zracima, a posle njega i mnogi drugi do danasnje stanje.

Svaku kristalnu rešetku možemo posmatrati kao niz paralelnih ravni, koje prolaze kroz određene grupe atoma. Pošto atome možemo povezati na različite načine, tako možemo

dobiti i različite nizove, porodice paralelnih kristalnih ravnih. Rastojanje među tim ravnima je konstantno i obeleženo ga sa d .

Pretpostavimo da na kristal pada usan snop monokromatskog X -zračenja, talasne dužine λ pod ugлом θ prema mrežnoj ravni. Prema onome što je ranije ređeno da se difrakcija može svesti na običnu refleksiju, upadni će zraci biti reflektovani od pojedinih ravnih $1; 2; 3; \text{ itd.}$ Prema zakonima interferencije oni se pojačavaju (kažemo da je difrakcija pozitivna) ako su reflektovani zraci od pojedinih ravnih u fazi.

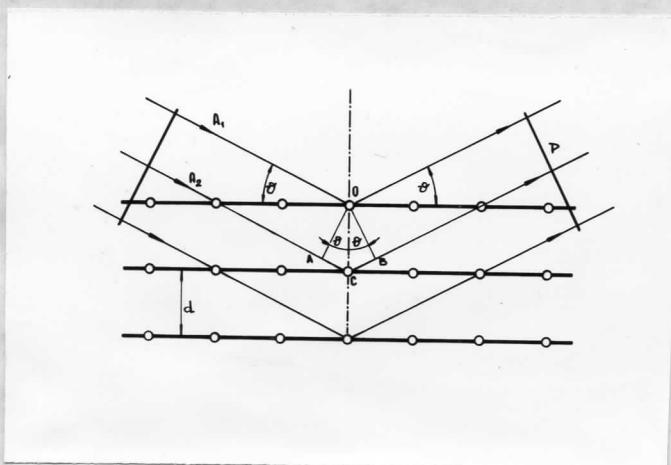


sl.II/5.a.1.

Uslov da talasi budu u fazi je veoma strog i zavisi od:

1. Talasne dužine X -zraka $- \lambda$
2. Interretikularnog rastojanja $- d$
3. Ugla $- \theta$

Uzećeno da je zračenje talasne dužine $- \lambda$, a za familiju ravnih interretikularnog rastojanja $- d$ i za neki ugao $- \theta$ uslov za pozitivnu difrakciju ispunjen. Tada, da bismo dobili Bragg-ov kriterijum za refleksiju možemo spomenute veličine povezati na sledeći način (sl.II/5.a.2.)



sl.II/5.a.2.

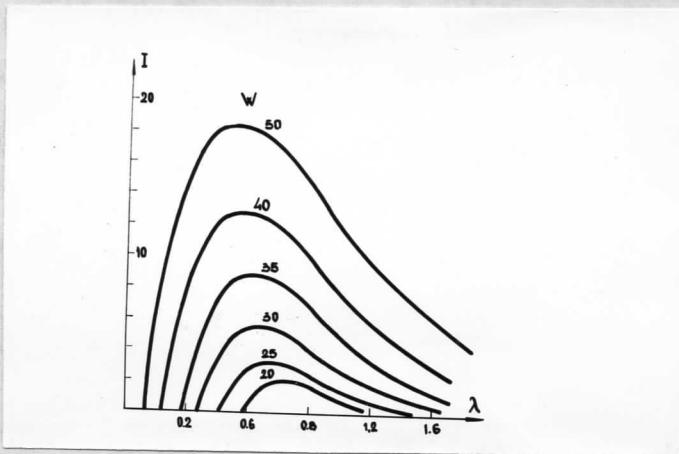
Poznatomjmo odbijene talase na mestu "p", raslika puta sa zrake A_1 i A_2 za prve dve mrežne ravni je $\delta = AB + AC$; dalje $\Delta AOB = \Delta BOC = \Theta$. Pomoću elementarne geometrije možemo dokazati da su trouglovi AOB i BOC podudarni, pa sledi $BC = AB$; Biće: $\delta = 2AB = 2d \sin \Theta$. Uslov za pojačanje je da raslika puta rasejanih talasa od sukscesivnih ravni mora biti celebrojni umnožak talasne dužine. Konačno Bragg-ov uslov za refleksiju glasi: $n\lambda = 2d \sin \Theta$; gde je n - cee broj. Napr. za $n=2$ dobijamo refleksiju drugog reda, koja se smatra da potiče od ravni interretukularnog rastojanja $d/2$. Treba napomenuti da se sve sredine prema X-zracima ponašaju tako kao da im je indeks prtljanja $n = 1$.

b) Postanak i osnovne osobine X - zraka

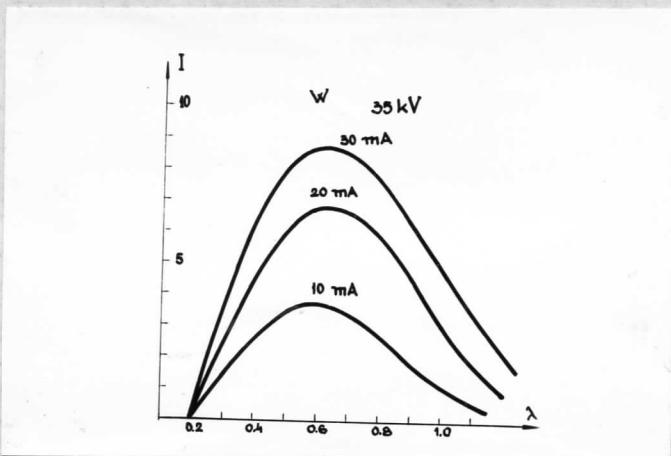
Generatori X - zraka su savremeni aparati, koji se u principu sastoje od visokonaponskog transformatora i Röcevi. Katoda cevi je usijana volfranova nit, koja služi kao izvor elektrona. Pod dejstvom visokog napona među elektrodama, termički elektroni velike energije udaraju u antikatodu na kojoj nastaje X - zračenje. Veći deo kinetičke energije elektrona pretvara se prilikom kočenja u toplotu, zbog toga je potrebno hladiti antikatodu vodom. Materijal anode treba da ima dobru topljetnu prevednost i zbog toga se pravi od bakra. Pošto svaki metal daje karakteristično X - zračenje određene talasne dužine, biramo prema potrebi cev sa anodom čija je bakarna osnova prevučena Cr; Fe; Co; Ni; Mo; Ag; itd. Anoda je male površine i nastali X - zraci se fokusiraju da bi dobili što uži snop zračenja, za razliku od medicinskih Rö"aparata, kod kojih je antikatoda velika i konveksna, da bi se zračenje rasipale na što veću površinu.

Nastalo X - zračenje u opštem slučaju ima dve komponente kao rezultat dva procesa. Prva je rezultat kočenja elektrona na atomima materijala antikatode i odigrava se po zakonima elektrodinamike. Nastalo zračenje obrazuje neprekidan spektar, čiju krivu intenziteta u zavisnosti od napona cevi je kao parametra vidimo na sl.II/5.b.1. Karakter krive zavisi od materijala antikatode (sl.II/5.b.3.)

Minimalna talasna dužina kontinualnog zračenja zavisi od napona cevi i određena je obrascem:

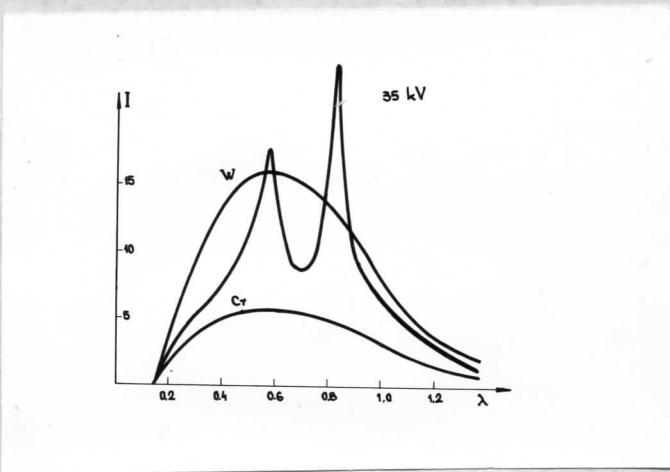


sl.II/5.b.1.



sl.II/5.b.2.

$eU = h \frac{c}{\lambda_{\min}}$; odavde je $\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$; pošto su h, c, e , konstante, λ_{\min} zavisi jedino od U . To dokazuje i sl.II/5.b.2.



sl.II/5.b.3.

gde je parametar jačina struje kroz cev. Od juče nje zavisi jedino intenzitet zraćenja. Povećanje struje ne povlači sa sobom

ne povlači za sebe ni pomeranje maksimuma intenziteta niti promenu najmanje moguće talasne dužine.

Sasvim je drugi mehanizam nastajanja takozvanog karakterističnog spektra, koji je posledica ekscitacije atomskih antikatode od strane elektrona. Ti atomi vraćajući se u osnovno energetsko stanje emituju kvant K - zraka, energije $h\nu$, i образuju linijski spektar materijala antikatode koji ima sledeće osobine:

1. Karakteristični spektar se sastoji od nekoliko serija koje se razlikuju u talasnoj dužini K, L, M, N ; Najznačajnije za rentgensko ispitivanje je K-serija pošto su linije te serije najvećeg intenziteta. Linija K_{α} koja se sastoji od dubleta K_{α_1} i K_{α_2} ima najveći intenzitet i upotrebljava se za RÜ ispitivanja. K_{β} linija ima manju talasnu dužinu i intenzitet i pojavljuje se zajedno sa K_{α} zračenjem.

Za talasnu dužinu K_{α} zračenja Bragg-ov ulov glasi: $\lambda_{\alpha} = 2d \sin \theta_{\alpha}$; a za K_{β} zračenje: $\lambda_{\beta} = 2d \sin \theta_{\beta}$. Vidi se da za istu familiju ravni interretikularnog rastojanja -d dobijemo na dijagramu dve linije, za ugao θ_{α} i za ugao θ_{β} , koje bliske, od kojih K_{β} refleks leži bliže inicijalnom zraku, ako se povećava ugao θ , povećava se i rastojanje na dijagramu među linijama K_{α} i K_{β} , čak može da dođe do razdvajanja dubleta $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$ za velike uglove θ . Da bismo mogli tačno odrediti -d, K_{β} se eliminiše filtrima, zatim se izračuna srednja vrednost talasne dužine K_{α_1} i K_{α_2} , prema obrazcu:

$$\bar{\lambda}_{K_{\alpha}} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha_1}} + \lambda_{K_{\alpha_2}}}{3} \quad \text{pošto je } K_{\alpha_1} \text{ dvaput intenzivnija od } K_{\alpha_2} \quad (4)$$

Tada je dobije tzv. ponderisana srednja vrednost K_{α} zračenja.

Koristili smo bakarnu i kobaltnu antikatodu; za njih imamo sledeće podatke^(8,9)

$$\text{Cu } K_{\alpha_1} = 1,5405 \text{ Å} \quad \text{Co } K_{\alpha_1} = 1,73892 \text{ Å}$$

$$\text{Cu } K_{\alpha_2} = 1,54433 \text{ Å} \quad \text{Co } K_{\alpha_2} = 1,79278 \text{ Å}$$

$$\text{Cu } K_{\alpha} \text{ pond.} = 1,5418 \text{ Å} \quad \text{Co } K_{\alpha} \text{ pond.} = 1,7902 \text{ Å}$$

$$\text{Cu } K_{\beta} = 1,39217 \text{ Å} \quad \text{Co } K_{\beta} = 1,62075 \text{ Å}$$

2. Karakteristično zračenje nastaje kada energija elektrona dostigne određenu vrednost u zavisnosti od materijala antikatode. To znači da pri nekom naponu U , koji se zove ekscitacioni napon, pojavlje se osin kontinualnog i linijski

spektar X - zraka, a ovaj napon U_0 je određen obrazcent:

$$eU_0 = h \frac{c}{\lambda} ; \text{ gde je } \lambda \text{ talasna dužina emitovane linije.}$$

Kada je napon U_0 dovoljan da pobudi liniju sa najmanjom talasnom dužinom u nekoj seriji, tada će se istovremeno pojaviti sve linije te serije.

TABLICA 1.

ELEMENAT	Z	U_0 (kV)
Titan	22	4,964
Hrom	24	5,989
Mangan	25	6,537
Gvožđe	26	7,111
Kobalt	27	7,709
Nikl	28	8,331
Bakar	29	8,981
Cink	30	9,661
Molibden	42	20,000
Rodijum	45	23,830
Paladijum	46	24,350
Srebro	47	25,520
Volfram	74	69,500
Platina	78	78,390
Zlato	79	80,800

Može se dokazati da odnos između maksimalnog intenziteta kontinualnog zračenja i maksimuma intenziteta karakterističnog zračenja ima optimalnu vrednost, ako je radni napon cevi približno 4 puta veći od ekscitacionog napona.⁽⁹⁾

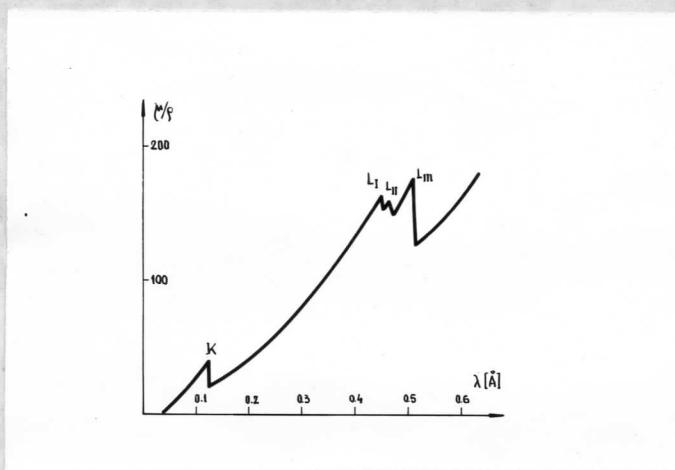
Na osnovu gornje tablice⁽⁸⁾ gde su date vrednosti ekscitacionih napona za različite antikatode. Možemo zaključiti da je optimalni napon za bakarnu antikatodu oko 35 kV; a za kobaltnu radni napon iznosi oko 30 kV. Iz istih razloga optimalni režim rada za bakarnu cev $U = 35$ kV; $I = 25$ mA; a za kobaltnu $U = 27,5$ kV; $I = 17$ mA; te ćemo pod ovim režimom i koristiti cevi. Talasna dužina karakterističnih X-zraka zavisi samo od materijala antikatode, a ne zavisi od napona i struje kroz cev. Režim rada X-ray cevi možemo prema potrebi menjati, ako želimo kraću eksponažu.

c) Filtriranje zračenja

Prilikom obrade snimaka kristalnog praha linije koje potiču od $K\beta$ zračenja predstavljaju smetnje, i kao što je već ranije spomenuto pribegava se filtriranju zračenja. Filtri su tanke folije neke pogodne supstance, koje zatvaraju otvore u očevi. Nastalo zračenje prolazi kroz folije pre nego što stigne do kristala. Dejstvo filtera se sastoji u tome, što X - zraci u interakciji sa materijom gube svoj intenzitet na određen način. Cilj je da se znatno smanji intenzitet kontinualnog zračenja, tako da $K\beta$ zračenje skoro potpuno, a $K\alpha$ da ostane po mogućству nepromenjeno. Poznat nam je zakon apsorpcije X - zraka koji možemo napisati u obliku:

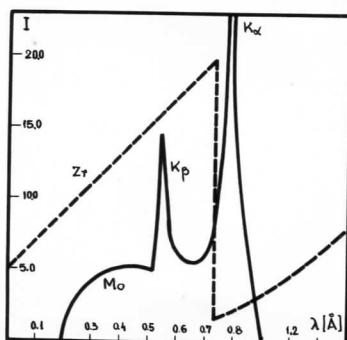
$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

gde eksponent ima oblik: $\frac{\mu}{\rho} \propto x$; $\frac{\mu}{\rho}$ - je maseni koeficijent apsorpcije, koji zavisi od talasne dužine upadnog zračenja; ρ - je grijistina materije; I_0 - Intenzitet upadnog zraka; I - je intenzitet zračenja posle prolaska kroz debljinu - x . Kod filtera se koristi osobina masenog koeficijenta apsorpcije da se menja sa talasnom dužinom upadnog zračenja. (za platinu je dato na dijagramu sl.II/5.c.1.)



sl.II/5.c.1

Skokovi nastaju ako energija X - zraka dostigne eksicitacionu energiju $K; L; M; N$; itd. elektronskog sloja apsorpcionog materijala. Ti nam skokovi omogućuju filtriranje $K\beta$ zračenja bez znatne promene $K\alpha$. Treba upadni snop X - zraka puštati kroz tanku foliju materijala čija $K\alpha$ stepenica leži između $K\alpha$ i $K\beta$ linije karakterističnog spektra antikatode (sl.II/5.c.2.)



sl.III/5.e.2.

Iz tih razloga koristimo hemijski element, čiji je redni broj za jedan ili za dva manji od rednog broja elemenata antikatode, za filtriranje. Pregled dejstva filtera dat je u tablici 2. (8,10)

TABLICA 2.

TARGET	TALASNA DUŽINA			FILTRAR					
	Mat.	R.Br.	$K\alpha_1$ (Å)	$K\alpha_2$ (Å)	$K\beta$ (Å)	Mat.	R.Br.	Deblj. mm	Gub. $K\alpha\%$
Cr	24	2,285	2,289	2,081		V	23	0,011	37
Fe	26	1,932	1,936	1,753		Cr	24	0,011	38
Co	27	1,785	1,789	1,617		Fe	26	0,012	39
Ni	28	1,654	1,658	1,497		Co	27	0,013	42
Cu	29	1,537	1,541	1,389		Ni	28	0,015	45
Mo	42	0,708	0,712	0,631		Zr	40	0,081	57

Smanjivši debljinu folije manji je gubitak na $K\alpha$, međutim, redukovanje intenziteta $K\beta$ isto je umanjeno. Dejstvo Ni filtra na bakarno zračenje u zavisnosti od debljine kao primer prikazano je u tablici 3. (8)

TABLICA 3.

Ni filter debljina mm.	Efekat na Cu $K\alpha$		Efekat na Cu $K\beta$	
	Rel.int.%	gubitak %	relint.%	gubitak %
bez filtra	100	—	21,4	—
0,008	75,5	24,5	4,1	95,9
0,013	66,0	34,0	1,9	98,1
0,018	55,0	45,0	0,6	99,4
0,025	41,4	59,6	0,1	99,9

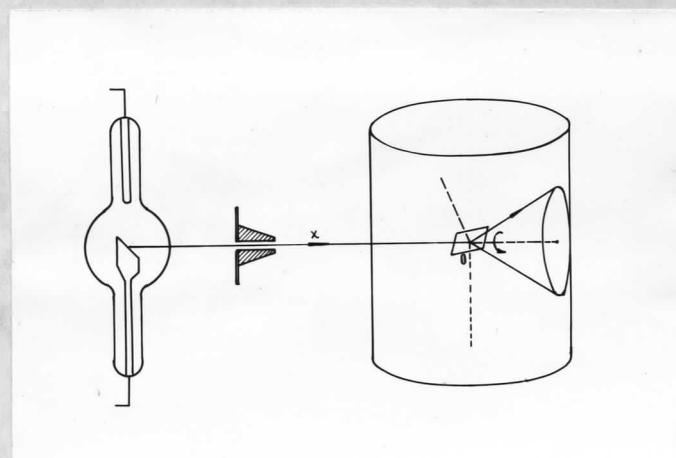
d) Metoda kristalnog praha

Rentgenska merenja možemo izvesti na monokristalu i na kristalnom prahu. Pošto snimci monokristala odražavaju samo detalje, ovaj se metod primenjuje za određivanje nepoznate strukture i za praćenje promena parametara kristalne rešetke. Opštu sliku kristalnog stanja dobijamo pomoću snimaka kristalnog praha, zatim globalne promene u kristalnom stanju je najpodesnije pratiti pomoću ove metode.

Osnovni princip rentgenskih merenja na monokristalima sastoji se u tome, da se kristal za vreme snimanja lagano okreće oko jedne od glavnih kristalografskih osa konstantnom ugaoom brzinom. Kristalne ravni sucesivno dolaze u povoljan selektivni ugao u odnosu na upadni monohromatski X - zrak, te dobijemo tačke na postavljenom kružnom filmu raspoređene po horizontalnim linijama.

Naš cilj je bio da ispitujemo oštećenja kristalnih struktura, kao i nastajanje jedne & obrazovanje druge strukture, dakle posmatranje kristala kao celine. Zato smo koristili metodu kristalnog praha koju su prvi primenili Debye i Scherrer, i po kojima je metoda dobila ime. Iz tih razloga iznačemo osnovne principe i tehniku merenja ove metode.

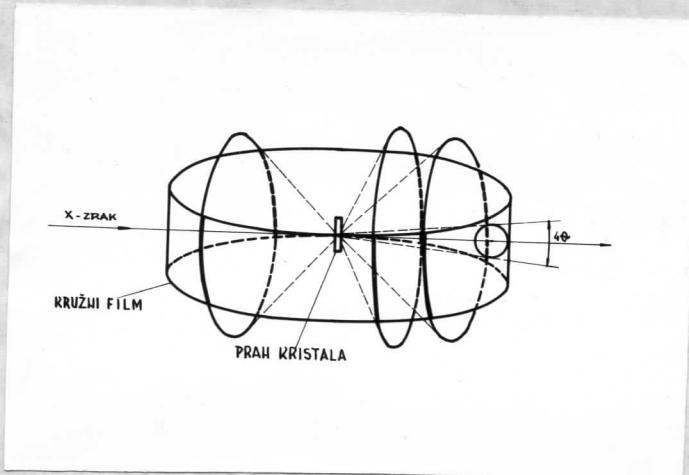
Prah kristala se sastoji od ogromnog broja haotično orijentisanih kristalića, koji kod ove metode moraju biti reda veličine jednog mikrona. Međutim, ako su kristali manjih dimensija od 1 μ, difrakcija na njima nije dovoljno intenzivna. Gornja granica iznosi nekoliko desetina mikrona, a ako su kristalići veći davaće pojedinačnu difrakcionu sliku kao kod monokristala. Ova je veličina dozvoljena, pošto se userek okreće pomoću malog elektromotora i tige izbegava loše formiranje linija, koje može da potiče od nejednakog debljine preporučata praha ili nedozvoljene veličine kristalića.



sl.III/5.d.1.

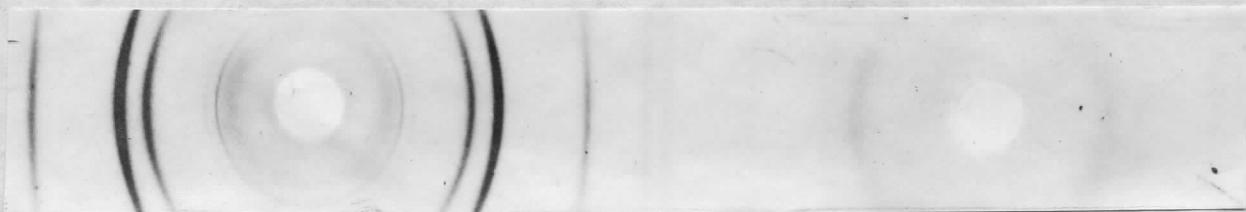
Da bismo objasnili obrazovanje difrakcione slike kristalnog praha, posmatrajmo refleksiju svetlosti od nekog malog ogledala (sl.II/5.d.1.) Obrtanjem ogledalca oko upadnog snopa kao ose, reflektovani zraci obrazovaće krug na postavljenom zaklonu. X - zraci se reflektuju na isti način od kristalnih ravni, ali samo za ugao određen Bragg-ovim uslovom. Poštu su kristalići u kristalnom prahu orijentisani u svim pravcima, njihove ravni odgovaraju rotaciji ogledala.

Ako na takav kristalni prah padne monohromatsko zračenje, ono će za određenu familiju ravni, koja ima interretikularno rastojanje - d; ispunjavajući Bragg-ov uslov refleksije, obrazovati oko inicijalnog X - zraka konus otvora 4θ . (sl.II/5.d.2.)



sl.II/5.d.2.

Za neku drugu porodicu ravni -d obrazovaće se drugi konus manjeg ili većeg otvora $4\theta_1$. Za snimanje se upotrebljava kružni film, te RS dijagrami praha su ustvari preseci konusa sa valjkom. Na snimku imamo koncentrične krugove oko inicijalnog zraka. Kako se ugao θ povećava linije na snimku se degenerišu u delove kruga, te za ugao $4\theta = 180^\circ$ računajući od upadnog zraka dobijeno pravu liniju. (sl.II/5.d.3.)



sl.II/5.d.3.

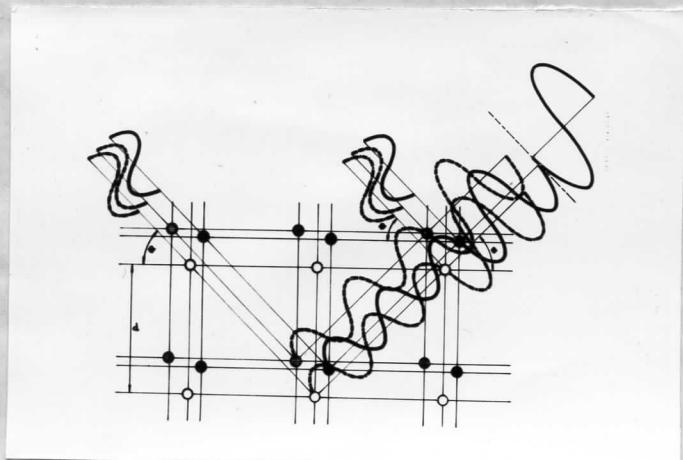
II/6. Značenje položaja i intenziteta linija na Debye - Scherer-ovim dijagramima

Za datu talasnu dužinu karakterističnog $\beta\beta$ zračenja položaj linijskih struktura na Debye - Scherrer-ovim snimcima je određen interretikularnim rastojanjem - d . Za svaku familiju ravni na snimku praha imaju po jednu liniju. Ako imamo dve ili više porodica ravni sa bliskim interretikularnim rastojanjem, linije koje potiču od njih ne možemo razdvojiti ni visuelno ni mikrofotometrom. Snimajte smo vršili da D.Sch. kamerom dijagnostra 57,54 mm.⁽¹²⁾ To znači da obim kamere kao i dužina filma za snimanje iznosi 180 mm. Pošto poluprečnik otvora svakog obrazovanog konusa iznosi 2 cm.(sl.II/5.d.3.), svaki mm. na filmu odgovara jednom stepenu Bragg-ovog ugla.⁽¹²⁾ Prema tome, rastojanje svake linije od centra otvora na filmu izraženo u mm. daje automatski Bragg-ov ugao Θ za tu refleksiju.

Iz Bragg-ovog zakona sledi da se za dve familije ravni u dva različita kristala dobija isti refleks pod istim uglom ako je $-d$ isto. Individualnost svake kristalne strukture može biti obeležena jedino intenzitetom refleksa. Intenzitet refleksa zavisi:

1. Od vrste atoma. X - zraci difraktuju na elektronomu, tako je sposobnost rasejanja X - zraka za jedan atom, funkcija broja elektrona u atonskom omotaču, tj. funkcija rednog broja = Z .

2. Intenzitet refleksa, sa druge strane je određen geometrijom rešetke. Zakoni difrakcije se primenjuju na motiv u kristalu, a motiv se najčešće sastoji iz više atoma ili jona. Zato je osnovna rešetka sačinjena od više podrešetki koji povezuju atome iste vrste. Ove su podrešetke identične samo su poserene onoliko koliko iznose rastojanja među atonima u motivu. Za svaku od njih važi Bragg-ov zakon. Difraktovani talasi od atoma jednog motiva raslikovaće se u fazi (sl.II/6.1.)



tako da je refleksija od celeg motiva suma tih pojedinsčnih refleksija.

Za neke atome u rešetki dovedena termička energija je dovoljna da savlada vezivnu energiju tog atoma u rešetki, pa će je, zbog toga, ovakav atom ili grupa napustiti. Intensitet pojedinih linija se menja sa snimcima. Ako je u samom motivu interferencija bila negativna, posle ispadanja nekog atoma intensitet refleksa se povećava. Ako je prethodno, interferencija bila pozitivna, gubljenjem nekih atoma iz rešetke intensitet tog refleksa se smanjuje.

Sve dok se na snimku menja samo intensitet linijsa, dekomponovane supstance, a ne i položaj tih linijsa, imamo stru, mada oštećenu kristalnu strukturu. Prilikom formiranja nove strukture raspored linijsa se menja, što je posledica prouđenih parametara kristalne rešetke, a time i prouđenih interretikularnih rastojanja - d.

III. EKSPERIMENTALNI RAD

III/1. Aparature i uredaji

Aparature i uredaje kao i sam eksperimentalni rad možemo podeliti na dva dela:

1. Aparature i uredaji na kojima su vršena termogravimetrijska merenja

2. Aparature i uredaji za rentgenska merenja

1.a. Termičku obradu uzorka vršili smo pomoću laboratorijski adaptirane peći snage 200 W. a merenje i regulaciju temperature pomoću mosta sa automatskom pozicionom regulacijom i pisačem ruske proizvodnje tipa McPl - 02 (sl.III/3.a.6.)

b. Promene mase uzorka su praćene na semimikrovagi Mettler (Zürich) tipa B₆; tačnosti $\pm 0,02$ mg.

2.a. Snimanja difrakcionih dijagrama su vršena na Rö aparat Philips; tipa PW 1008. Sa jedne strane da bismo izbegli fluorescenciju, s druge strane da bi linije bile razmaknutije na snimcima, korišćena je Rö cev tipa 25626/62; sa kobaltnom antikatodom. Režim rada cevi: Napon cevi 27,5 kV; Anodna struja 17 mA. (sl.III/1.1.) Korišćena je Debye - Scherrer - ova kamera, Philips; tipa PW 1026; dijametra 57,54 mm sa manjim kolimatorom, otvora 0,5 mm.

b) Obradu Debye - Scherrer - ovih snimaka smo vršili na mikrofotometru Zeiss (Schnellfotometer Carl Zeiss Jena) tipa G III. sa kompenzacijom pisačem GIBI (Standard-Compensation-Schreiber). Za rentgen-dijagram se koristi optika shromat ZX. (sl.III/1.2.)

III/2. Uzoreci i materijal

Ispitivali smo termičku dekompoziciju i promene kristalnih stanja sledećih jedinjenja:

1. Bakar-sulfat; pentahidrat - CuSO₄·5H₂O - proizvodnje "Kemika" Jugoslavija; čistoća p.a.

2. Nikal-oksalat; dihidrat - NiC₂O₄·2H₂O - proizvodnje B.D.H. London; čistoća p.a.

3. Kobalt-acetat; tetrahidrat - Co(CH₃COO)₂·4H₂O - proizvodnje Riedel-de Haën, Hannover; čistoća p.a.

4. Fericitrat-pentahidrat; FeC₆H₅O₇·5H₂O - proizvodnje "Sojuzdimerexport" Moscow; USSR; p.a.

Za snimanje je korišćen Rö film Supervidex-d, zatim Rö razvijač i fiksir.



sl. III/1.1.

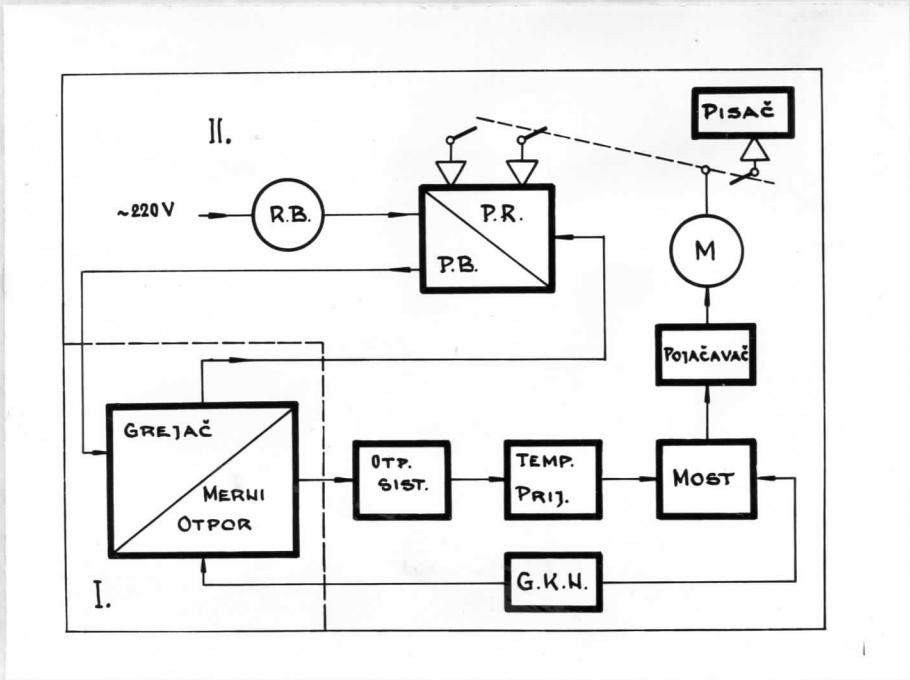


sl. III/1.2.

III/3. Termička dekompozicija

a) Šema i princip rada uređaja

Naša termogravimetrijska merenja su vršena postupnim metodom, kao što je opisano u II/3.b. Uzorak je zagrevan do određenog temperature u termostatiranoj peći, pa mu je zatim merena masa. Korišćeni uređaj za termostatiranje biće opširnije rasrađen, jer je njegova konstrukcija bila deo zadatka diplomskog rada, dok čemo ostale upotrebljene aparature samo spomenuti. Blok-šemu uređaja vidimo na sl.III/3.a.1.



sl.III/3.a.1.

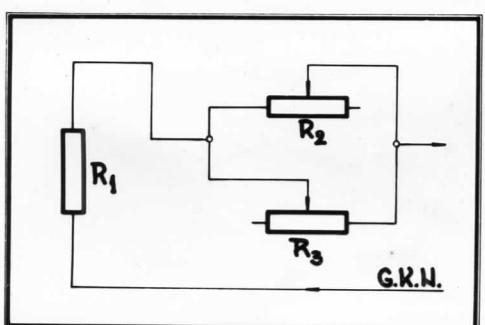
Celu šemu možemo podeliti u dva bloka.

Blok I. - Peć sa mernim otporom i potenciometarskim sistemom.

Blok II. - Sistem za beleženje i regulisanje temperature.

Peć za zagrevanje usoraka izvedena je iz Leyboldove peći za niže temperature (do 400°C) sa isolacijom od šamota; i staklene vune ; snage 200 W. U kružni otvor peći ubaćena je baštarna cev kao homogenizator temperature. Preko ove cеви na liskunskoj isolaciji namotan je merni otpor od volfranove žice $\phi = 0,1 \text{ mm}$. ukupnog otpora $R = 33 \Omega$ na 20°C ; i terminičkog koeficijenta otpora $\alpha = 0,0034 \text{ grad}^{-1}$.

Pošto maksimalna vrednost mernog otpora koja se priključuje na merni i regulatorski blok iznosi 46Ω (mala skala instrumenta,), otpor volfranove žice R_1 morali smo dopuniti sa otpornim blokom R_2 i R_3 (sl.III/3.a.2.)



sl.III/3.a.2.

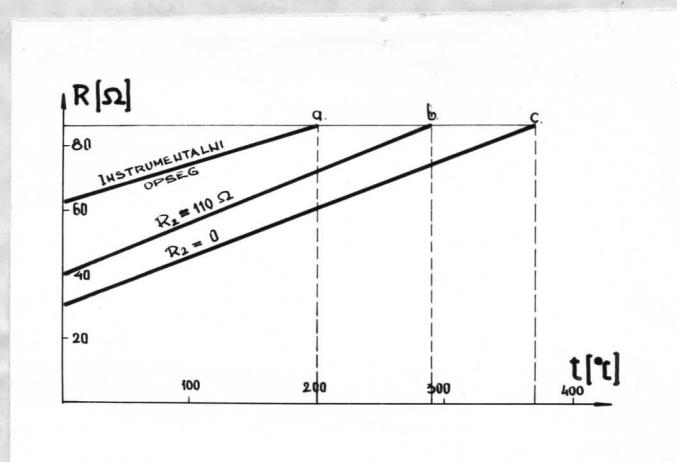
njenim slučaju, menjati početni otpor u jednačini (R_0)

Serijski vezan otpor R_2 je realizovan omaksim otpornom dekadom, sa kojom je paralelno vezan otpor R_3 da bismo imali veće mogućnosti sa promenu ukupnog otpora. Time smo sistemom otpornika R_2 i R_3 mogli nadopunjavati vrednost otpora R_1 (merni otpor) do željene vrednosti i u krajnjem

$R_t = R_0 (1 + \alpha t)$; a time automatski opseg rada mernog sistema.

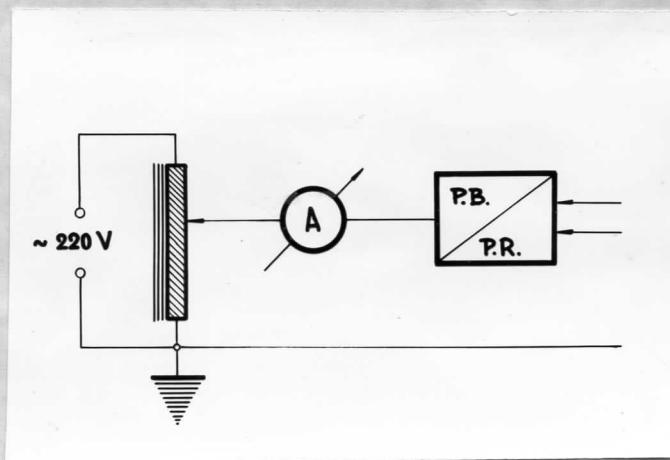
Najime, instrument je kalibriran za platinsku žicu početnog otpora 46Ω , termičkog koeficijenta otpora koji je $= 0,0038 \text{ grad}^{-1}$; tako da na 200°C ima otpor $81,43\Omega$, što predstavlja kraj skale. Nama su bile potrebne više temperature (do 400°C), to smo postigli snižavanjem početnog otpora mjerne žice, a s druge strane smo useli volfranovu žicu, čiji je termički koeficijent otpora $\alpha = 0,0034 \text{ grad}^{-1}$, tako smo smo izbegli znatnije smanjenje osjetljivosti uređaja.

Radili smo na dva opsega. Za niže smo temperature nadopunili merni otpor do 46Ω , tako da paralelna vesa otpora R_2 i R_3 iznosi 13Ω (kriva b. sl.III/3.a.3.). Za više temperature nismo koristili nikakav dopunski otpor (kriva c.)



sl.III/3.a.3.

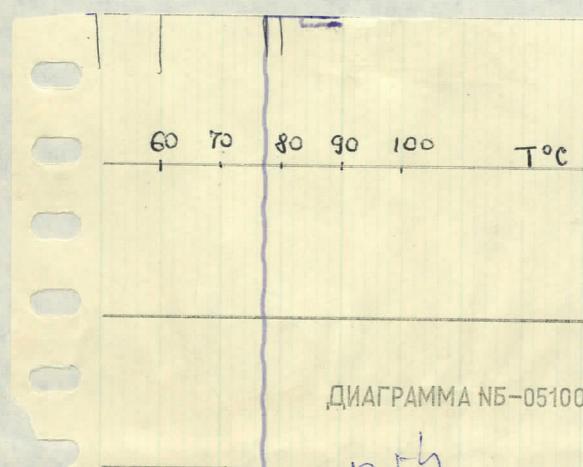
Blok II je realizovan pomoću automatskog posta sa pisačem McPl-02; koji sadrži sve elemente navedene u blok šemi. Da bi se postiglo što bolje termostatiranje na ulazu u prekidački blok (PB sl.III/3.a.1.) postavljen je ručni regulacioni blok, koji se sastoji od ampernetra i varijabilnog transformatora (sl.III/3.a.4.)



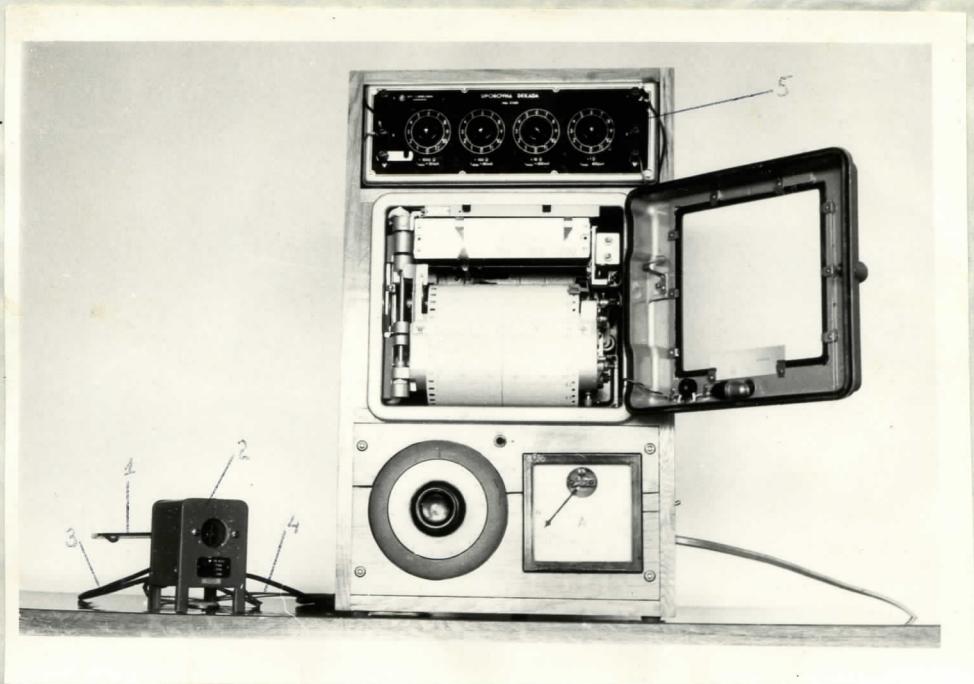
sl.III/3.a.4.

Termostatiranje koje smo postigli iznosi $\approx \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ u opsegu od $20 - 370^{\circ}\text{C}$; Jedan primerak krive termostatiranja dat je na sl.III/3.a.5.

Spoljašnji izgled aparature prikazan je na sl.III/3.a.6.



sl.III/3.a.5.



sl.III/3.a.6.

Aparatura sadrži sledeće elemente: 1) Termometar za kalibraciju i kontrolu temperature; 2) Peć; 3) Vod za grejanje peći (električno); 4) Vod za merni otpor; 5) Otporna deka; 6) Skala regulatora; 7) Prekidač za regulator; 8) Prekidač za pisač; 9) Dijagram; 10) Regulacioni transformator; (varijak); 11) Ampermeter; 12) Vod za napajanje iz mreže;

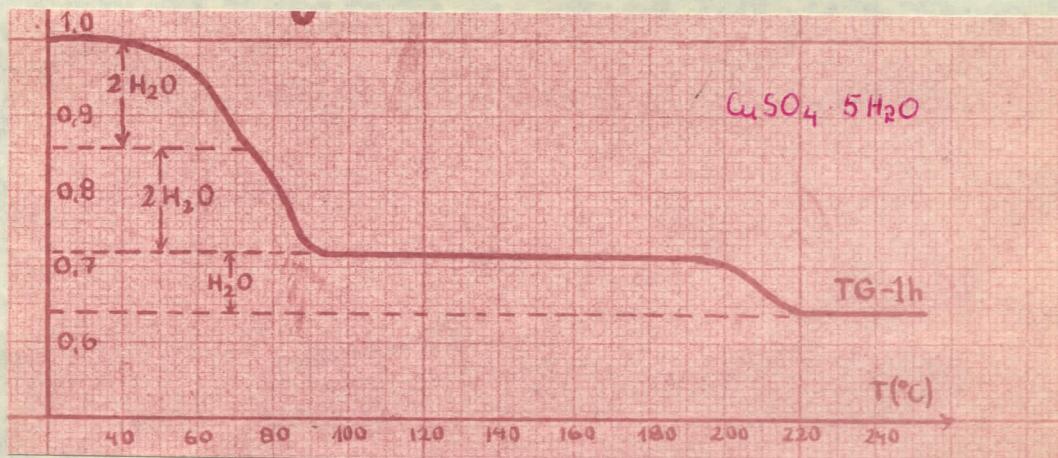
b) Rezultati merenja

Da bismo dobili TG krivu za ispitivane kristalne supstance, uzorak sa zagrevanje smestili smo u male epruve te celom dužinom u rastresitom stanju u tankom sloju. Ukupne količine uzorka su se krećale od 0,1 - 0,3 g.

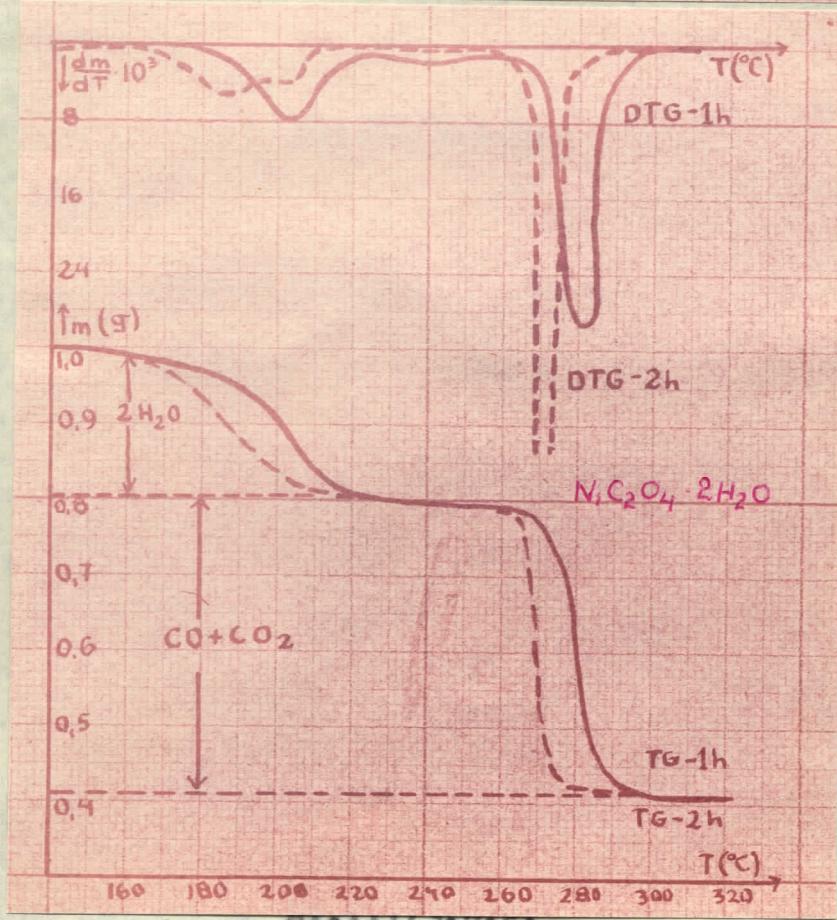
Na abscisi koordinatnog sistema nacinimo temperaturu, a na ordinati masu uzorka obračunatu na 1 g; što automatski daje i procente.

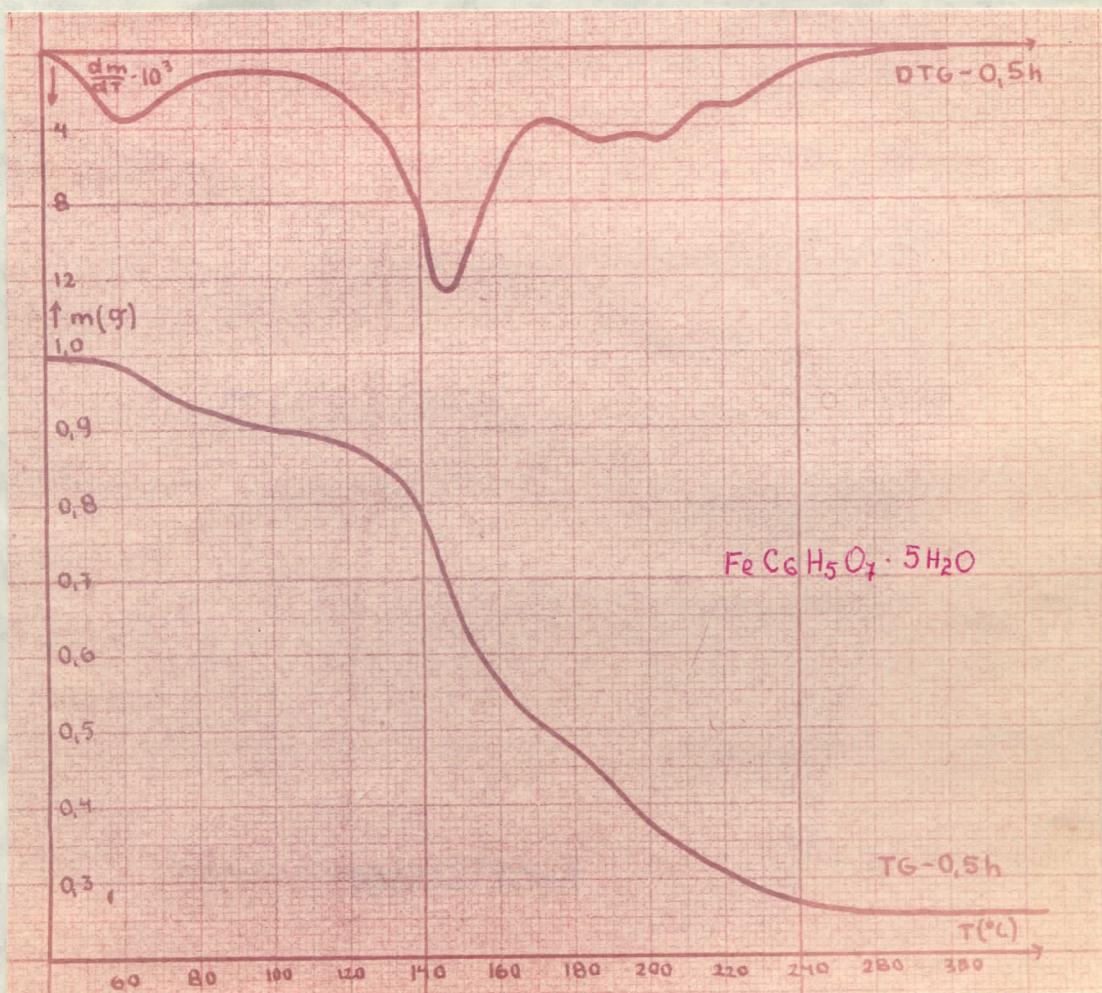
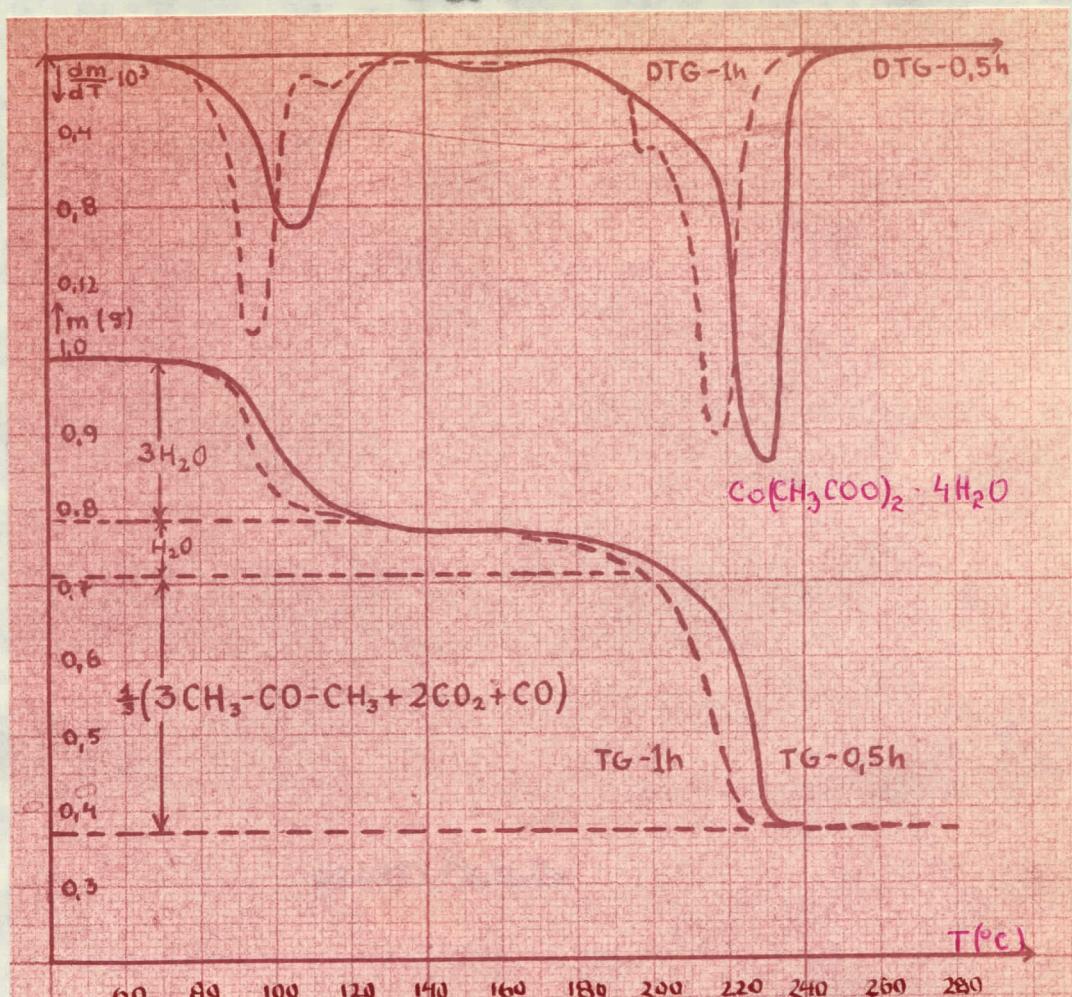
DTG krive, koje smo već ranije rekli konstruisane su grafičkom derivacijom TG krive.

Rezultate merenja za sve četiri ispitivane supstance prikazano su slike grafički.



sl. III/3b. 1





c) Interpretacija i diskusija rezultata

1. Kao prvi primer obradili smo dehidrataciju jedinjenja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; molekulske težine 249,68^(5,6), kao poznati proces, da bismo proverili tačnost dobijenih rezultata i uporedili sa sličnim radovima. Svaki sat smo dizali temperaturu za 5°C ; izuzev na horizontali gde smo isili po 10°C . $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se raspada na srazmerno niskoj temperaturi, jer već oko 50°C možemo konstatovati izvestan gubitak mase. Na osnovu DTG krive i precentualnog računa možemo reći da isitnjena supstancija gubi dva molekula kristalne vode u temperaturnom opsegu 55 – 73°C ; što iznosi 14,4%. U prvom sledećem intervalu u opsegu 73 – 100°C izgubiće još dva molekula, što se donekle razlikuje od rezultata koje navodi Wendlandt⁽¹⁴⁾. Prema tom radu supstancija postaje trihidrat do 85°C ; a monohidrat do 115°C . Prva horizontala ima ordinatu 28,5% što odgovara gubitku četiri molekula kristalne vode, jer smo za taj proces računski našli 28,8% što je u granicama eksperimentalne greške. Horizontalna se proteže do 195°C ; gde počinje isparavanje i petog molekula vode. Potpuna dehidratacija se završava na 220°C . Dalje raspadanje plavog kamena sa našim uređajem je nemoguće pratiti, jer se ova horizontala proteže do oko 620°C .

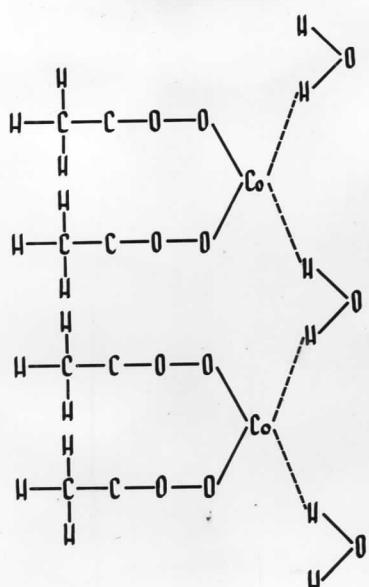
2. Za $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mogli smo postići potpuno raspadanje organske komponente te soli. On je stabilan do 160°C ; gde počinje dehidratacija⁽²⁾. TG krivu za $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ konstruisali smo za dve brzine zagrevanja: a) Svakih pet stepeni dijali smo temperaturu, a zagrevanje je trajalo na svakoj tako podešenoj temperaturi jedan sat. b) drugu smo krivu iste tako odredili, ali smo uzorak držali na istim temperaturama po dva sata. Tako smo u izvesnoj meri ispitivali zavisnost dekompozicije od vremena grejanja. Iz krivih možemo zaključiti da se gubici mase na istoj temperaturi razlikuju za krvu 1h i za krvu 2h. Uvek je veći gubitak ukoliko je vreme grejanja duže, mada je temperatura ista. Zatim kriva za dva sata grejanja brže dostigne horizontalu i obe se krive spajaju na ovom delu. Pad vertikale, kao i brzina pojedinih reakcija (DTG) kriva; zavise od vrste procesa. Analizirajući DTG krivu možemo konstatovati da se temperatura sa maksimumom brzine reakcije pomeri ka nižim vrednostima, ako vreme zagrevanja produžujemo. Mali minimum na krivoj za dva sata prema onome što je rečeno u II/3.e. označava da tu ima dva procesa, koji

odgovaraju jednog i drugog molekula kristalne vode.

Prva stepenica TG krive sa $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ molekulsko težine 182,76^(5,6) prema procentnim računima odgovara dehidrataciji oksalata. Dva molekula kristalne vode sačinjavaju 19,6% ukupne mase što potvrđuje prva horizontala TG krive. Ova počinje na oko 210°C i proteže se do 265°C; gde imamo naglo spuštanje krive. Nova horizontala se dostiže na temperaturi od 285–290°C; što odgovara gubitku mase od 50%. Poslednja vertikala ukazuje na raspadanje organske komponente oksalata, tj. obrazuje se ugljennonoksid (15,3%) i ugljandioksid (24%)⁽²⁾. Ova dva procesa su veoma brza, odigravaju se u uskom temperturnom intervalu i zato na krivama nisu razdvojeni.

Nikl oksid predstavlja 31,1% od nikl oksalata, pa možemo zaključiti da je krajnji stabilan proizvod dekompozicije NiO . To dokazuje i RS snimak uzorka, žaren na 300°C dva sata. Na snimku se difrakcione linije slažu sa linijama nikl oksida iz tablica ASTM⁽⁷⁾.

3. TG kriva kobalt acetata $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; molekulsko težine 249^(5,6) pokazuje prvi pad oko 85–90°C; koji se završava kod 115°C sa gubitkom mase od 21%. Ovaj procenat odgovara (približno) gubitku tri molekula kristalne vode (računski 21,6%). Dalji tok krive je interesantan i razlikuje se od rezultata koje smo dobili za dve prethodne supstance, jer ona nema israženu horizontalu. Unesto horizontala kriva pokazuje blag ali konstantan pad do 195°C. Ukupni gubitak do ove temperature je 29% što odgovara gubitku četiri molekula kristalne vode (računski 28,8%). Ovakav način dehidratacije možemo objasniti na sledeći način: U nikl oksalatu su dva molekula



kristalne vode vezana koordinativno za katjon⁽¹⁾, te zato prvi napuštaju napuštaju kristal na istoj temperaturi. Kod kobalt acetata samo su tri molekula kristalne vode vezana koordinativno za katjon s kin čine tetraedar. Četvrti molekul sa vodoničnom vezom povezuje molekule kobalt acetata na sl. III/3.c.1. tj. vezan je dvostrukom vezom za dva katjona. Da bi, nedutim, i ovaj četvrti molekul kristalne

vode napustio rešetku, potrebna je veća energija, tj. zagrevanje kristala do viših temperatura. Sledeća vertikalna na TG krivoj kobalt acetata odgovara raspadanju njegove organske komponente. Ovaj se proces završava na 235°C ; sa ukupnim gubitkom mase 63%. Krajnji proizvod je nežavina oksida kobalata Co_2O_3 i Co_3O_4 . Ovo možemo tvrditi na osnovu Rö snimka, za usorak karen na 250°C jedan i po sat, posle uporedivanja difrakcionalnih linija sa postojećim podacima iz tablice ASTM⁽⁷⁾. (sl.III/4.c.21)

4. Kriva raspadanja fericitrata $\text{FeCo}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ nije karakteristična za kristalnu supstancu. Nema izražene horizontale, pokazuje kontinualni pad sa većim ili manjim nagibom. Dekompozicija se završava na 300°C pri ukupnom gubitu od 75%; što ukazuje na obrazovanje nekog oksida gvožđa, najverovatnije Fe_3O_4 ; što smo rentgenskim merenjima kasnije i potvrdili^(7,11) (sl.III/4.c.23)

Na osnovu merenja koje smo vršili na tim supstancama možemo zaključiti da se dekompozicija kristalnog stanja odigrava između dve horizontale. Posle dekompozicije formira se supstanca drugog hemijskog sastava stabilne kristalne strukture na višem kristalnom energijom od prethodne.

Silazni deo TG krivih između jedne i druge horizontale predstavlja nestajanje jedne i nastajanje druge kristalne rešetke, tako da usorci uzeti sa ovog dela krive noraju nositi obelešja prethodne i nove strukture.

Hemijaskim putem je vrlo teško izvesti analizu procesa koji se dešavaju, jer se intermedijalna stanja ne mogu izraziti stohiometrijskim odnosima. Formula nekog jedinjenja sa horizontale An Bn Cn , gde su n,n,p celi brojevi, a na vertikali bismo mogli izraziti kao $\text{A}(n-x) \text{B}(n-y) \text{C}(p-z)$, gde x, y,z, imaju vrednosti različite od celog broja.

Ovakve pak promene, možemo pratiti merenjem pomoću difrakcije X - zraka, koja daje tačnu sliku stanja i promena neke kristalne strukture.

III/4 Rentgenska difraktometrijska merenja

a) Priprema i obrada uzraka.

S obzirom na najpoveljnije uslove za difraciju X-zraka na kristalnom, prahu koje smo definisali na II/5.d., usorak mora biti usitnjen do veličine srna od nekoliko desetina mikrona. Ovo se postiže mrvljenjem u ahatnom avazu. Tačav prah kristala lepimo na tanke staklene iglice pomoću

vaselina. Preparat kristala treba da bude dužine 4-5 mm i prečnika 0,5 mm; cilindričnog oblika, jednake debljine po celoj dužini. Ako je preparat suviše debeo, doći će do apsorpcije X-zraka koji prolaze kroz najdeblji deo uzorka što izaziva uvlačenje maksimuma difrakcionih linija. Tako unesto jedne linije dobijenu dublet, što predstavlja smetnju prilikom obrade snimaka; ali ipak moramo imati dovoljnu količinu supstance na iglici, da bi linije bile dovoljno intenzivne.

b) Tehnika snimanja.

Pripremljen preparat smestimo u centar kamere. Preparat se okreće ponoću elektromotora oko horizontalne ose sa brzinom od jednog obrtaja u minuti, što za četiri sata eksponacije iznosi 240 obrta i obezbeđuje dobru formiranost linija, ako preparat nije sasvim homogene debljine ili kristalići nisu dovoljno sitni.

Linijaki snop X-zraka izlazi iz cevi kroz četvrtasti otvor (presor) koji zatvara tanka folija filtra.

Koristili smo kobaltnu cev da bi linije bile razmaknutije (talasna dužina K_{α} za Co je veća) (nego za bakar) i da ne bi došlo do fluorescencije kobalta. Prema onome što je rečeno u II/5.b. optimalni režim rada za kobaltnu antikatodu, radili smo sa naponom 27,5 kV i anodnom strujom 17 mA; uz gvozdeni filter. Otvor kolimatora X-zraka je dužine 1 mm. a širine 0,5 mm. Za vreme snimanja kamera je fiksirana na držaču i sasvim je priljubljena uz presor cevi. Vreme eksponovanja se određuje probom i zavisi od osetljivosti filma i prirode uzorka. Prilikom snimanja sa filtriranim zračenjem, vreme eksponovanja je dva puta duže, jer je oslabljeno K_{α} zračenje sa 40 - 50% (II/5.c.) Kod naših merenja smo u većini slučajeva eksponirali 4 sata, što u prosjeku predstavlja dugačku eksponovanju.

Snimak smo razvijali u RG razvijaču 5-8 minuta, zatim fiksirali u običnom fiksiru 10-15 minuta, prali i sušili na sobnoj temperaturi.

c) Fotometriranje i obrada Debye-Scherrer-ovih dijagrama

Fotometriranje je vršeno na mikrofotometru Zeiss sa pisačem (sl.III/1.2.) Ulasna blenda za fotočeliiju je bila 0,27x4 mm; a uvećanje snimka pet puta. Brzina pomeranja snimka pri fotometriranju iznosila je 12 mm u minuti; a brzina

papira na pisaču 60 mm u minuti, tako da je odnos brzina odnosno uvećanje 1:5. Da bismo tačnije odredili mesto linijsa, nesagrevane uzorke smo fotometrirali u odnosu 1:10.

Fotometrijski dijagram je dobar, ako najintenzivnija linija iznosi 100 (krajnji levi položaj skazaljke na pisaču), a krajnji desni položaj, nula, određuje na najprividnijem delu filma.

Snimci su sa promenjivim fonom, tj. najveći je fon u okolini antikolimata, pa se eksponencijalno smanjuje. Pošto smo izvršili korekciju na fon, računajući intenzitet svake difrakcione linije koja očrtava fon, crtali smo novi dijagram svakog fotometrijskog dijagrama sa pisača u odnosu 2,5:1 prema snimku na filmu. Zatim, da bismo olakšali upoređivanje intenziteta pojedinih linijsa na snimcima, najjaču linijsu useli smo sa 100 i prema njoj obračunavali intenzitet ostalih.

Za snimanje smo birali one uzorke koji su žareni na temperaturu na kojoj imamo neku promenu u kristalnoj strukturi. Imamo rentgenske snimke sledećih uzoraka:

a) CuSO₄·5H₂O 1) Nesagrevan uzorak; 2) 50°C; 3) 75°C; 4) 90°C; 5) 110°C; 6) 205°C; 7) 230°C; svi su uzorci zagrevani po jedan sat.

b) NiC₂O₄·2H₂O 1) Nesagrevani uzorak 2) 170°C; (zagrevan jedan i dva sata); 3) 190°C; 4) 210°C; 5) 230°C; 6) 270°C; 7) 290°C; 8) 300°C; zagrevan jedan i dva sata, da bismo obezbediли postupnije formiranje nove strukture.

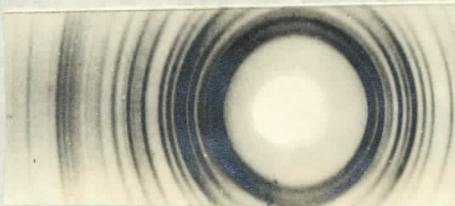
c) Ca(CH₃COO)₂·4H₂O 1) Nesagrevan uzorak; 2) 90°C; 3) 110°C; 4) 150°C; 5) 200°C; 6) 230°C; 7) 250°C; uzorci su zagrevani po jedan sat.

d) FeC₆H₅O₇·5H₂O Imemo svega dva rentgenska snimka: 1) Nesagrevan uzorak; 2) 360°C; uzorak zagrevan tri sata.

Sve ove snimke smo fotometrirali i načrtali njihov dijagram na navedeni način.

Prikasaćeno samo neke od ovih snimaka, potrebnih za interpretaciju rezultata, kao i ♢ njihove fotometrijske dijagrame. Na snimcima i dijagramima mali uglovi Θ su sa leve, a veći sa desne strane.

RENTGENSKI SNIMCI UZORAKA



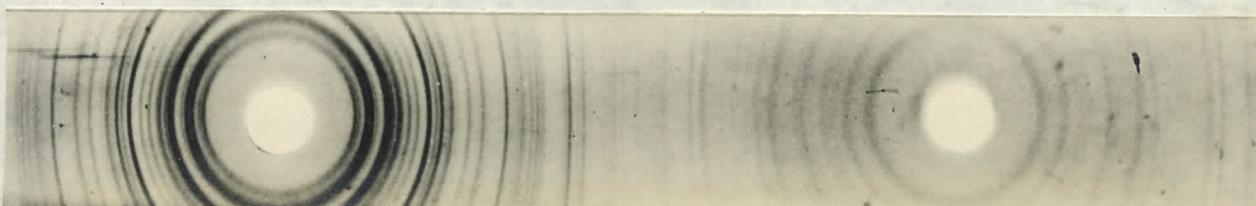
sl.III/4.c.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Nezggrevan



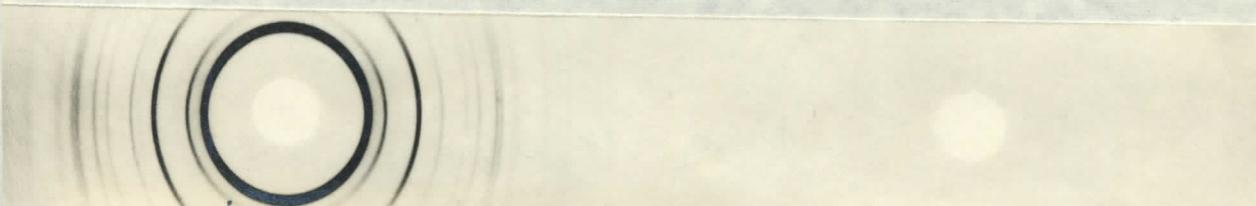
sl.III/4.c.2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 75°C - 1 h.



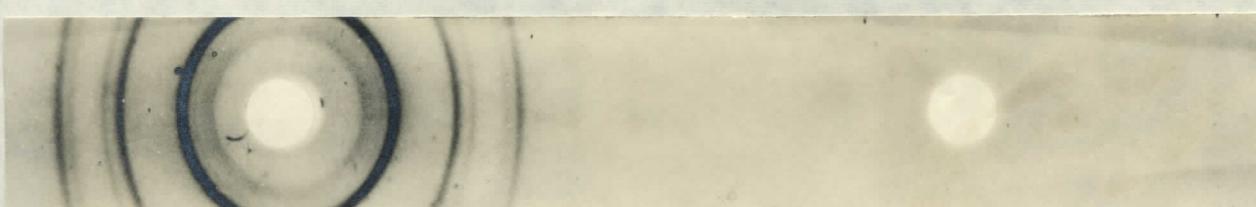
sl.III/4.c.3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 110°C - 1 h.



sl.III/4.c.4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 230°C - 1 h.



sl.III/4.c.5. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan



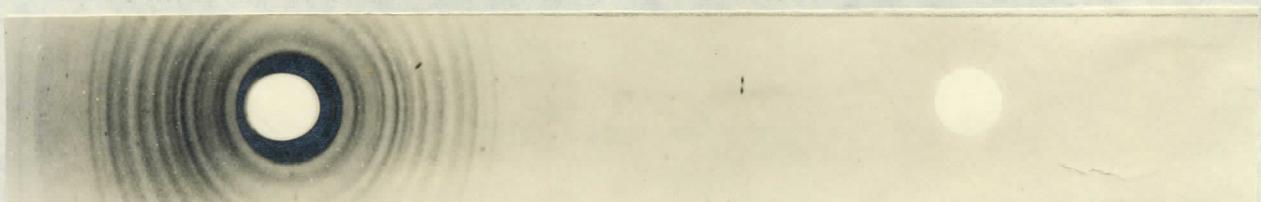
sl.III/4.c.6. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 230°C - 1 h.



sl.III/4.c.7. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 300°C - 2 h.



sl.III/4.c.8. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan



sl.III/4.c.9. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 150°C - 1 h.



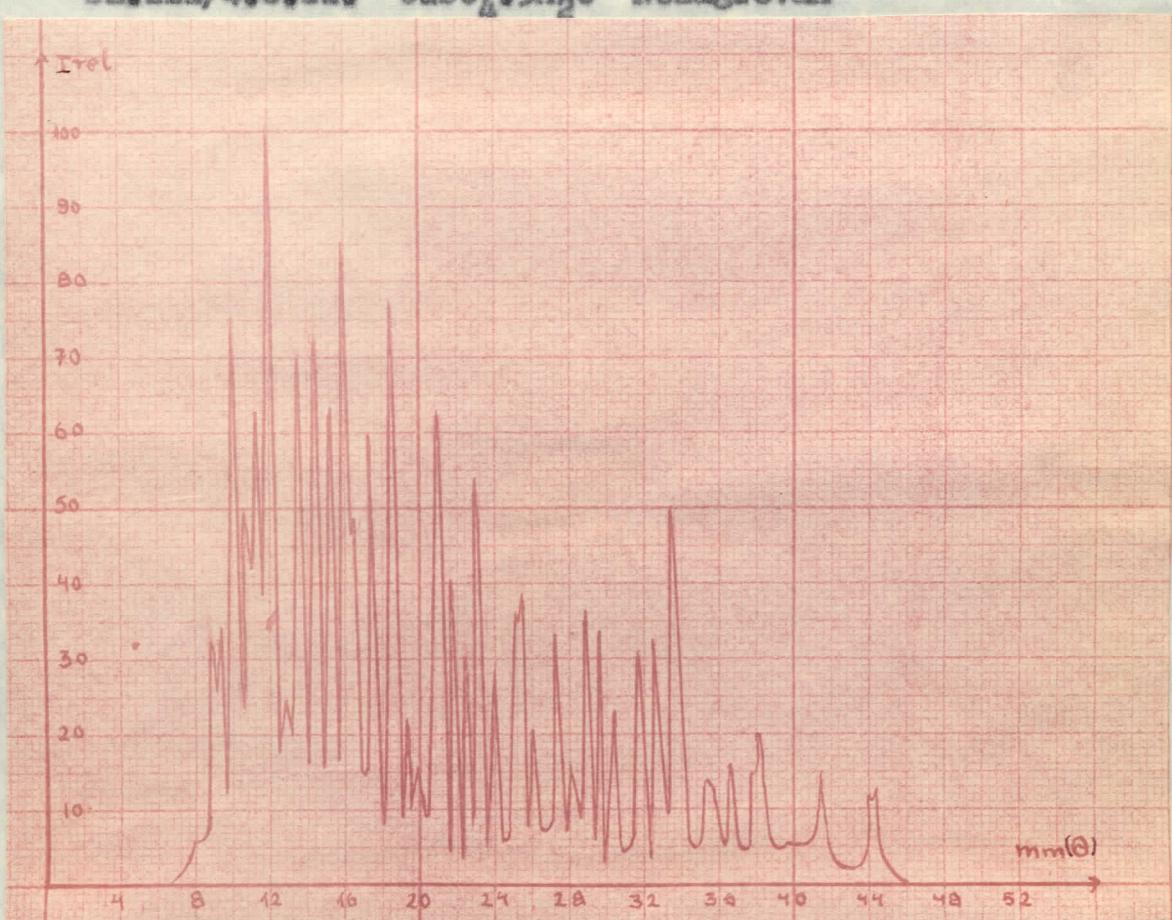
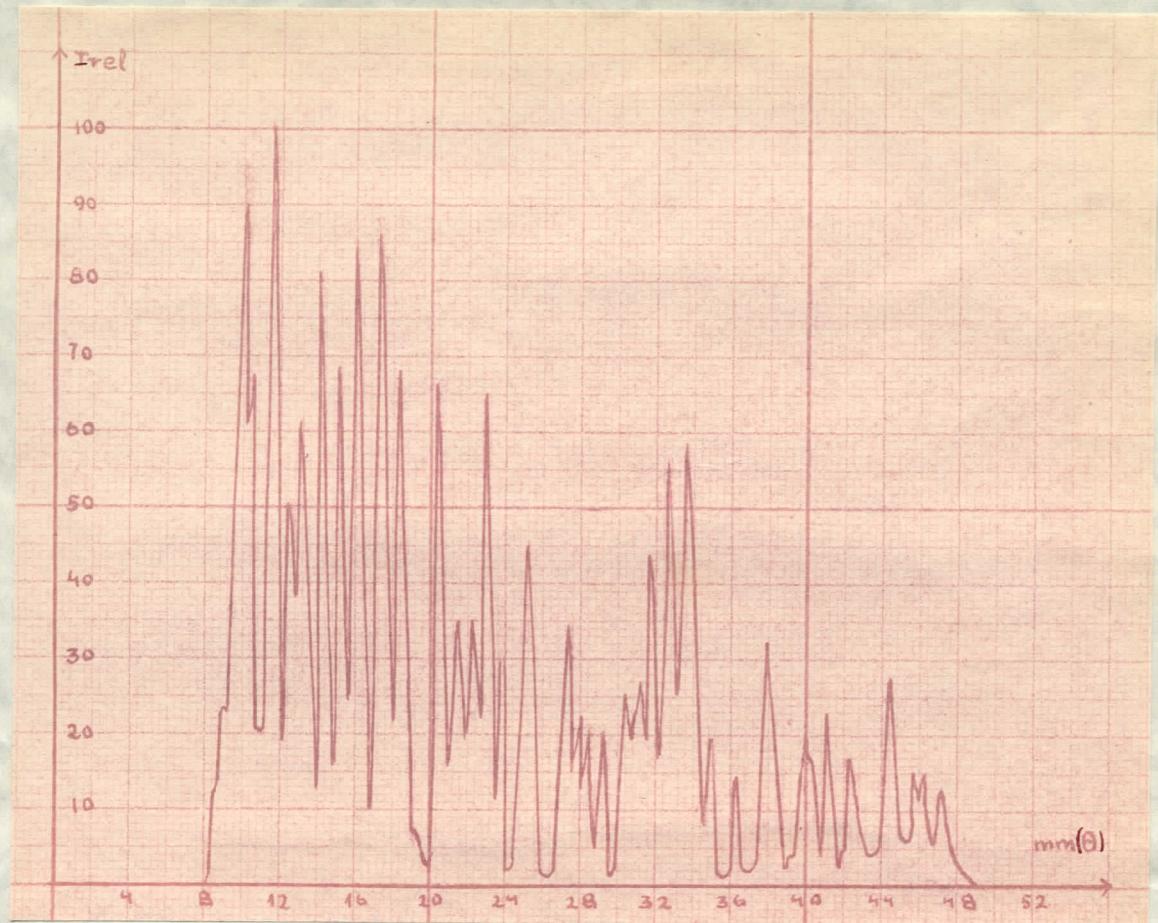
sl.III/4.c.10. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 250°C - 1,5 h.



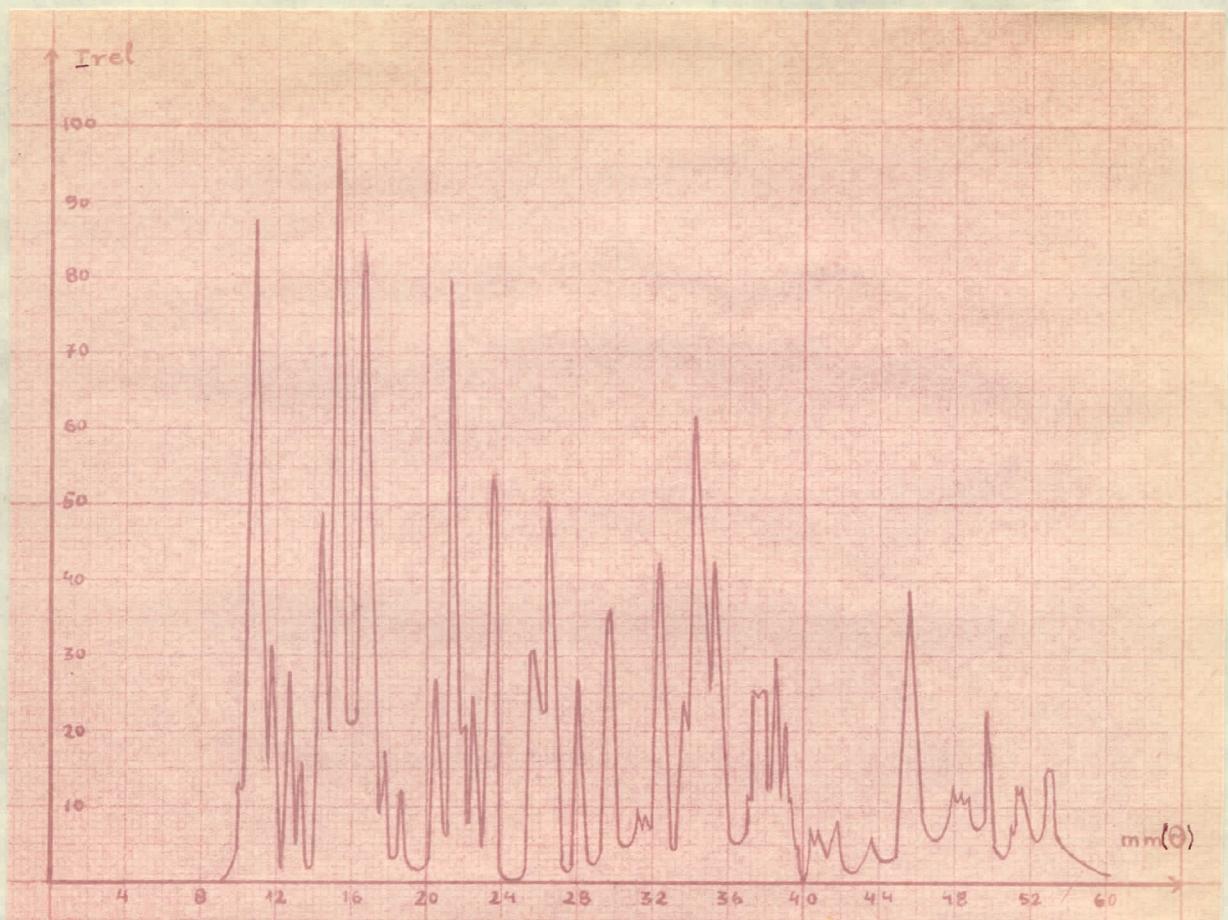
sl.III/4.c.11. $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan

Promenu intensiteta i interretikularnih rastojanja najpreglednije možemo pratiti na fotometrijskim dijagramima, koji su za iste usorke prikazani na slikama od III/4.c.12. do III/4.c.23.

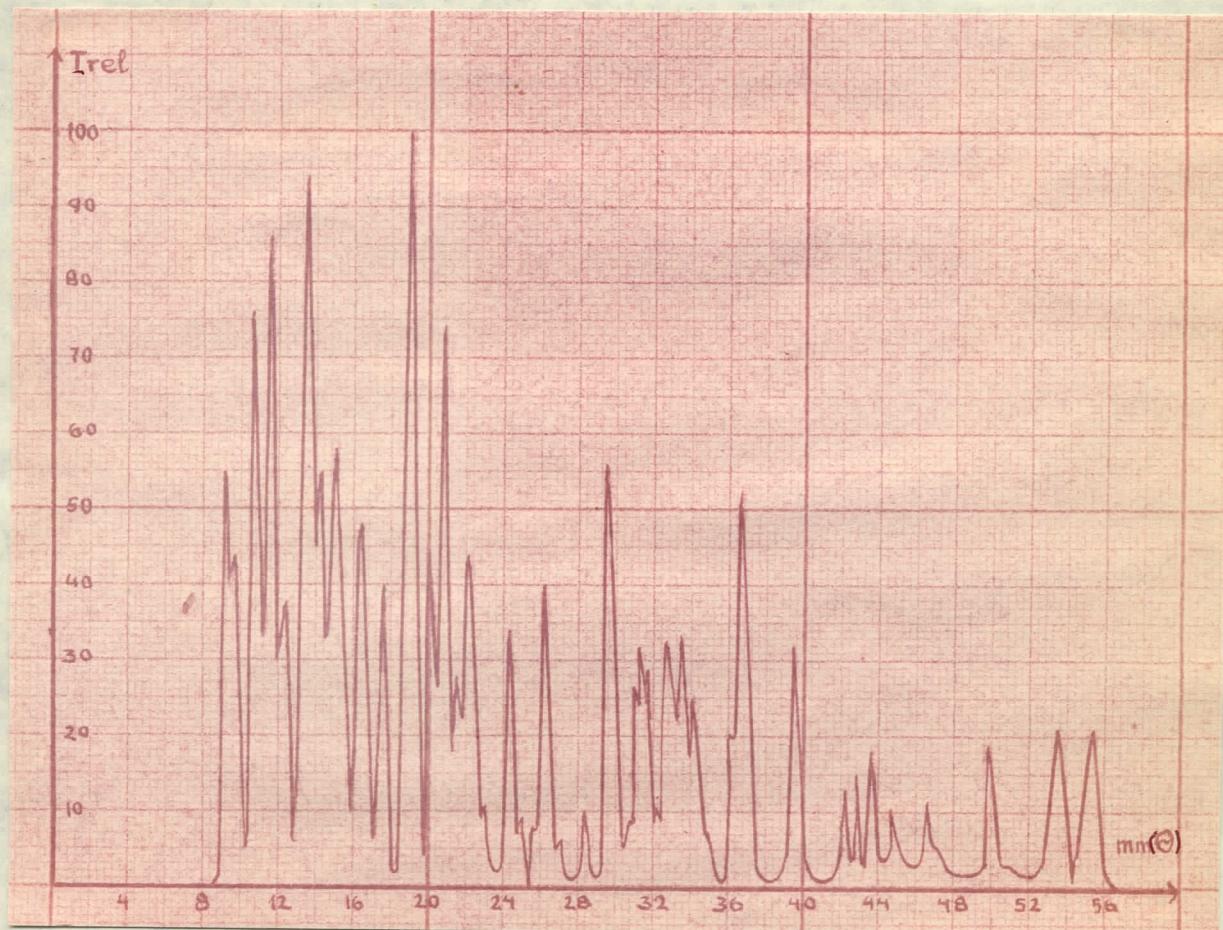
POTOMETRIJSKI DIJAGRAMI SNIMAKA



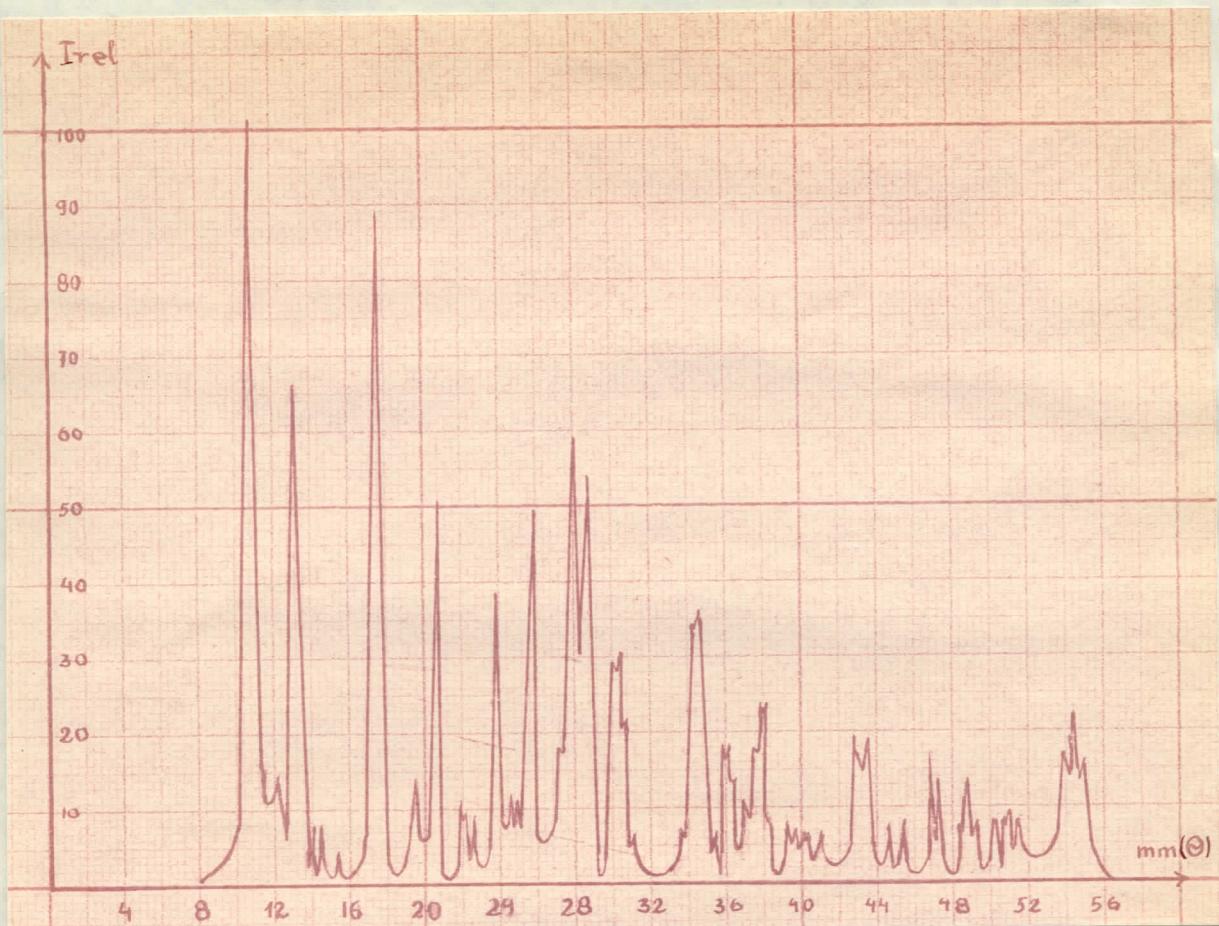
sl. III/4.e.13. CuSO₄ · 5H₂O Zagrevan na 75°C - 1 h.



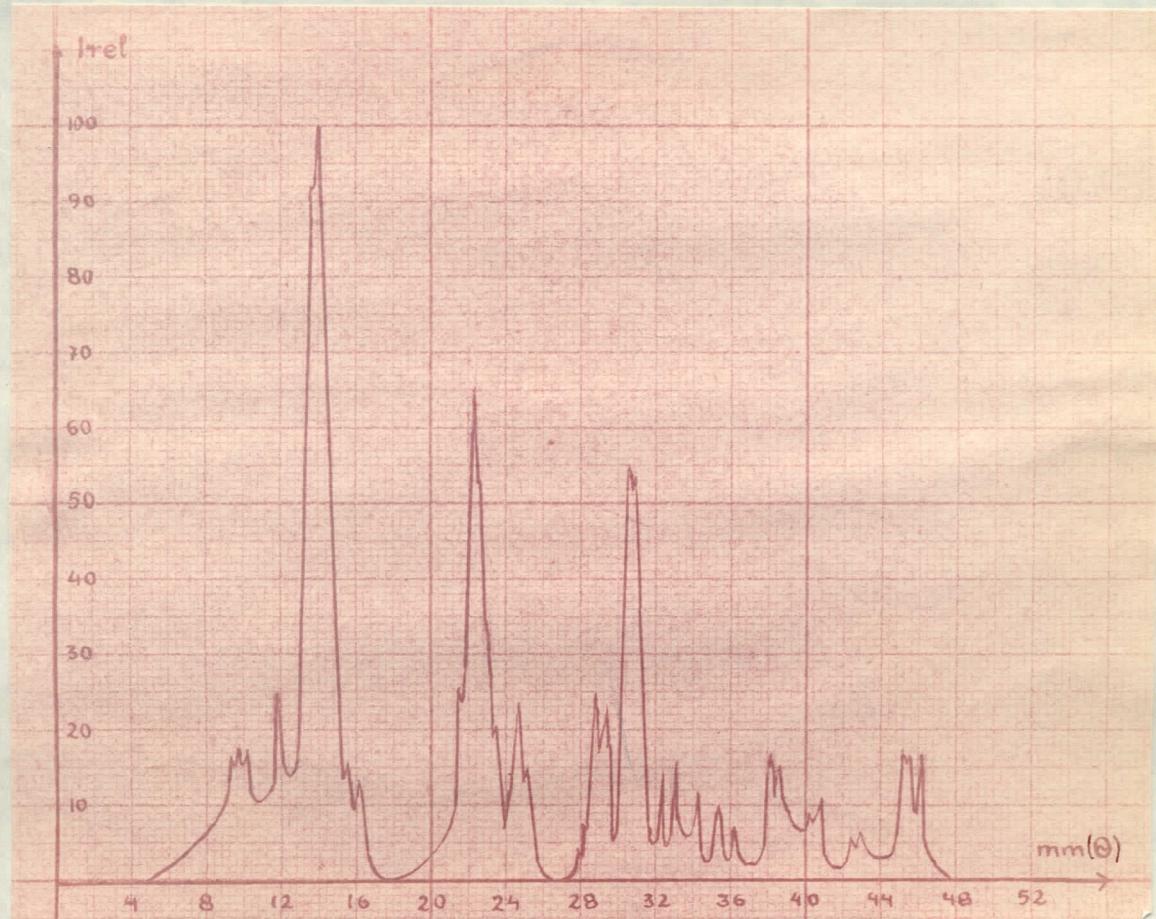
sl.III/4.c.14. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na $110^\circ\text{C} - 1 \text{ h.}$



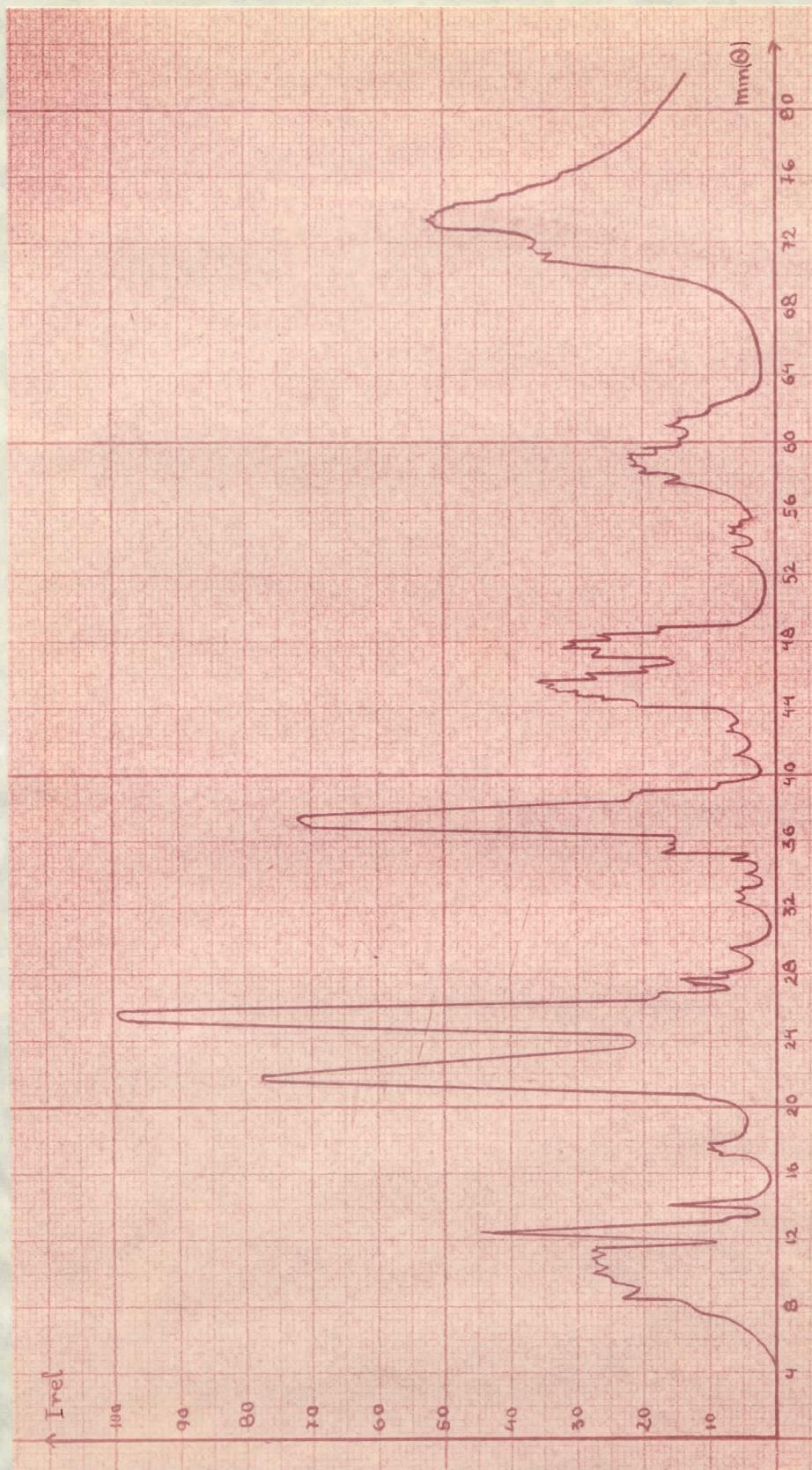
sl.III/4.c.15. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na $230^\circ\text{C} - 1 \text{ h.}$



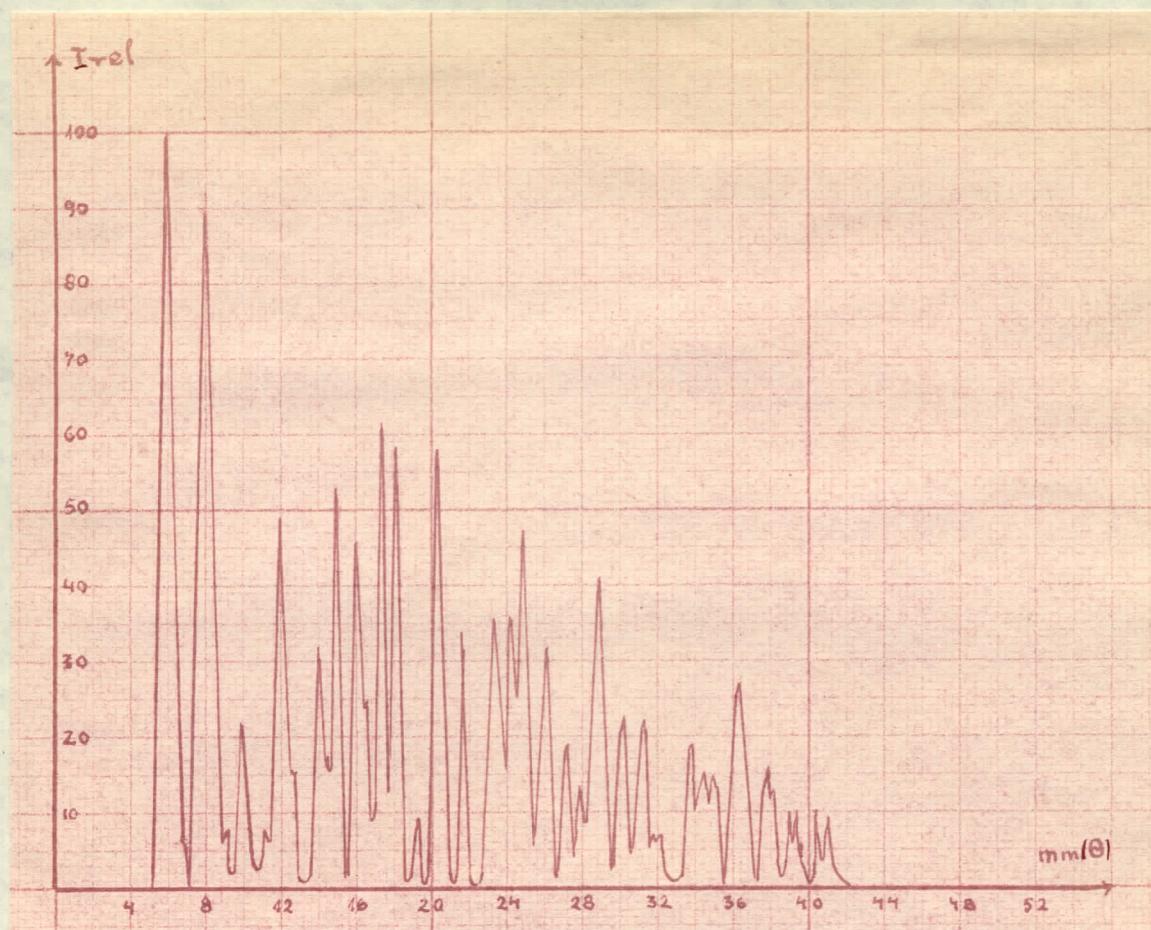
sl.III/4.c.16. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan



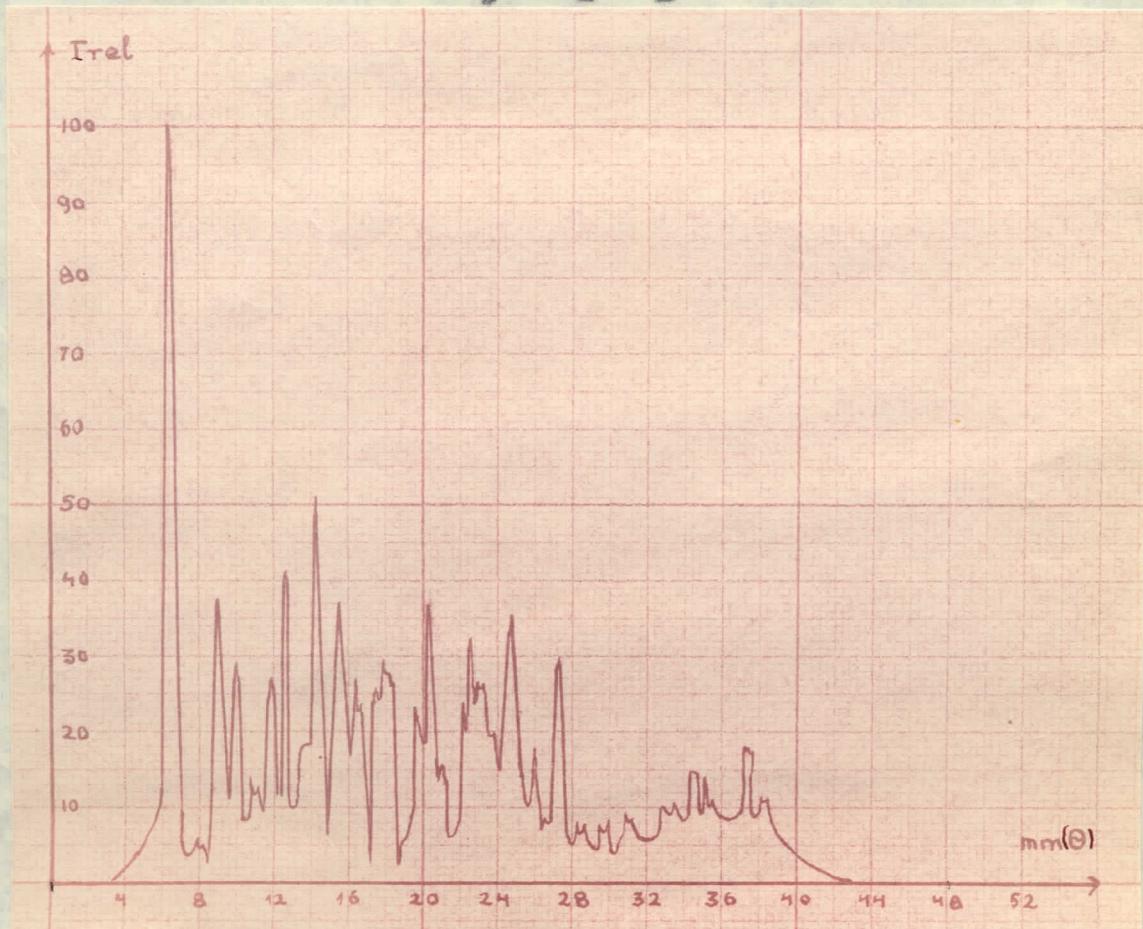
sl.III/4.c.17. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na $230^\circ\text{C} = 1$ h.



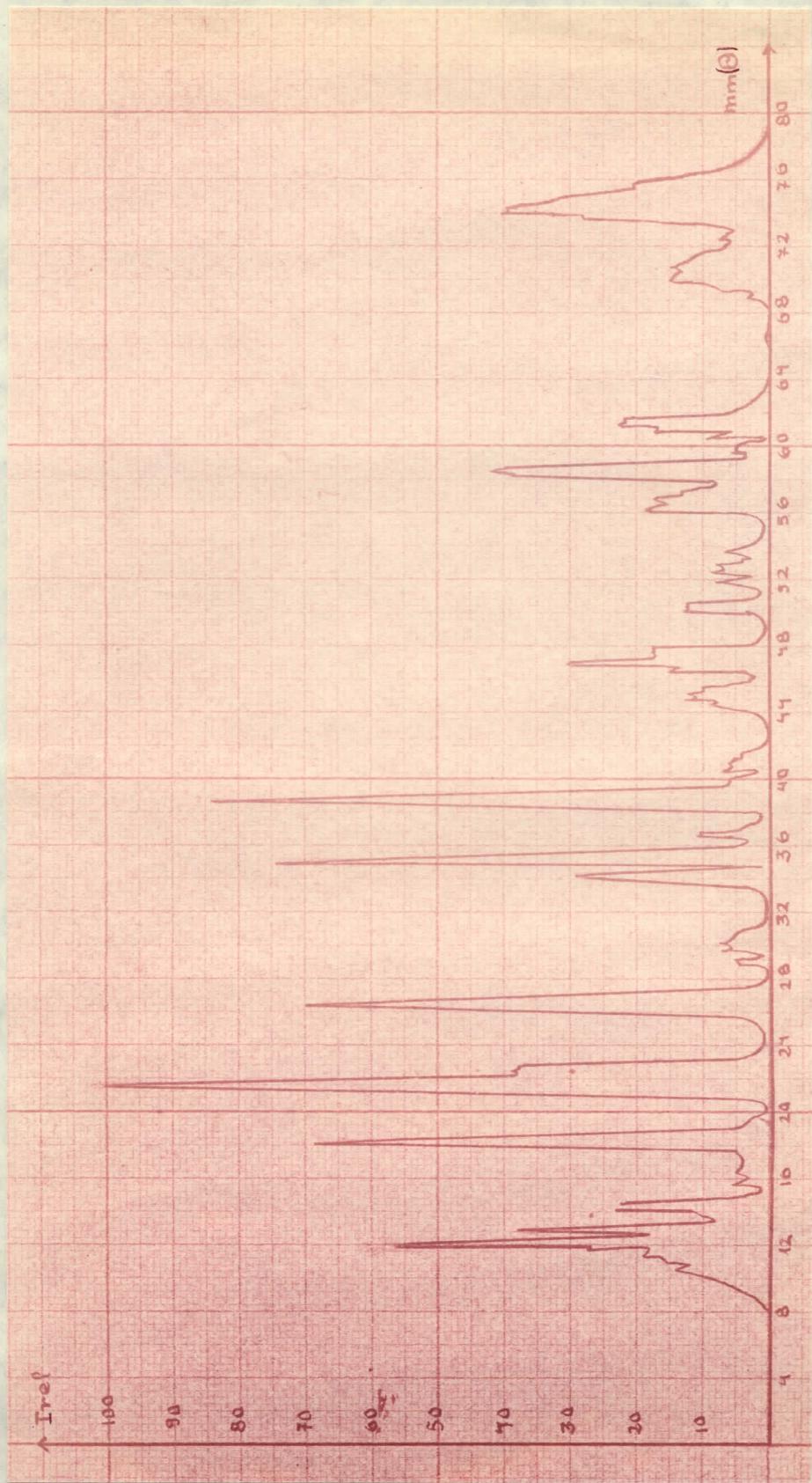
sl.III/4.c.18. $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 300°C - 2 h.



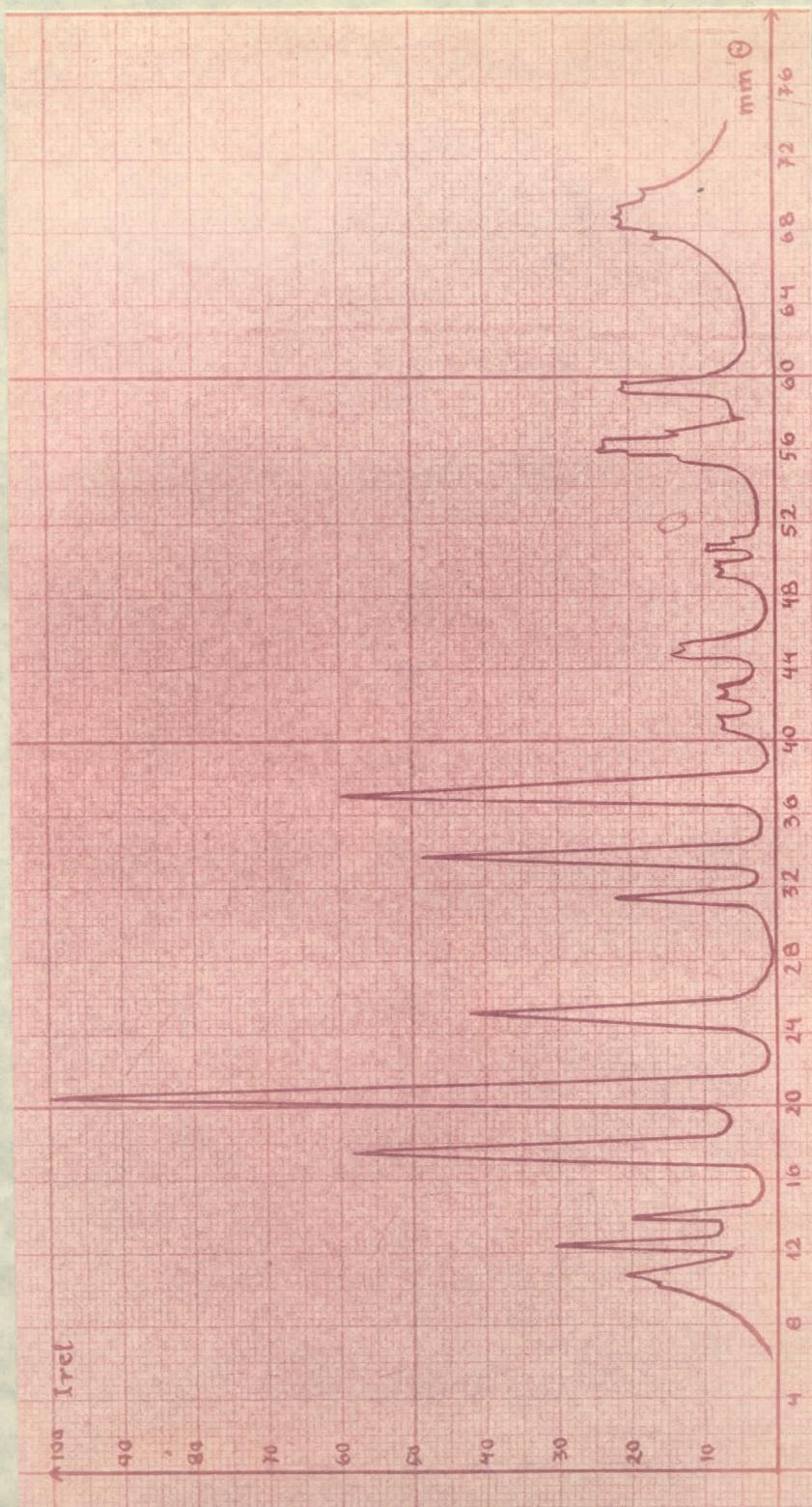
sl.III/4.c.19. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan



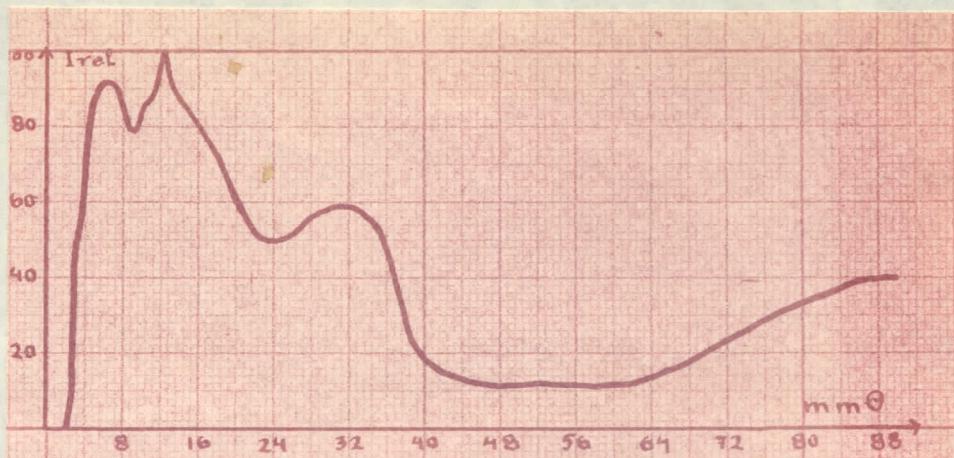
sl.III/4.c.20. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 150°C - 1 h.



sl.III/4.c.21. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 250°C - 1,5 h.



sl. III/c.23. $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 360°C - 3 h.



Sl.III/4.c.22. $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan

Pošto su fotometrijski dijagrami u dobroj meri učinjeni, radi veće tačnosti daćemo za iste slučajevе tablični pregled rezultata merenja. I to: Vrednosti Bragg-ovog ugla, odgovarajućih interretikularnih rastojanja (d) i relativnih intenziteta I_{rel} difrakcionih linija, koji su obrađunati u odnosu na najintensivniju liniju, čija je vrednost intenziteta useta za 100.

Θ (°)	d (Å)	I_{rel}	Θ (°)	d (Å)	I_{rel}
10	5,151	90	21,5	2,440	31
10,5	4,908	67	22,3	2,357	32
11,5	4,486	100	23,05	2,284	65
12,3	4,198	50	23,7	2,225	30
12,9	4,006	62	25,3	2,093	45
14,1	3,672	81	27,3	1,950	31
15,1	3,433	67	31,8	1,697	44
15,95	3,255	84	32,6	1,660	56
17,3	3,008	86	33,6	1,616	59
18,4	2,834	67	36,0	1,453	33
20,3	2,578	66			

Tablica III/4.c.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan

Θ ($^{\circ}$)	d (Å)	I _{rel}
9,05	5,686	32
9,5	5,419	33
10,1	5,100	74
10,6	4,862	49
11,35	4,545	59
11,7	4,411	100
13,05	3,961	70
14,2	3,646	72
15,2	3,411	59
16,0	3,245	85
16,4	3,168	50
17,35	2,999	60
18,5	2,819	77
21,0	2,496	63
21,75	2,446	41
22,2	2,367	56
23,1	2,279	54
25,2	2,100	30
25,5	2,077	37
27,45	1,940	32
28,7	1,863	35
29,3	1,827	33
33,6	1,616	52

x

Θ ($^{\circ}$)	d (Å)	I _{rel}
10,15	5,075	55
10,6	4,862	43
11,75	4,392	76
12,4	4,165	86
13,0	3,976	37
14,6	3,548	94
15,2	3,411	55
16,0	3,245	58
17,4	2,991	47
18,55	2,811	41
19,1	2,733	100
21,1	2,485	44
21,8	2,408	74
23,1	2,279	43
25,4	2,085	35
27,3	1,950	40
30,4	1,767	56
32,4	1,669	32
33,8	1,608	32
34,6	1,575	33
38,8	1,427	52
40,7	1,371	32

Tablica III/4.c.2
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na
 75°C - 1 h.

Tablica III/4.c.4.
 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na
 230°C - 1 h.

Θ ($^{\circ}$)	d (Å)	I _{rel}
10,8	4,773	87
14,3	3,621	48
15,2	3,411	100
16,65	3,121	86
21,2	2,473	80
23,4	2,252	54
25,7	2,063	30
26,4	2,012	50
29,6	1,811	56
32,25	1,676	42
34,2	1,571	60
35,1	1,555	42
38,3	1,443	30
45,6	1,252	37

Tablica III/4.c.3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 110°C - 1 h.

Θ (°)	d (Å)	I _{rel}
10,95	4,709	100
13,25	3,902	66
17,75	2,934	89
20,9	2,507	50
24,1	2,190	58
25,75	2,059	49
28,15	1,896	59
28,75	1,859	54
30,25	1,775	30
30,5	1,762	30
30,8	1,747	30
34,8	1,567	35
37,65	1,464	23
43,1	1,309	19
43,75	1,293	19
47,1	1,221	16
48,8	1,189	14
54,9	1,092	22

Θ (°)	d (Å)	I _{rel}
6,00	8,557	100
8,05	6,387	88
10,00	5,150	23
12,05	4,284	48
13,95	3,710	32
15,1	3,433	52
16,1	3,225	40
17,4	2,991	61
18,2	2,864	54
20,4	2,566	57
21,7	2,419	33
23,4	2,252	34
24,15	2,186	33
24,85	2,128	47
26,2	2,026	32
28,95	1,840	41
30,25	1,775	22
31,4	1,727	21
36,45	1,505	27

Tablica III/4.c.5.
 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nesagrevan

Θ (°)	d (Å)	I _{rel}
12,45	4,149	25
14,1	3,672	100
22,5	2,336	64
24,6	2,149	24
29,1	1,839	24
29,5	1,816	22
30,8	1,747	57
38,3	1,443	17
45,4	1,256	17

Tablica III/4.c.6.
 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na
 230°C - 1 h.

Tablica III/4.c.8.
 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Nesagrevan

Θ (°)	d (Å)	I _{rel}
12,45	4,149	45
13,9	3,723	17
21,7	2,419	77
25,4	2,085	100
37,1	1,483	73
45,2	1,260	37
47,6	1,211	32
60,0	1,033	22
73,5	0,943	56

Tablica III/4.c.7
 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na
 300°C - 2 h.

Θ ($^{\circ}$)	d (Å)	I _{rel}
6,5	7,901	100
9,0	5,718	39
9,9	5,202	28
11,8	4,374	26
12,55	4,116	41
14,3	3,621	51
15,45	3,357	37
16,3	3,187	27
17,6	2,958	26
19,7	2,653	23
20,35	2,572	37
22,6	2,327	32
24,7	2,140	35
27,3	1,950	29

Tablica III/4.c.9.
 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na
 150°C - 1 h.

Θ ($^{\circ}$)	d (Å)	I _{rel}
11,9	4,338	56
12,5	4,133	36
14,0	3,697	23
18,25	2,856	68
21,6	2,429	100
26,35	2,015	70
34,0	1,599	28
35,05	1,557	74
38,75	1,429	84
46,8	1,227	30
55,9	1,080	19
58,3	1,051	42
62,7	1,006	22
73,9	0,946	40

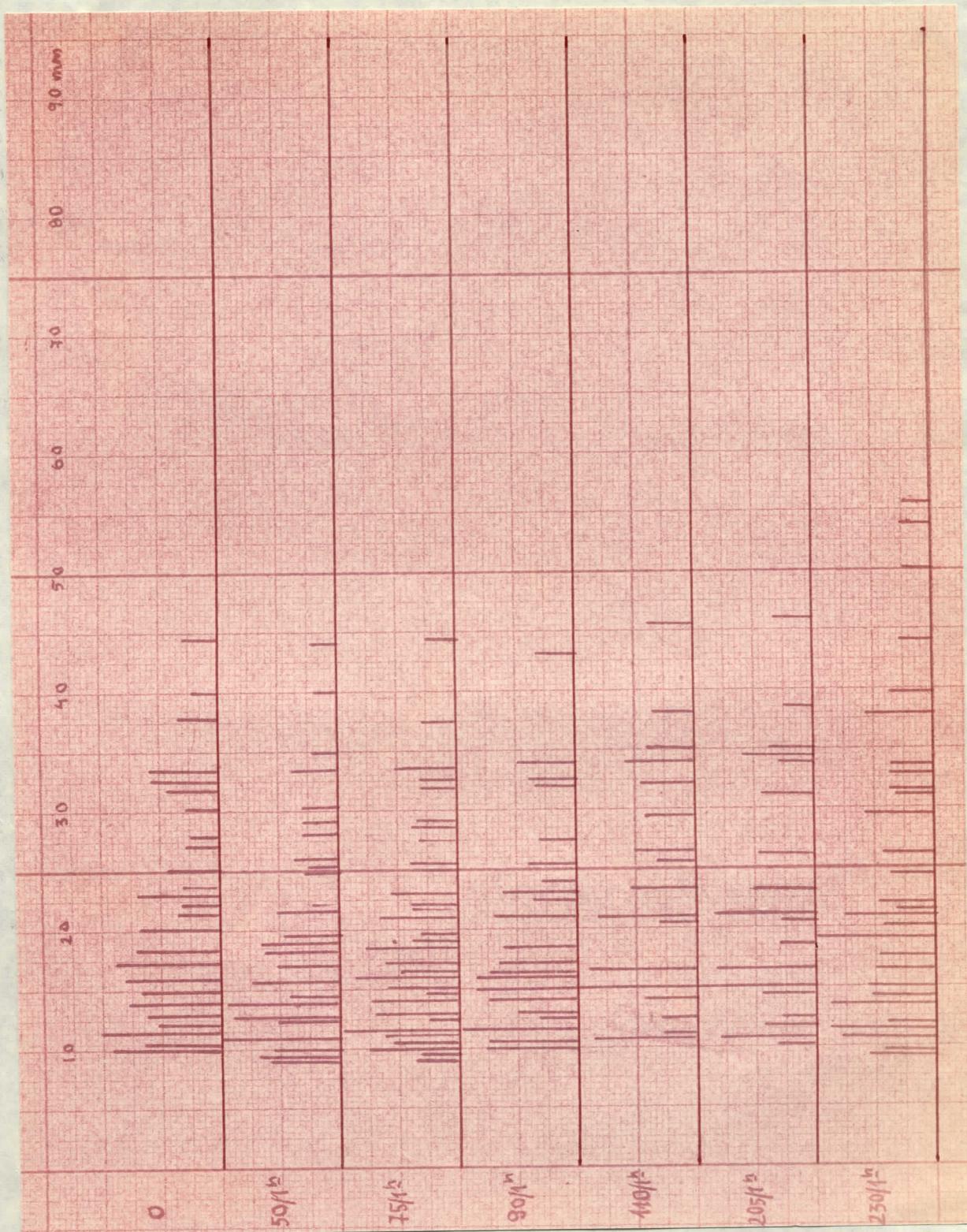
Tablica III/4.c.10.
 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zagrevan na
 250°C - 1,5 h.

Θ ($^{\circ}$)	d (Å)	I _{rel}
10,8	4,773	21
12,45	4,149	30
13,9	3,723	19
17,6	2,958	58
20,75	2,525	100
25,3	2,033	42

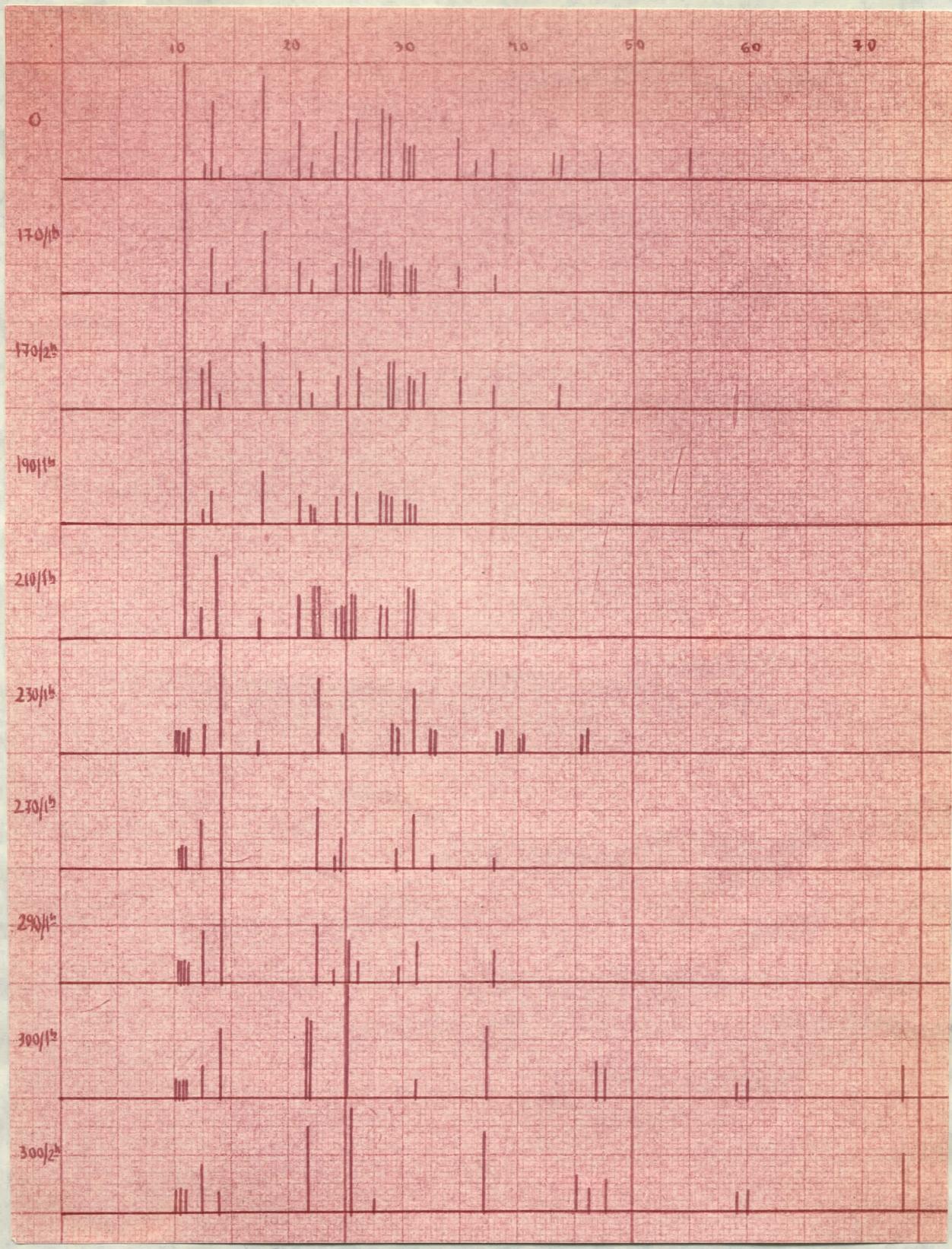
Tablica III/4.c.11. $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 360°C - 3 h.

d) Interpretacija i diskusija dijagrama.

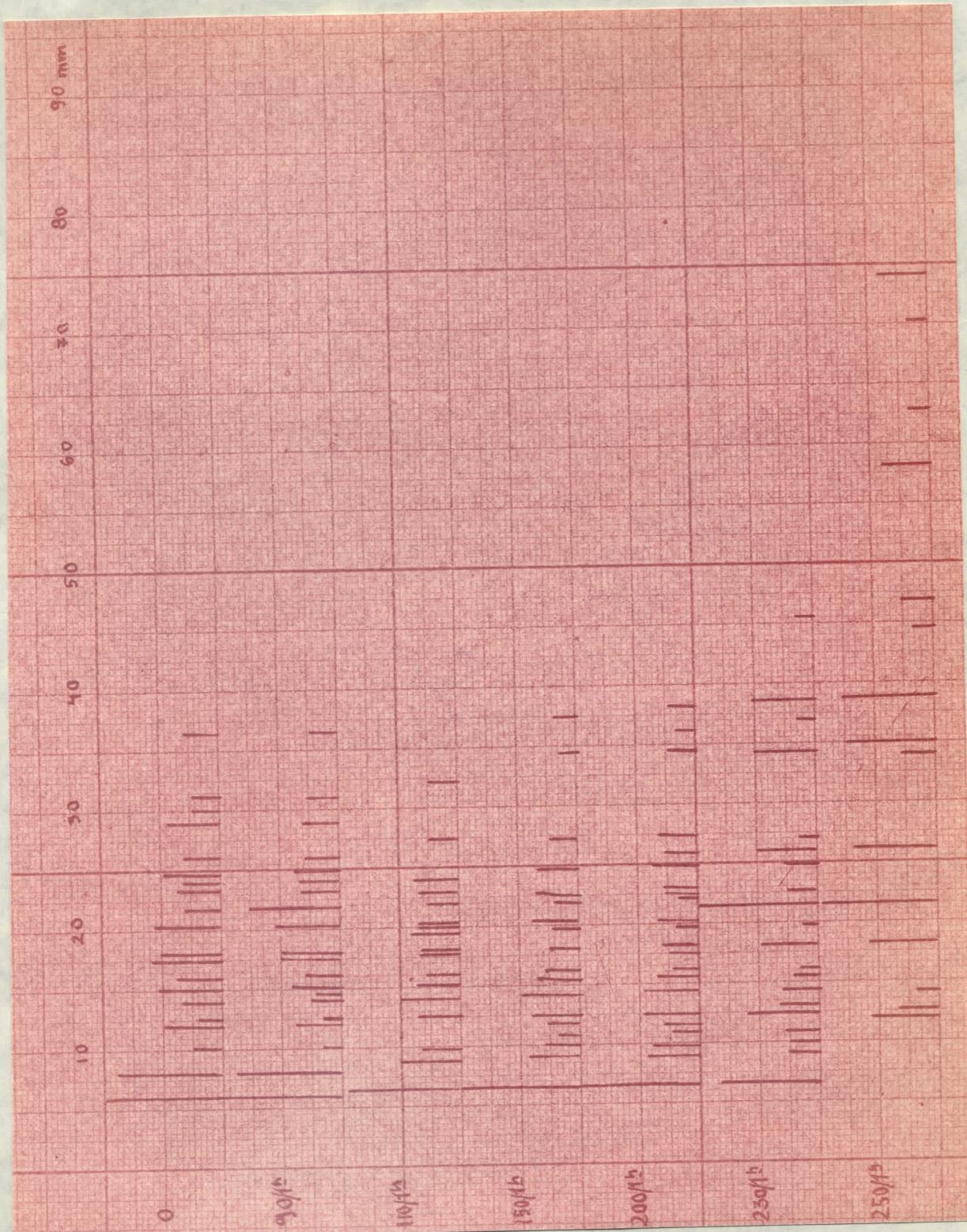
Da bismo mogli pratiti promenu položaja i intenziteta pojedinih difrakcionih linija, sve fotometrijske dijagrame prikazano su tako da svaku liniju bez obzira na njen profil smanjimo vertikalnom pravom čija dužina označava intenzitet, a položaj odgovara položaju maksimuma. Na slikama III/4.d.1.-III/4.d.3. prikazani su ti uprošćeni fotometrijski dijagrame jedan ispod drugoga. Analizirajući sve te uporedne dijagrame možemo zaključiti, da se početak dekompozicije ogleda



sl.III/4.d.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



sl.III/4.d.2 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



sl. III/4.d.3. $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

opštin smanjenjem intenziteta linija i možemo ih naći samo kod malih uglova Θ . Ova je pojava posledica povećavanja parametara kristalne rešetke. Cubitak nekih atoma povlači za sebe povećanje elementarnećelije, jer tada ona obuhvata prostor od jednog četećenja do drugog. Tako se obrazuje tzv. superstruktura sa vrlo velikim parametrima.

Za uzorke sa vertikale TG krive, gde je kristalna struktura nestabilna, jedinjenje nestehiometrijsko, Rö snimak je slabiji, sa malim brojem linija, kod malih uglova Θ . Zatim, za te snimke je karakteristično, da njima možemo naći ostatke prethodne kristalne strukture uz linije nove, koja se tek formira.

Za uzorke sa horizontale TG krive, gde se observalo jedinjenje sa stabilnom kristalnom strukturu, snimak je čistar, intenzivan, sa linijama i kod većih uglova. (Θ)

Za svaki uzorak posle totalne dekompozicije polasnog jedinjenja, obrazuje se supstanca novog hemijskog sastava i nove kristalne strukture. To znači da prateći tok dekompozicije na Rö snimcima, naka linije sukscesivno slabe, a druge se pojačavaju, dok ne dođe do potpunog isčeščavanja starih i domenacije novih linija. Pojava takvih linija, koje ne možemo naći na početnom snimku, je znak potpuno nove kristalne strukture sa novim interretikularnim rastojanjima. Krajnji proizvodi dekompozicije su veoma stabilni sa visokom energijom vezivanja i prostom strukturu.

Smje ove pojave možemo pratiti pojedinačno kod svake supstance: Snimak ($NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$) nezagrevanog uzorka nikl oksalata dihidrata je intenzivan, sa linijama do $\Theta = 55^\circ$ dok na snimcima uzorka zagrevanih na $170^\circ C$; $190^\circ C$; $210^\circ C$; i to jedan sat, linije su manjeg intenziteta, njihov broj se smanjuje, te ih imamo samo do $\Theta = 32-38^\circ$; temperatura od $230^\circ C$ predstavlja sredini horizontale xprve TG krive, zato je ovo jedinjenje (anhidriran oksalat) stabilne strukture sa određenom hemijskom formulom NiC_2O_4 ; zato i sa intenzivnim rentgenskim snimkom i razvučenim linijama.

$270^\circ C$; i $290^\circ C$; su opet prelazne faze sa slabim Rö snimcima, malim brojem difrakcionih linija, nestehiometrijskim odnosima i superstrukturom jedinjenja.

Krajnji stabilan produkt dekompozicije je NiO sa kubnom strukturu, sa intenzivnim linijama ove strukture i sa manje intenzivnim ostacima stare.

Kao što je već rečeno, naši rezultati se slažu

sa navedenim najintenzivnijim linijama za snimak nikli oksida u tablicama ASTH⁽⁷⁾.

Ove primedbe važe i za $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; snimke na kojima su pratili dehidrataciju bakar sulfata. Nestabilna stanja imano za usorke zagrevane počev od $50 - 110^\circ\text{C}$; na kojoj je formirana stabilna struktura, bakar sulfat monohidrat $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Na 200°C ; je dovoljna da dođe do razaranja i ove strukture i počinje prelazna faza do 230°C ; na kojoj imamo drugu stabilnu strukturu anhidriranog bakar sulfata CuSO_4 .

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Opšti zaključci važe i za treću supstancom, za kobalt acetat tetrahidrat. Do temperaturе od 150°C ; odigrava se dehidratacija soli, te prvu stabilnu strukturu imamo na 150°C ; a drugu na 250°C ; zadnji usorak je mešavina oksida kobalta Co_2O_3 i Co_3O_4 ; kubne strukture, sa veću intenzivnim difrakcionim linijama, razvučenim po celiom snimku, što je znak malih parametara i stabilne strukture.

Interesantni su rezultati za feri citrat. Tanni prstenovi na snimku nesagrevanog usorka ukazuju na amorfnu strukturu sa visokom uredenošću. Tokom dekompozicije, termičke energije nisu dovoljne za formiranje kristalne strukture, tek posle totalnog za usorak zagrevan tri sata na 360°C ; obrazuje se prosta stabilna kristalna struktura Fe_3O_4 ; što smo ustanovili na već ponenući način, uporedjenjem linija i navedenim linijama za Fe_3O_4 u tablicama ASTH.⁽⁷⁾

ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata merenja možemo zaključiti da kod soli neorganskih i organskih kiselina ulaganjem termičke energije dolazi do parcijalnog oštećenja kristalnog stanja. Za neorgansku so, sa kojom smo radili u opsegu do 400°C ; možemo postići samo dehidrataciju, a za dalje raspadanje potrebne su više temperature.

Ustanovili smo da se kod organskih soli prilikom zagrevanja prvo odigrava dehidratacija i obrazuje se stabil-kristalna struktura anhidrirane soli. Daljim povišenjem temperature postižemo i raspadanje organske komponente soli, isparavanjem, uglavnom, ugljenmonoksida i ugljendicksida, sve dok se ne formira stabilna kristalna struktura metalnog okksida. Kod neorganskih soli interval između energije dehidratacije i energije raspadanja molekula jedinjenja je velik, dok za organske supstance ovaj interval je manji kao i energije raspadanja niže. Ovaj se proces često nadovezuje na proces, a nekega, ta dva procesa teku paralelno.

Produkti dekompozicije uvek imaju prestiju strukturu od polaznog jedinjenja, atko triklinična struktura bakar sulfata posle dehidratacije prelazi u monokliničnu, dok monoklinična struktura nikl oksalata i kobalt acetata se uprećava do kubne. Ni nismo prazili promene strukture tokom dekompozicije, već smo više pažnje posvetili pojavi formiranja nove stabilne strukture kao i krajnjim produktima dekompozicije. Za njih smo dali detaljne podatke merenja i u tablicama.

Na osnovu snimaka pak, za nestabilna stanja možemo reći da je termičko raspadanje statistički proces. Termička energija ne zahvata momentalno sve motive koji pri dатој temperaturi mogu nađustiti kristal, zato proces dekompozicije zavisi sem od temperature kao primarnog faktora, i od vremena grejanja.

Kao što je rečeno u uvodnom delu svrha ovog rada je bila da se odrede temperaturni dijapazoni između kojih se formiraju nestabilna kristalna stanja sa nestacionetrij-skim odnosima, a koja će poslužiti za dalja istraživanja procesa oštećivanja neke kristalne strukture. Bidemo zadovoljni ako smo u tome uspeli.

LITERATURA

a) Opšta literatura

1. H.J. BURGER: X-Ray Crystallography; J.Wiley and sons
New York, 1953.
2. N.N.Kondratjev: Struktura atoma i molekula; Naučna knjiga, Beograd; 1952.
3. H.F.M.HENRY-H.LIPSON-W.A.WOOSTER: The interpretation of X-ray diffraction photographs; London, Macmillan, 1960.
4. E.W.NUFFIELD: X-Ray Diffractin Methods; J.Wiley, London, 1966.
5. SUMIKOV-FLINT-BOKIJ: Osnovi kristalografske; Naučna knjiga, Beograd, 1952
6. F.Paulik-J.Paulik: Termoanalisis; Műszaki kiadó, Budapest; 1960.
7. WEISSBERGER: Physical Methods of Organic Chemistry; Part II. Interscience Publishers, New York; 1960.
8. Ф.Н.Караџић: Общий краткий курс физической химии;
"Знерија" Москва; 1966.
9. DIELS.O. : Uvod u organsku hemiju, Prosveta, Beograd, 1947.
10. WERT CH.THOMSON R. : Physics of Solids; McGraw Book company; New York; 1964.
11. KITTEL CH. : Introduction to Solid State Physics, J.Wiley; New York; 1966; Third Edition
12. SIDGWICK H.V.: The Chemical Elements and their Compounds; Oxford Press, 1952; (Vol.II)

b) Citirana literatura

1. S.CARIĆ: Promena kristalnih i magnetnih osobina liksalata dvovalenčnog gvožda i analogih soli pri termičkoj dekompoziciji; Beograd; 1962.
2. C.DUVAL: Inorganic Thermogravimetric Analysis; Elsewhere Publishing Company; Amsterdam, London, New York; 1963.
3. IRDEY L. : A kémiai analísis súlysszerinti módszerei (I) Műszaki könyvkiadó; Budapest; 1960.
4. GUNIER : Théorie et Technique de la Radiochristallographie, Dunod; Paris; 1956.
5. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS; Edition 1958-1959; Chemical Rubber Co, Publishing, Cleveland, Ohio. USA

6. HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS; Edition 1964-1965;
The Chemical Rubber Co; Cleveland; Ohio; USA
7. INDEX TO THE X-RAY POWDER DATA FILE; American Society
for Testing Materials; 1959;
8. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY; (Vol. III)
Kynoch Press Birmingham; 1952.
9. H.HLUG-L.ALEXANDER: X-Ray Diffraction Procedures;
J.Wiley; London; 1954.
10. И.И.КОЖИНА, СТРОГАНОВ, ГОЛКАЧЕВ: РУКОВОДСТВО
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО СТРУКТУРНОЙ
КРИСТАЛОГРАФИИ, ЛЕНИНГРАД 1958
11. Л.И.МИРКИН: СПРОВОЧНИК ПО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ
АНАЛИЗУ ПОЛИКРИСТАЛОВ, Ф.М. МОСКВА 1961
12. PHILIPS: DEBYE-SCHERRER POWDER CAMERAS
13. TABLES FOR CONVERSION OF X-RAY DIFFRACTION ANGLES TO
INTERPLANAR SPACING; U.S. Department of Commerce; 1950.
14. W.WENDLANDT: THERMAL METHODS OF ANALYSIS; Interscience
Publisher; J.Wiley; New York; 1964.