

UNIVERZITET U NOVOM SADU 0603 9/346  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

**UTICAJ KONCENTRACIJE GVOŽĐA NA FIZIČKE  
KARAKTERISTIKE BINARNIH ČVRSTIH  
RASTVORA ( $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) NITRATA NONAHIDRATA**

diplomski rad

Mentor:  
dr. Agneš Kapor

Kandidat:  
Danijela Večei

Novi Sad, 1997. god.

Ovaj rad rađen je u Laboratoriji za strukturnu analizu kristala Instituta za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, pod rukovodstvom dr. Agneš Kapor. Autor rada bi ovim putem želeo da izrazi svoju zahvalnost svim članovima laboratorije koji su nesebičnom pomoći i uvek korisnim i dobrodošlim savetima doprineli da se ovaj rad uspešno realizuje.

Mojim roditeljima koji su me uvek podržavali želim da posvetim ovaj rad.

# 1. UVOD

U okviru sistematskog istraživanja binarnih čvrstih rastvora tipa  $(A_{1-x}B_x)$  nitrata nonahidrata istražuju se rastvori sa različitim kombinacijama trovalentnih metala  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  i  $Al^{3+}$  za čije kristale nitrata nonahidrata je potvrđeno da su izostrukturni.

U ovom radu su sintetizovani i delimično ispitani čvrsti rastvori  $(Cr_{1-x}Fe_x)(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  za oblast koncentracije gvožđa od  $0 \leq x \leq 0,20$ .

Radi se o jedinjenjima koja se relativno lako sintetišu sa neograničenom rastvorljivosti komponenti i njihovo istraživanje je značajno za konstrukciju faznih dijagrama čvrstog rastvora.

Ovakva istraživanja omogućavaju bolje sagledavanje mehanizama zavisnosti fizičkih osobina materijala, u našem slučaju čvrstog rastvora, od koncentracije jona gvožđa.

Kao osnovna metoda istraživanja korištena je metoda difrakcije rendgenskih zraka na polikristalnom (praškastom) uzorku.

## 2. KARAKTERISTIKE HROMA I GVOŽĐA

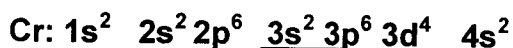
### 2.1. HROM

Dobio je ime prema grčkoj reči *hroma*, što znači boja, jer su sva njegova jedinjenja obojena. Hrom je i glavni sastojak hromita, iz kog se danas dobijaju hrom i njegova jedinjenja. Element je iz **VI-A grupe** periodnog sistema elemenata, sa  **$z=24$** , i  **$A=51,996$** .

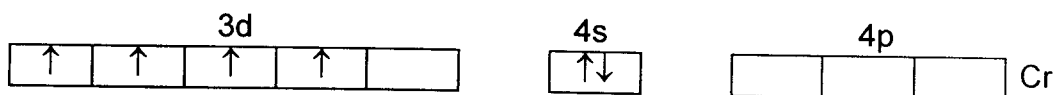
Hrom spada u manje rasprostranjene elemente u Zemljinoj kori (oko 0,03%). Glavna ruda je **hromit  $FeCr_2O_4$** , što je u stvari kompleksni oksid,  **$FeO \cdot Cr_2O_3$**  sa strukturom spinela<sup>1</sup>. Hrom ima značajnu ulogu u metalurgiji (za dobijanje čelika sa dobrim fizičkim osobinama - čvrstoća i tvrdoća, i otpornošću prema koroziji). Najpoznatija vrsta ima 18% Cr i 8% Ni u čeliku.

Elementarni hrom je srebrnastobeke boje s plavkastom nijansom koja se može polirati na visoki sjaj, vrlo tvrd, i otporan na kiseline, ne otapa se u  $HNO_3$  niti u carskoj vodi. 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. U tu svrhu se Cr nanosi na metal elektrolitskim putem (hromiranje).

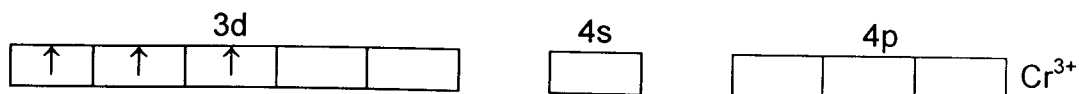
Elektronska konfiguracija Cr:



Elektronska konfiguracija poslednjeg energetskog nivoa Cr je:



Dok kod nas prisutan jon  $Cr^{+3}$  ima konfiguraciju poslednjeg energetskog nivoa:



**Kompleksna jedinjenja  $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$** , imaju karakteristični jon  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . On ima ljubičasto sivu boju, ali ako se zagreva sa  $Cl^-$ , boja sistema se menja.

<sup>1</sup> Pod zajedničkim imenom spineli poznata je grupa minerala opšte formule  $M^{II}Al_2O_4$ , 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 naelektrisanja. Struktura spinela je složena - 8 metalnih atoma je tetraedarski okruženo sa po 4 kiseonika, a 16 aluminijumovih jona oktaedarski okruženo sa po 6 kiseonika.

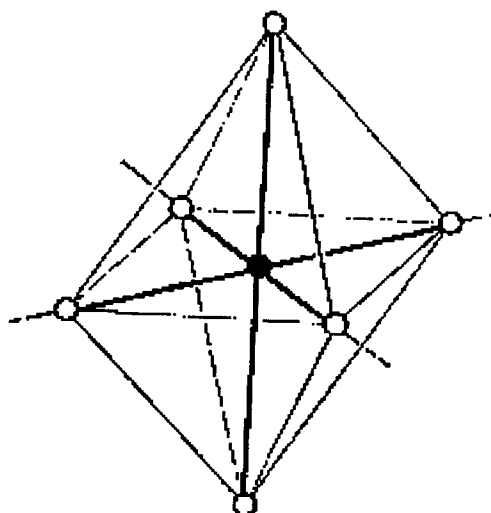


Prema tome, moguće je dobiti tri izomera iste bruto formule  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ali različitih hemijskih i fizičkih svojstva. Kada se postepeno zamenjuje molekula vode sa jonom hlora dobije se:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$                       **ljubičastosiv kristal**
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}] \text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$                       **svetlozelen kristal**
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$                       **tamnozelen kristal**

**Hrom(III)nitrat**, koji je korišćen, dobije se rastvaranjem hrom(III)hidroksida u rastvoru nitratne kiseline. Iz vodenog rastvora kristališe se devet molekula vode,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Ovom stepenu oksidacije (+3) pripada i neobično mnogo kompleksnih jedinjenja koje gradi  $\text{Cr}^{3+}$  jon. Svi ti spojevi imaju koordinacioni broj šest i (kao posledica  $d^2sp^3$  hibridizacije) oktaedarsku strukturu (*slika 2.1.*).



*Slika 2.1.*

Zbog nesparenih elektrona, sva kompleksna jedinjenja koja se dobijaju od  $\text{Cr}^{3+}$  jona, paramagnetična su i pokazuju karakterističnu obojenost.

## 2.2. GVOŽĐE

Element je **VIII-A** grupe u periodnom sistemu, **z=26**, **A=55,847**.

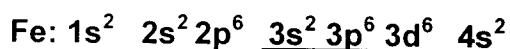
Gvožđe je tehnički najvažniji metal. Vrlo je rasprostranjen u prirodi i čini oko **5%** Zemljine kore. U glavnom se javlja u sklopu svojih oksidnih, silikatnih, sulfidnih i karbonatnih ruda. Redukcijom oksida dobijamo sirovo gvožđe koje sadrži **4,5% ugljenika**, kao i drugih primesa. Uklanjanjem primesa sagorevanjem i smanjenjem sadržaja ugljenika na manje od **1,7%**, dobija se **čelik**.

Gvožđe na vazduhu nije stabilno, gradi hidratizirani oksid **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O**. 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 **γ-FeOOH**. Rđa je karakteristične crvene boje. U kiselinama koje imaju oksidacioni karakter Fe se ne rastvara (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

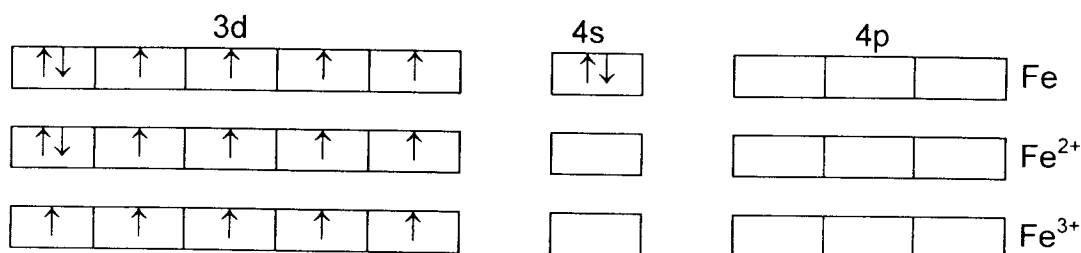
Poznate su četiri polimorfne modifikacije gvoždja **α-Fe**, **β-Fe**, **γ-Fe** i **δ-Fe**. Polimorfne modifikacije **α-Fe**, **β-Fe** i **δ-Fe** imaju kubnu zapreminski centriranu strukturu (**I**), a **γ-Fe** kubnu strukturu površinski centriranu (**F**). Sve polimorfne modifikacije gvoždja imaju različite parametre elementarne ćelije. Prelaz jedne modifikacije u drugu praćen je promenom fizičkih osobina. Svaka modifikacija je stabilna u jednom temperaturskom području. Gvožđe u jedinjenjima može da ima stepen oksidacije **+2**, **+3** i **+6**.

Najveći broj jedinjenja je sa stepenom oksidacije **+2** i **+3** (**+2** imaju uglavnom jonski, a **+3** kovalentni karakter). Sa **+3** i **+2** stepenima oksidacije Fe gradi i velik broj kompleksnih jedinjenja.

Elektronska konfiguracija Fe:



Elektronska konfiguracija poslednjeg energetskog nivoa kod **Fe**, **Fe<sup>2+</sup>** i **Fe<sup>3+</sup>** prikazani su na sledećoj slici:



Metalni radijus za **Fe** je **0,126 nm**, a jonski **Fe<sup>3+</sup>** **0,067nm**. Kompleksni jon **[Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>** je bezbojan.

**Gvožđe(III)nitrat**, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, kristališe sa šest ili devet molekula vode iz rastvora dobijenog rastvaranjem gvožđa u nitratnoj kiselini. Ako je kiselina previše razređena, nastaje gvožđe(II)nitrat, a ako je previše koncentrovana, gvožđe postaje pasivno.

### 3. Čvrsti rastvori

#### 3.1. Osnovni pojmovi

**Faza** je homogeni deo sistema, postojan po fizičkim i hemijskim osobinama. Razne polimorfne modifikacije jedne iste supstance posmatraju se kao odvojene kristalne faze koje imaju karakteristične fizičke osobine.

**Broj komponenata sistema** je minimalan broj komponenti pomoću kojih možemo opisati sastav bilo koje faze nekog sistema.

**Broj stepeni slobode** je broj parametara sistema, koji proizvoljno promenjeni ne menjaju broj i prirodu faza (gasovita, tečna ili kristalna). Parametri sistema su temperatura, pritisak i koncentracija. Broj stepeni slobode  $f$ , komponente  $k$  i faze  $p$ , vezani su relacijom koju zovemo *Gibbs-ovo pravilo faza*:

$$f = k - p + 2$$

Na primer, za jednokomponentni sistem ( $k=1$ ):

$$f + p = 1 + 2$$

drugim rečima, pravilo je sledeće:

$f$	$p$	$f+p$
2	1	3
1	2	3
0	3	3

Tako sistemi koji se sastoje samo od jedne faze (npr. vodena para) mogu u određenim delovima nezavisno menjati parametre bez obrazovanja nove faze, npr. temperatura i pritisak ( $f=2$ ).

Sistem vodena para-voda ( $p=2$ ) ima jedan stepen slobode ( $f=1$ ), tj. bilo kojoj temperaturi u sistemu ne odgovara proizvoljan već strogo određeni pritisak.

Promena veličine jednog od parametara (temperature ili pritiska) bez istovremenog menjanja drugog, vuče za sobom prelaz iz dvofaznog u jednofazni sistem, u kojem su oba parametra nezavisna. Jednokomponentni trofazni sistemi (vodena para, voda i led) nemaju stepene slobode. Temperatura i pritisak pare trofaznog sistema tačno su određeni i zavise isključivo od supstance koja obrazuje sistem. Za dvokomponentne sisteme ( $k=2$ ) pravilo faza dato je sledećim izrazom:

$$f + p = 4$$

Dvokomponentni sistem u stanju ravnoteže ne mora da ima broj faza veći od četiri. Ako je  $f=0$  imamo istovremeno četiri faze, npr. dve tvrde (obe komponente), tečna dvokomponentna (rastvor) i gasovita. U jednofaznom ( $p=1$ ) dvokomponentnom sistemu broj stepeni slobode najviše može biti tri ( $f=3$ ). Nezavisni parametri tog sistema su: temperatura, pritisak i koncentracija.

Sistemi sa kristalnim fazama koje pri temperaturi kristalizacije imaju mali pritisak pare, zovu se kondezovani sistemi. Male promene spoljašnjeg pritiska, u ovim sistemima izaziva jedva primetno pomeranje fazne ravnoteže. Zato pri razmatranju kondezovanih sistema možemo zanemariti gasovitu fazu i uticaj pritiska na ravnotežu. U ovim sistemima obično ravnotežu ispitujemo pod pritiskom od jedne atmosfere, što dovodi do smanjenja stepena slobode. U ovom slučaju pravilo faze se izražava kao:

$$f = k - p + 1$$

Za dvokomponentne sisteme ono menja izgled u:

$$f + p = 3$$

Dvokomponentni kodenzovani sistemi nemaju stepene slobode ( $f=0$ ) ako je broj faza jednak tri ( $p=3$ ). Takav sistem može biti važan pri određenim temperaturama i koncentracijama (npr. dve kristalne faze A i B, i takođe dvokomponentna tečna faza). U trojnom kodenzovanom sistemu maksimalni broj faza koji učestvuju (bez gasovite) je četiri (tri kristalne faze i jedna tečna).

### 3.2. Tvrđi rastvori komponentata koje su uzajamno neograničeno rastvorljive

Tipičan dijagram faznih ravnoteža čvrstih rastvora predstavljen je na slici 3.1. Gornja kriva, **likvidus**, naziva se još i kriva očvršćavanja (kristalizacije). Dok je donja kriva, **solidus** (kriva topljenja). Ove dve krive se seku u dvema tačkama koje odgovaraju temperaturama topljenja čistih komponenti rastvora.

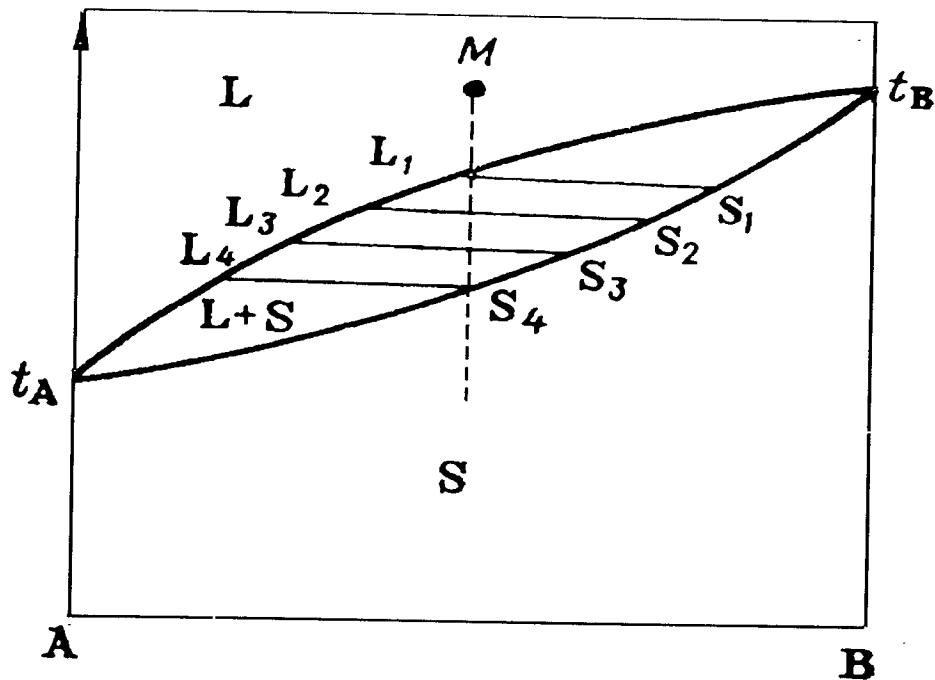
Iznad krive očvršćavanja nalazi se oblast tečne faze (L), dok se ispod krive topljenja nalazi oblast čvrste faze rastvora (S). Oblast koja je ograničena ovim krivama sadrži smešu obe faze rastvora (S+L). Ako posmatramo promene koje nastaju promenom temperature sistema sa dijagrama možemo videti da ako snižavamo temperaturu sistema, sastav koji opisuje tačka M ostaje konstantan sve do linije likvidusa. U tački L<sub>1</sub> javljaju se kristali tog rastvora. Sastav rastvora u S<sub>1</sub> se razlikuje od sastava tečnosti u L<sub>1</sub>, komponenta B je više prisutna zbog njene veće temperature topljenja.

Pretpostavimo da se u procesu hlađenja sastav tečne faze menja od L<sub>1</sub> do L<sub>4</sub>, a sastav čvrstog stanja od S<sub>1</sub> do S<sub>4</sub>. Kristalizacija u sistemu teče dovoljno polako, pa dolazi do obrazovanja prvih kristalića. Ovaj proces se odvija zahvaljujući difuziji unutar same zapremine kristalića koji menjaju svoj

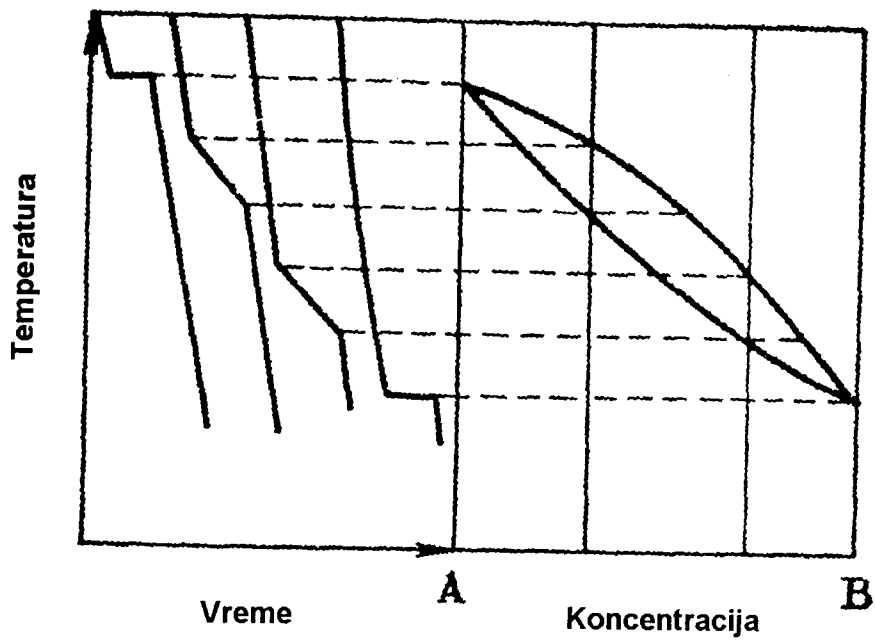


sastav i održavaju ravnotežu sa rastopom, čiji se sastav postepeno menja pri hlađenju.

Kao rezultat ovog procesa dobija se homogeni čvrsti rastvor sa odnosom komponenti kao u polaznoj smeši. Ako je proces kristalizacije brz neće doći do izjednačavanja koncentracija pa će ceo čvrsti rastvor biti smeša kristala različitog sastava.



Slika 3.1.



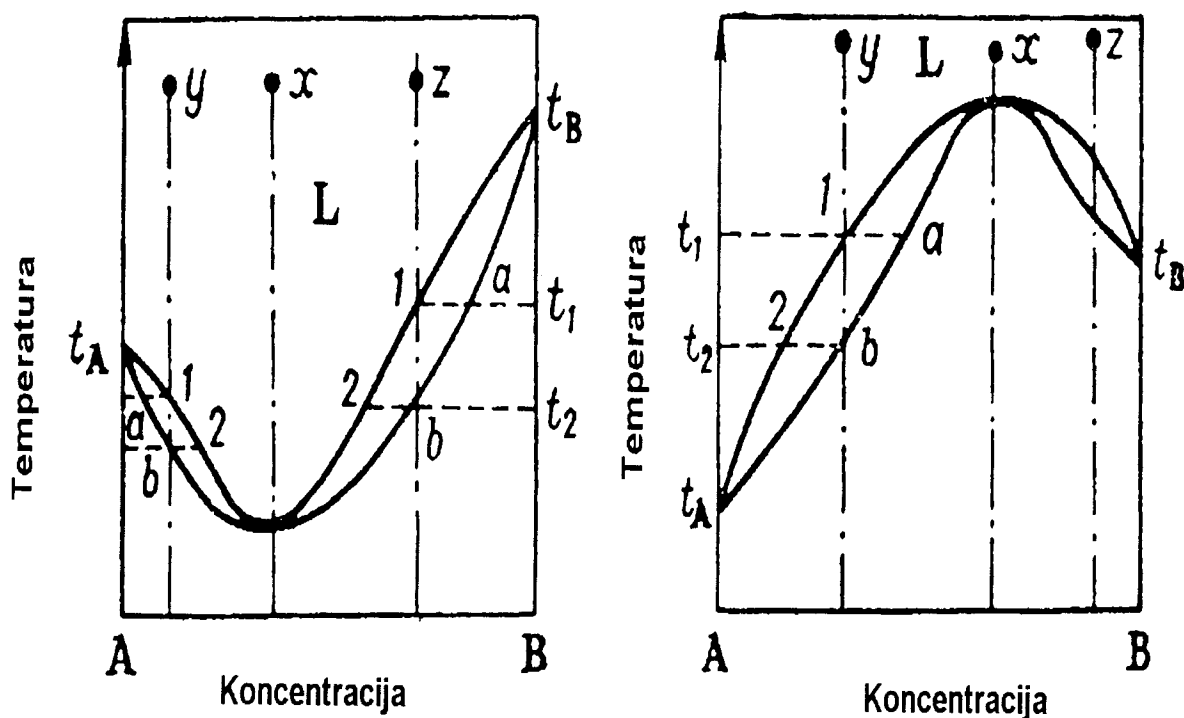
Slika 3.2.

Ponekad se stvaraju kristali sa zonskom strukturom, čiji je sastav obogaćen komponentom sa višom temperaturom topljenja.

Krive hlađenja takvog sistema imaju **dve tačke pregiba** koje odgovaraju početnoj i krajnjoj temperaturi očvršćavanja tečnosti (*slika 3.2.*). Poznati su slučajevi dvokomponentnih sistema koji obrazuju čvrste rastvore, kod kojih se krive očvršćavanja i topljenja presecaju u ekstremnoj tački (*slika 3.3.*). U ovoj tački sastav obe faze (tečna i čvrsta) je jednak. Tečnost sastava **x** je određen ekstremnom tačkom izotermičkog očvršćavanja. Tečnost sastava **z** ili **y** kristališe isto kao i tečnost sastava **M** (*slika 3.1.*).

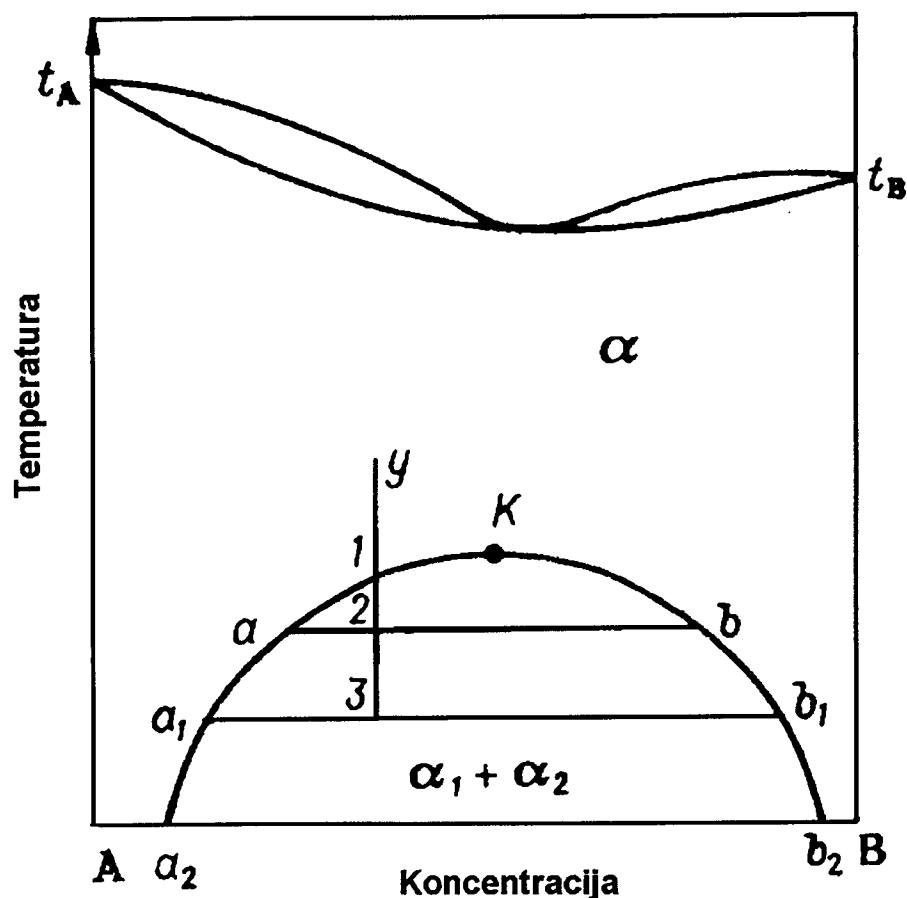
U sistemima obrazovanim od neorganskih jedinjenja, u procesu hlađenja čvrstog rastvora često se obrazuju dve kristalne faze, tj. dva čvrsta rastvora. Ta pojava se zove raslojavanje čvrstog rastvora (*slika 3.4.*). Kriva raslojavanja sa maksimumom u tački **K** karakteriše oblast ograničene mešanosti čvrstih rastvora. Čvrsti rastvor sastava **y** (ohlađen do tačke 1) fizički ostaje homogen. Ako se rastvor ohladi do temperature (označene **tačkom 2**) on se podvrgava raslojavanju na dve kristalne faze čiji se sastav određuje u tačkama **a** i **b**. Kod još nižih temperatura (**tačka 3**) dolazi do daljeg raslojavanja čvrstog rastvora. Snižavanjem temperature, oblast nemešanja obično se širi. Na dovoljno niskoj temperaturi kao rezultat raslojavanja može se obrazovati smeša kristala čistih komponenti **A** i **B**.

Maksimum krive raslojavanja, tačka **K** (*slika 3.4.*), određuje tzv. **kritičnu temperaturu** raslojavanja komponenta **A** i **B**, u čvrstom obliku. Kriva raslojavanja izražava sastav zasićenih rastvora. Na krivama hlađenja čvrstih rastvora moguće je primetiti, osim dva pregiba (na početku i kraju kristalizacije) **treći pregib** koji izražava toplotni efekat raslojavanja.



Slika 3.3.

U sistemima obrazovanim od organskih jedinjenja često pri postepenoj kristalizaciji, u procesu hlađenja čvrstog rastvora, iz jedne fizički homogene kristalne faze obrazuju se dve različite kristalne faze tj. dva čvrsta rastvora.



Slika 3.4.

Osim čvrstih rastvora čije se komponente uzajamno neograničeno rastvaraju, postoje i rastvori sa ograničenom rastvorljivošću komponenti. Ove rastvore možemo podeliti na: **neidealne eutektičke sisteme** u kojima postoji eutektička tačka dva čvrsta rastvora (a ne čistih komponenti), i **peritektički sistemi** koji nemaju eutektičke tačke.

### 3.3. Strukturne promene kod čvrstih tela i tečnosti u blizini tačke prelaza

Poznato je da se mnoge tečnosti složenog sastava lako pothlađuju kao rezultat sporog procesa kristalizacije. U isto vreme pregrevanje čvrstog tela praktično se ne zapaža. Razlog je u tome, što je relativni raspored mikrooblasti u čvrstom telu posledica dislokacije, vakacija, primesa i drugih defekata koji predstavljaju centre početka tečnog stanja. Pri tome topljenje čvrstog tela može početi ispod tačke topljenja. Odsustvo pregrevanja čvrstog tela i sklonost tečnosti ka pothlađivanju ukazuje a to da je postojanje

tečnih zametaka u čvrstom telu izvesnije nego postojanje zametaka čvrstog tela u tečnosti.

Eksperimenti su pokazali da već  $5^{\circ}\text{--}6^{\circ}\text{ C}$  ispod tačke topljenja intenzivnost difrakcionih refleksa polikristalnog **KNCS** postepeno slabi, a istovremeno **raste rasejanje**, karakteristično za rastope. Ovo ukazuje na to da još na samom početku topljenja kristalnog **KNCS** počinje postepena izmena njegove strukture koja nastaje zbog **razilaženja strukturnih lanaca** i slojeva. Možemo zaključiti da kriva intenzivnosti ne može tačno ukazati na temperaturu topljenja već više odgovara početku intervala topljenja.

Strukturne izmene kod **tankog filma indijuma**, posmatrane su pri približavanju tački topljenja. Došlo se do zaključka da značajne promene nastaju na početku intervala topljenja i traju u temperaturnom intervalu od oko  $10^{\circ}\text{ C}$ .

Ovim eksperimentom je potvrđeno da se kristalni uzorci ne tope na strogo određenoj temperaturi već u nekom vremenskom intervalu. Dužina ovog vremenskog intervala zavisi od dimenzija kristalnog uzorka, defekta kristalne rešetke kao i od nekih drugih faktora.

Zna se još da pri normalnim uslovima metali poseduju određenu temperaturu topljenja, međutim kada se metal podvrgne neprekidnom dejstvu X-zraka temperatura faznog prelaza se snižava. Ovaj fenomen izražen je više pri procesu kristalizacije nego pri procesu topljenja. Snižavanje temperature topljenja objašnjava se narušavanjem najbližeg okruženja, tj. slabljenjem međuatomskih veza usled dejstva X-zračenja.

### 3.5. Izomorfizam čvrstih rastvora

Jedinjenja koja smo ispitivali spadaju u grupu čvrstih rastvora. Navešćemo potrebne uslove koje rastvor treba da zadovolji kako bi smo mogli da ga posmatramo kao **čvrsti rastvor**. U zavisnosti od osobina koje pokazuju čvrsti rastvori možemo ih podeliti u nekoliko podvrsta.

**Izomorfizmom** se naziva pojava postojanja različitih jedinjenja jednakih spoljašnjih habitusa sa gotovo jednakim uglovima među ravnima. Početkom XVIII veka *Mitčerlih* je primetio da različite kristalne supstance imaju gotovo istu spoljašnju formu i slične uglove među ravnima. Kasnije je otkriveno da se izomorfizam javlja i kod jedinjenja različitih hemijskih sastava, kao i kod veštački dobijenih kristala.

Kao jedan od uslova pojave izomorfizma može se uzeti **izostrukturnost** (identičan raspored atoma u elementarnoj ćeliji kristala). Kasnije je dokazano da nije neophodno da kristali budu izostrukturni. Danas se kao uslov za ispoljavanje izomorfizma smatra obrazovanje kristalnih čvrstih rastvora (izomorfne smeše). U strukturi koja se formira dolazi do zamene atoma, tj. jona koji su bliski po dimenzijama i svojstvima.

**Izomorfna jedinjenja<sup>2</sup>** (za jonska sjedinjavanja) su izomorfni kristali koji obrazuju čvrste rastvore i zadovoljavaju sledeće uslove:

- Sličnost u pogledu tipa hemijske veze.
- Elementarne ćelije kristalnih struktura komponenti koje obrazuju čvrste rastvore sadrže isti broj jona (formulskih jedinica).

- Parametri elementarne ćelije (kristalografske ose i uglovi) komponenti su bliski po dimenzijama.

Za neizomorfna jedinjenja<sup>2</sup> smatramo neizostrukturalna jedinjenja, kao i izostrukturalna jedinjenja koja ne obrazuju čvrste rastvore.

Tabela 3.1. daje osnovne fizičke i hemijske karakteristike ispitivanih jedinjenja. Na osnovu idetičnih položaja odgovarajućih atoma u elementarnoj ćeliji kristala, može se reći da se radi o izostrukturalnim jedinjenjima (izostrukturalnost možemo smatrati za uži pojam izomorfizma).

hemijaska formula jedinjenja	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
parametri elementarne ćelije (Å)	a=13,967(1) b=9,6528(9) c=10,981(1) $\beta=95,41^\circ(1)$	a=13,989(1) b=9,701(1) c=11,029(1) $\beta=95,52^\circ(1)$
kristalografski sistem	monoklinik ( $a \neq b \neq c$ , $\alpha = \gamma = 90^\circ$ )	monoklinik ( $a \neq b \neq c$ , $\alpha = \gamma = 90^\circ$ )
zapremina elementarne ćelije	1473,87	1489,078
broj molekula po elementarnoj ćeliji z	4	4
prostorna grupa	$P2_1/c$	$P2_1/c$
rendgenska gustina	1,802	1,800
relativna molekulska masa	400,15	404,00
tačka topljenja	60	47,2
elektronegativnost metalnog atoma	1,6	1,8

Tabela 3.1.

<sup>2</sup> Po Grimu

## 4. Spektrometar

U ovom radu korišćen je **metod difrakcije X-zraka na praškastim uzorcima**. Ovaj metod nam je omogućio identifikaciju uzoraka čvrstih rastvora kao i indeksiranje pikova na difraktogramu što je potvrdilo izostruktornost sa polaznim jedinjenjima. Tačka topljenja čvrstog rastvora sa različitim koncentracijama Fe je određena iz temperaturnog praćenja difraktograma praha počevši od sobne temperature pa do tačke topljenja. Tačnost rezultata dobijena ovom metodom je zadovoljavajuća, a vreme eksperimenta kraće (u odnosu na druge metode). U ovoj glavi daćemo detaljniji opis samog uređaja.

### 4.1. Istorijski razvoj

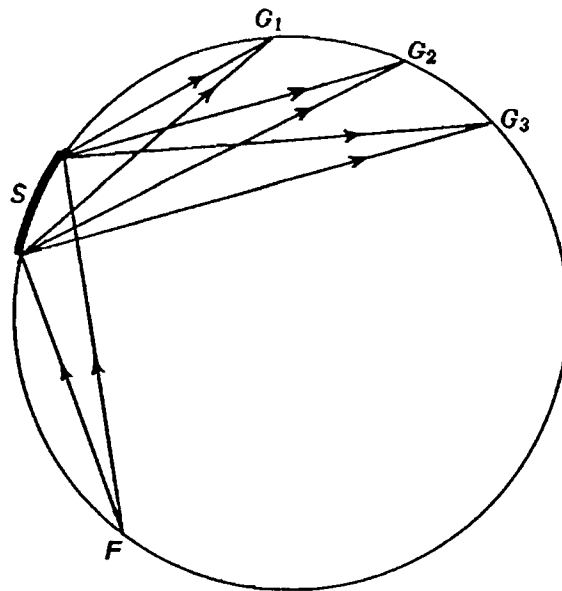
Principi koje koristi spektroskopija nisu novi. Još 1913. *Bragg* je svojim jonizacionim spektroskopom vršio merenja refleksa dobijenih sa kristalografskih ravni u kristalu. Termin "**spektroskopija X-zračenjem**" trebalo bi da se odnosi samo na metode koje koriste instrumente za analizu kristalne rešetke sa polihromatskim zračenjem. Međutim danas se ovaj termin koristi i za uređaje koji u analizi koriste monohromatsko zračenje koje se difrakuje na kristalnoj rešetci uzorka. Današnji spektrometri koriste lokalne merače inteziteta zračenja, a ne fotografski film, U analizi praha uglavnom se koristi scintilacioni brojač za detekciju X-zraka.

Zbog male osetljivosti jonizacioni **detektor** ima veoma ograničen uspeh u merenju relativno slabih refleksa praha. Principijelne slabosti prvih spektroskopa su bile nedostaci parafokusne geometrije, koja je rezultirala slabim signalom. Prvi *Geiger-Muller* spektrometar je prvobitno razvijen u *US Naval Reserch Laboratory* od strane *Friedman-a*.

### 4.2. Difraktometar za prah

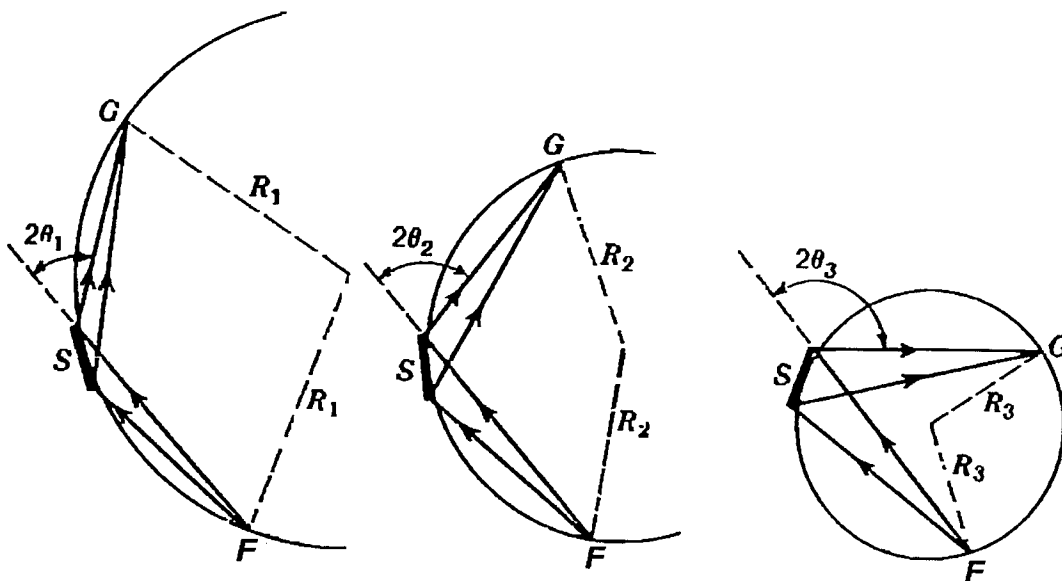
Zakrivljeni uzorak **S** daje refleksa sa kristalografskih ravni rešetke  $d_1$ ,  $d_2$  i  $d_3$  koji su fokusirani u tačkama **G**<sub>1</sub>, **G**<sub>2</sub> i **G**<sub>3</sub> respektivno (*slika 4.1.*). Radijus fokusnog kruga je konstantan, ali rastojanja **SG**<sub>1</sub>, **SG**<sub>2</sub> i **SG**<sub>3</sub> se menjaju za različite refleksa.

U parafokusnom difraktometru (*slika 4.2.*), brojač **G** kruži oko uzorka **S** tako da rastojanje uzorak-brojač (**SG**) ostaje konstantno. Uzorak se pravi zaravljn na krajevima i rotira ugaonom brzinom dva puta manjom od ugaone brzine rotacije brojača, tako da površina uzorka sve vreme ostaje tangenta na na fokusni krug. Kako brojač **G** kruži oko uzorka **S** prema većim uglovima,  $2\vartheta$ , radijus fokusnog kruga se smanjuje. Fokusni krug za radijuse **R**<sub>1</sub>, **R**<sub>2</sub> i **R**<sub>3</sub>, daje refleksa za uglove skretanja  $2\vartheta_1$ ,  $2\vartheta_2$ ,  $2\vartheta_3$  respektivno (*slika 4.2.*).



Slika 4.1.

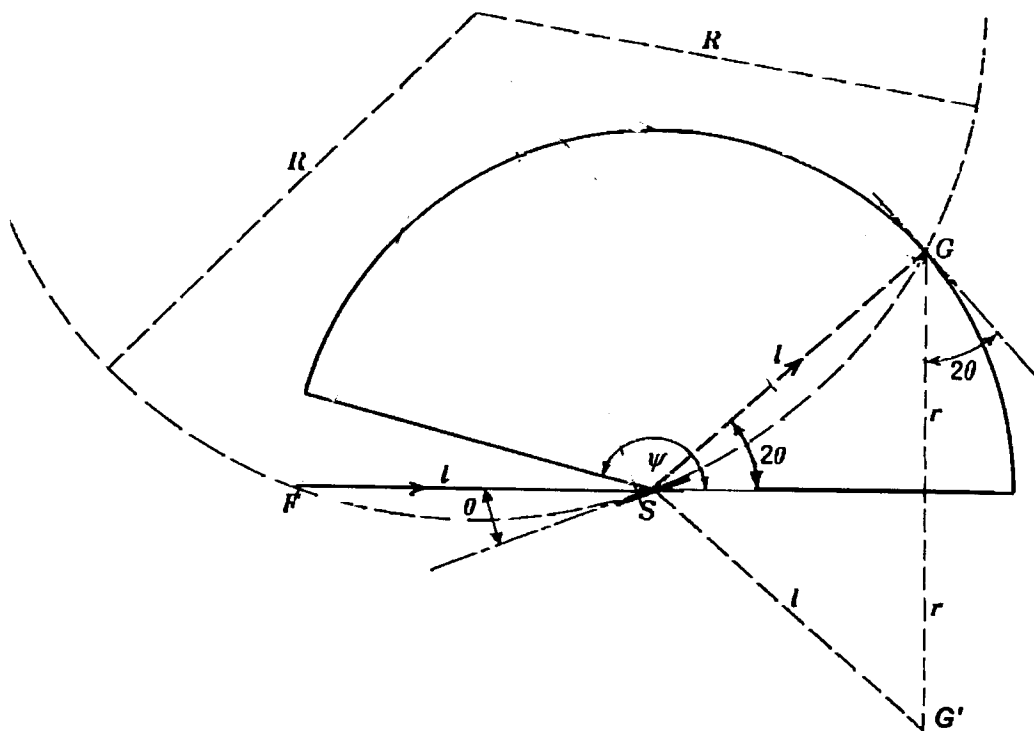
Za refleks ugla  $2\vartheta=0^\circ$   $R=\infty$ , a za  $2\vartheta=180^\circ$   $R$  ima minimalnu vrednost, pri čemu je  $SF/2=SG/2$ . Iz više razloga nije pogodno da se fokus nalazi u tački  $G$ . Praktično, problemi nastaju zbog ravnog (a ne zakrivljenog uzorka) kao i osobina trodimenzionalnog sistema (konačne dimenzije uzorka....).



Slika 4.2.

Ako ograničimo divergenciju snopa na svega nekoliko stepeni i isključimo trodimenzionalne osobine sistema, aberacija se u raznim aspektima može održati malom.

Slika 4.3. detaljnije prikazuje karakteristike nekih od rešenja za idealizovane dvodimenzionalne parafokusne difraktometre. Ravan uzorak  $S$  je tangentan na fokusni krug radijusa  $R$ . Rastojanje (uzorak-izvor)  $FS$  i rastojanje (uzorak-brojač)  $SG$  su jednaki.  $l$  je radijus kruga po kom brojač  $G$  obilazi oko uzorka  $S$ . Trougao  $SGG'$  je osni presek kroz difrakcionu kupu sa uglom  $2\theta$  pri vrhu (divergirajući od  $S$ ) u ravni geometrijskog luka. Difraktovani zraci dolaze u približan fokus  $G$  na pukotinu koja propušta snop. Pošto zraci uđu u Gajger-Milerov brojač ponovo divergiraju. Analiza slike 4.3. pokazuje da  $R$  zavisi od ugla  $\theta$ , kao  $R=l/(2\sin\theta)$ . Ova difrakciona kupa, prekinuta pukotinom koja prima zračenje, za osnovu ima krug poluprečnika  $r=l\sin 2\theta$ . Ugao  $\psi$  predstavlja granični ugao goniometarskog luka, koji je kod ranijih difraktometara bio  $90^\circ$ , a danas kod novih uređaja povećan je do  $165^\circ$ .



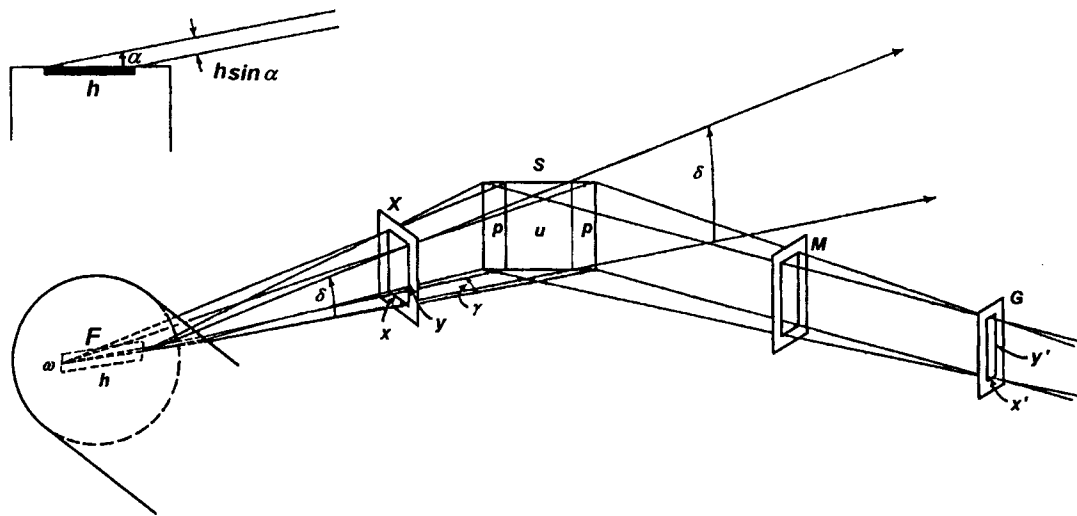
Slika 4.3.

Slika 4.4.a. pokazuje geometriju difraktometra (koji su dizajnirali Friedman i Norelc). Fokus je postavljen tangencijalno na pravac prostiranja X-zračenja (kod Debye-Scherrer-ove fotografske tehnike) kada su korištene pukotine. Ugao posmatranja,  $\alpha$ , je napravljen manji (od  $1,5$  ili  $2,0^\circ$ ) kako bi se poboljšala moć razlaganja. Dalja redukcija ugla poboljšala bi rezoluciju, ali samo po cenu značajnog gubitka inteziteta zračenja. Divergencija primarnog snopa ograničena je u horizontalnoj ravni dimenzijom  $x$ , a u vertikalnoj ravni dimenzijom  $y$  pravougaonog otvora  $X$ . Horizontalna i vertikalna divergencija su određene uglovima  $\gamma$  i  $\delta$ , respektivno.



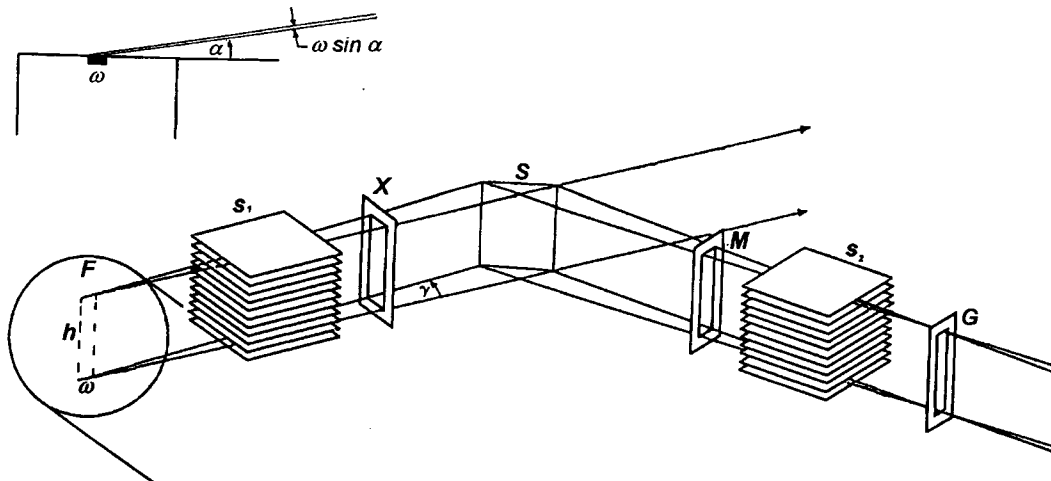
Deo površine **praškastog uzorka**, pravougaonog oblika, ozračenog snopom X-zraka sastavljen je od zone **u** maksimalnog inteziteta i dve bočne zone **p** delimičnog inteziteta ozračenja. U tački **G** difraktovano zračenje je dovedeno do približne linije fokusa i primljeno kroz pukotinu pravougaonog oblika dimenzija  $x'$  i  $y'$ . Ravan fokusnog kruga nalazi se u horizontalnoj ravni. U praksi X-zraci koji više vertikalno skreću isključeni su smanjivanjem dimenzije  $y'$ , kao što je prikazano na slici 4.4.a. Tipično ograničenje vertikalne divergencije je  $2^\circ$ . Uobičajene radne vrednosti divergencije primarnog zračenja su  $\gamma=1,5^\circ$  i  $\delta=3,0^\circ$  ili manje.

Kod novijih difraktometara uvedene su dve novine koje poboljšavaju moć razlaganja (koja je bila nedostižna Geiger-ovoj kameri). Kao prvo, fokusna linija vidi se bočno, što je prikazano na slici 4.4.b. Tako da je dati izvor širine  $\omega \sin \alpha$  (slika 4.4.a). Drugo, velika vertikalna divergencija u ovom slučaju ograničena je na  $2^\circ$  sa dva **Soller-ova** kolimatora  $S_1$  i  $S_2$  (za upadno i difraktovano zračenje, respektivno). Takav kolimator sastoji se od velikog broja bliskih paralelnih metalnih pločica. One imaju ulogu da razdvoje X-zrake na velik broj paralelnih horizontalnih delova. Svaki deo ima tačno određenu vertikalnu divergenciju. Na ovaj način zračenje sa proširenog izvora može se iskoristiti bez stvaranja ozbiljne aberacije u fokusu, do očekivane vertikalne divergencije. Veliko poboljšanje inteziteta X-zračenja postignuto je na račun bitnog, ali ne i neprihvatljivog gubitka inteziteta zračenja.



**h**-dužina otvora; **w**-širina otvora; **X**-divergetna pukotina; **M**-pukotina koja prima zračenje; **G**-difrakciona pukotina.

Slika 4.4.a



Slika 4.4.b.

Pozadinski fon je donekle smanjen postavljanjem "**divergentne pukotine**" u tački **M** (slika 4.4.a.-b.). Kod oba (starijeg i modernijeg modela) spektrometra ovi otvori isključuju iz uređaja za primanje celokupnog X-zračenje deo zračenja koje ne dolazi od uzorka. Potreba za dodatnim kolimatorom zavisi delom i od talasne dužine X-zraka, kao i od dizajna same rendgenske cevi. Iako **Soller-ove** pločice mogu biti napravljene od **bakra** ili **nikla** bez ozbiljnijih posledica poželjno je da se za izradu koriste i **tantal** ili neki drugi metal velikog atomskog broja, kako bi se izbegla moguća **K** fluorescencija, koja bi povećala fon. Pločice moraju biti precizno poređane i poravnate u njihovom kućištu kako bi obezbedile minimalne gubitke difraktovanog zračenja. Današnji difraktometri poseduju pločice čiji je odnos dužina-razmak približno **30**, tako da je vrednost vertikalne divergencije oko **2°**.

#### 4.3. Visokotemperaturni dodatak za difraktometar

Model **HTK-10** je visokotemperaturni dodatak koji se koristi sa **Philips Pw 1350** –goniometrom i omogućava difrakcionu analizu uzoraka zagrejanih sve do temperature od **1600°C**.

Merenja se mogu vršiti pri normalom atmosferskom pritisku do temperature od **1200°** ili pri sniženom pritisku ili u atmosferi nekog idealnog gasa do **1600° C**. Visokotemperaturni dodatak sastoji se od nosača uzorka (ploča koja je napravljena od tantala), glave za hlađenje, termopara od **Pt-10% RhPt** koji meri **T uzorka** i kućišta koje omogućava snimanje uzorka u atmosferi zaštitnog gasa ili pod sniženim pritiskom. Kontroler temperature **HTK-10** pri merenju obezbeđuje visoku stabilnost željene temperature.

Tolerancija termopara u intervalu od **0°** do **600°C** iznosi **3°**, a u intervalu od **600°** do **1600°C** linearno se povećava od **3°** do **8°**. Razlika u temperatura uzorka i termopara zavise od veličine električnog otpora nastalog prilikom provođenja struje kroz uzorak, kao i od toplotnog kapaciteta samog uzorka.

Za kvalitet merenja bitno je pravilno namestiti uzorak za snimanje. Ploču koja drži uzorak namaže se šelakom, a zatim se praškasti uzorak nanosi ravnomerno u tankom sloju špatulom. Debljina sloja koji se nanosi trebao da bude oko **0.1mm**.

Uzorak treba postepeno zagrevati kako bi se izbeglo stvaranje mehurića na površini uzorka. Neophodno je pre zagrevanja proveriti da li se termopar nalazi u geometrijskoj sredini uzorka. Zagrevanje uzorka u toku merenja mora biti dovoljno sporo da bi moguće promene u kristalnoj strukturi bila stabilisana pre početka merenja.

#### **4.4. Karakteristike difraktograma korištenog pri merenju**

Za merenje smo koristili goniometar tipa **Philips Pw 1350**. Opseg snimanja ugla difrakcije,  $2\theta$ , ovog goniometra se kreće od  $-38^\circ$  do  $+175^\circ$ . Brzina snimanja može se podešavati i kreće se od  $18^\circ$  u minuti do  $2^\circ$  u minuti. Mi smo snimali brzinom od  $1^\circ$  u minuti. Greška merenja za ugao difrakcije  $2\theta$  iznosi  $\pm 0.0025^\circ$ . Dimenzije pukotina koje primaju zračenje su **0,1** i **0,2 mm**, dok je širina pukotina na kojima se rasejava zračenje je  $4^\circ$  i  $1^\circ$ .

Za difrakciju je korišćeno X-zračenje sa Cu-antikatomom. Reflektovano zračenje je monohromatizovano **Ni** filtrom. Pored ovog filtera postoje još kao opcija filter od **Zr** za **MoK $\alpha$** , **Fe** filter za **CoK $\alpha$** , **Mn** filter za **FeK $\alpha$** , **V** filter za **CrK $\alpha$**  karakteristično X-zračenje. Divergencija snopa se kreće od  $1^\circ$  do  $4^\circ$ . Pored difrakcije na uzorku, javlja se fluorescentno rendgensko (ili sekundarno) zračenje kao posledica pobuđivanja elektronskih nivoa gvožđa u ispitivanom uzorku. Ovo sekundarno zračenje na difraktogramu registrujemo kao dodatni fon. Ova pojava je intezivna ukoliko je materijal od koga je napravljena anoda (u našem slučaju od bakra  $Z=29$ ) dominantan element u ispitivanom jedinjenju ili mu je blizak po mestu u periodnom sistemu.

## 5. Položaj i orijentacija ravni u kristalima

### 5.1. Difrakcija X-zraka na kristalnom uzorku

Početak veka, pod uticajem svojih kolega, *Laue* je pretpostavio analogiju između pojave difrakcije vidljive svetlosti i X-zračenja (obe vrste zračenja spadaju u grupu elektromagnetnog zračenja). Ako vidljiva svetlost difraktuje na optičoj rešetki koraka talasne dužine tog elektromagnetnog zračenja, *Laue* je zaključio da bi na uređenoj kristalnoj rešetki čija su međuravanska rastojanja reda talasne dužine X-zračenja trebalo doći do difrakcije koja bi za rezultat dala pozitivnu interferenciju X-zraka<sup>3</sup>. Postoje tri modela koji opisuju ovu pojavu. To su:

- *Laueov* model<sup>4</sup>,
- *Bragov* model,
- *Evaldova* konstrukcija.

### 5.2. Difrakcioni uslovi

Da bi se obrazovao jak difraktovani zrak moraju biti zadovoljene istovremeno tri jednačine (*Laueove* jednačine):

$$\vec{a} \cdot \Delta\vec{k} = 2q\pi, \quad \vec{b} \cdot \Delta\vec{k} = 2r\pi, \quad \vec{c} \cdot \Delta\vec{k} = 2s\pi \quad (5.1.)$$

gde su  $q, r, s$  celi brojevi,  $\Delta\vec{k}$  jedinični vektor u pravcu rasejanja, a  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  kristalografske ose. Ove jednačine se mogu rešiti po,  $\Delta\vec{k}$  kao što se može pokazati i da su ove jednačine ekvivalentne sa *Bragovim* zakonom.

Ukoliko su ose  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  uzajamno ortogonalne važi:

$$\Delta\vec{k} = 2\pi \left( \frac{q}{a} \vec{a}_o + \frac{r}{b} \vec{b}_o + \frac{s}{c} \vec{c}_o \right) \quad (5.2.)$$

gde su  $\vec{a}_o, \vec{b}_o, \vec{c}_o$  jedinični vektori u pravcu kristalografskih osa.

Radi lakšeg rešavanja same strukture elementrne ćelije uvodi se pojam recipročne rešetke:

$$\vec{A} = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot 2\pi \quad \vec{B} = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot 2\pi \quad \vec{C} = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \cdot 2\pi \quad (5.3.)$$

<sup>3</sup> To je bilo u februaru 1912.god., 1914.god. *Laue* je dobio Nobelovu nagradu.

<sup>4</sup> Iz ovog modela izvedena su i ostala dva modela.

gde su  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{C}$  osnovni vektori translacije recipročne rešetke, koji su ortogonalni samo ako su  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  ortogonalni.

Svakoј realnoj strukturi mogu se pridružiti dve rešetke: rešetka kristala i recipročna rešetka. Veza između ovih rešetki je određena gornjim relacijama. Vektori u realnoj rešetki imaju dimenziju dužine  $a$  u recipročnoј rešetki imaju dimenziju (dužina)<sup>-1</sup>. Rešetka kristala je rešetka u Euklidskom prostoru, a recipročna rešetka je rešetka u Furijeovom prostoru. Čvorovi rešetke kristala dati su (sa vektorom položaja  $\vec{\rho}$ ):

$$\vec{\rho} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c} \quad (5.4.)$$

gde su  $m$ ,  $n$ ,  $p$  celi brojevi. Na sličan način definišemo čvorove recipročne rešetke,  $\vec{G}$ , u Furijeovom prostoru:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C} \quad (5.5.)$$

gde su  $h, k, l$  (celi brojevi) *Milerovi* indeksi. Svaki položaj u Furijeovom prostoru ima smisla, ali čvorovi recipročne rešetke, definisani gornjim izrazom, imaju posebnu važnost.

Laueove jednačine za difrakciju talasa (5.1.) će biti zadovoljena ako je  $\Delta\vec{k}$  jednako bilo kom vektoru recipročne rešetke  $\vec{G}$ . Difrakcioni uslov je:

$$\vec{G} = \Delta\vec{k} \quad (5.6.)$$

Difraktogram je mapa recipročne rešetke kristala.

### 5.3. Razmak među ravnima kristalne rešetke

Razmak između kristalografskih ravni  $d(hkl)$  za ravni  $(hkl)$  kristalne rešetke jednak je:

$$\frac{2\pi}{|\vec{G}(hkl)|} = d(hkl) \quad (5.7.)$$

što sledi iz relacije (5.6.) odnosno da je:

$$\frac{2\pi}{|\Delta\vec{k}|} = d(hkl) \quad (5.8.)$$

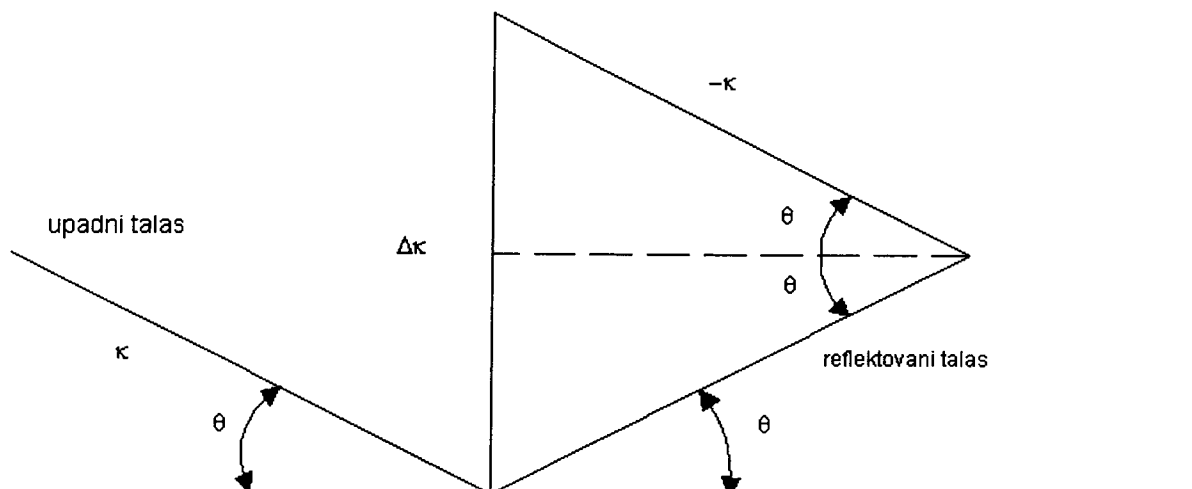
i sa slike 5.1. vidimo da je:

$$|\Delta\vec{k}| = (4\pi/\lambda) \cdot \sin\theta \quad (5.9.)$$

gde je  $\theta$  ugao refleksije.

Tada (5.9.) postaje poznata relacija:

$$\lambda = 2d(hkl) \cdot \sin \theta$$



Slika 5.1.

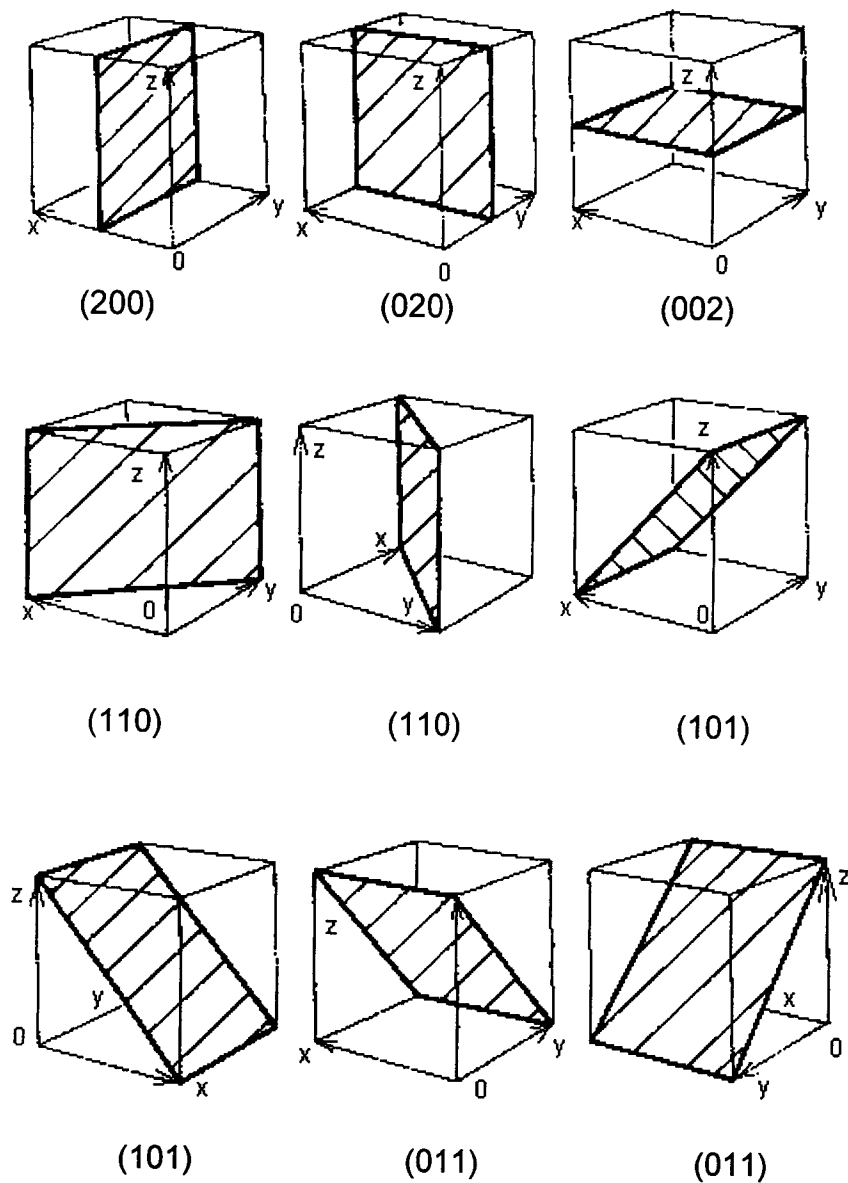
koja odgovara Bragovom uslovu samo bez faktora  $n$ . Ako  $h$ ,  $k$  i  $l$  imaju zajednički faktor  $n$  difraktovani zraci odgovaraju refleksiji  $n$ -tog reda od skupa odgovarajućih kristalografskih ravni. Svakom čvoru recipročne rešetke odgovara refleksija\* kristalografskih ravni. Pošto difrakcioni eksperimenti određuju čvorove recipročne rešetke, mi na osnovu njih možemo da rekonstruišemo kristalnu rešetku.

#### 5.4. Položaj, orijentacija i Milerovi indeksi nekih kristalografskih ravni

Položaj i orijentacija kristalografskih ravni se mogu odrediti na osnovu tri čvorova u ravni, pod uslovom da ovi čvorovi ne leže na jednoj pravoj liniji. Ako svaki od čvorova leži na nekoj od kristalografskih osa ravan može biti određena poznavanjem položaja ovih čvorova – njihovom udaljenosti od koordinacionog početka, izraženih preko konstanti rešetke. Ako, npr. atomi koji određuju ravan imaju koordinate  $(1/4, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$ ,  $(0, 0, 1/2)$  u odnosu na osnovne vektore translacije (kojima su definisane ove kristalografske ose) i neki koordinatni početak, tada se ova ravan može posebno odrediti pomoću tri broja  $1/4, 1, 1/2$ .

Za strukturnu analizu je korisnije da se orijentacija ravni odredi pomoću **Milerovih indeksa**, kao što je to prikazano na slici 5.2.

\* sa odgovarajućih skupova kristalografskih ravni



Slika 5.2.

Da bi smo odredili *Milerove* indekse neke ravni prvo izrazimo dužinu odsečka, koje ravni odseca na osama  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , preko konstanti rešetke. Ose mogu biti primitivne ili neprimitivne. Zatim je potrebno uzeti recipročne vrednosti ovih brojeva i redukovati ih na cele brojeve, koji ostaju u istoj složenoj proporciji. Ovi celi brojevi se stavljaju u zagradu:  $(hkl)$ .

Indeksi  $(hkl)$  mogu označavati jednu ravan ili skup paralelnih ravni. Ako ravan preseca osu na njenom negativnom delu, odgovarajući indeks je negativan, i to se označava stavljanjem znaka "minus" iznad indeksa:  $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ . Pljosni kocke kubnog kristala su date sa:

$$(100), (010), (001), (\bar{1}00), (0\bar{1}0) \text{ i } (00\bar{1}).$$

Ravni, ekvivalentne po simetriji, se označavaju pomoću milerovih indeksa u vitičastoj zagradi, npr. sve pljosni kocke se mogu označiti sa  $\{100\}$ .

Često, jednostavno, govorimo o ravnima **100**. Ravan **200** je paralelna ravni **100** ali seče osu  $a$  na  $\frac{1}{2}$ .

Indeksi nekog pravca u kristalu se predstavljaju skupom najmanjih celih brojeva, koji stoje u istom odnosu kao komponente nekog vektora (istog pravca) izražene preko osnovnih vektora translacije. Ovi celi brojevi se stavljaju u uglaste zagrade: **[hkl]**.



## 6. Rezultati merenja

### 6.1. Priprema uzoraka

Uzorci su dobijeni tako što su, u zadatim molarnim odnosima *nitrat gvožđa* ( $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) i *nitrat hroma*<sup>5</sup> ( $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) rastvoreni u vodi. Zatim su, zbog neodgovarajućih spoljašnjih uslova (velike vlažnosti vazduha), uzorci pušteni da se iskristališu na sobnoj temperaturi u eksikatoru. Usled stabilnih uslova kristalizacije dobijena je karakteristična polikristalna struktura uzoraka čija se boja menjala sa koncentracijom komponenata. **Fotografije 6.1.-6.5.**

Kao što se sa fotografija može videti, sa povećanjem koncentracije *hroma* u uzorcima dolazi do stvaranja sitnijih kristalnih oblika na površini uzoraka. Na fotografiji br. 6.2. može se primetiti karakteristična ljubičasta boja *hromovih* jedinjenja o kojima smo ranije pisali. Na ovom mestu potrebno je naglasiti da su uzorci sa koncentracijom *hroma*  $X=0,75$ ;  $X=0,50$  i  $X=0,25$  sintetizovani ranije i da se postupak kristalizacije odvijao na sobnoj temperaturi van eksikatora. Zbog uslova kristalizacije kod ovih uzoraka prisutna je karakteristična naradžasta boja pojedinih delova koja se može pripisati formiranju hidroksida gvožđa (rđe).



**Fotografija 6.1.**  
**procentni sastav Cr 92%**

<sup>5</sup> treba naglasiti da su i nitrat gvožđa i nitrat hroma hidroskopi



*Fotografija 6.2.*  
**procentni sastav Cr 95%**



*Fotografija 6.3.*  
**procentni sastav Cr 90%**



Fotografija 6.4.  
**procentni sastav Cr 85%**



Fotografija 6.5.  
**procentni sastav Cr 80%**

## 6.2. Indeksiranje linija kod metode praha

Snimanjem difraktograma praha merimo položaje i intezitete difraktovanog X-zračenja od ispitivanog uzorka. Znajući  $2\theta$  za određeni pik možemo izračunati međuravansko rastojanje u kristalu sa kojeg je ostvarena difrakcija (relacija 5.9.). Ravni su okarakterisane određenim *Milerovim* indeksima (hkl), koji su povezani sa izmerenom vrednošću  $d$  određenim relacijama u zavisnosti od kristalografskog sistema. Za kubni sistem relacija je:

$$\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = d \quad (6.1.)$$

Za monoklinski sistem je:

$$\frac{b}{\sqrt{\frac{(h/a)^2 + (l/c)^2 - \frac{2hl}{ac} \cos \beta}{\sin^2 \beta} + k^2}} = d \quad (6.2.)$$

Kao što se vidi iz ovih relacija za povezivanje  $d$  i (hkl) indeksa potrebno je poznavanje parametara elementarne ćelije kristala  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $\beta$ . U slučaju visoke simetrije (kubni sistem) moguće je na osnovu vrednosti  $d$  odrediti i parametar  $a$ , uzimajući različite kombinacije indeksa  $h, k, l$  čiji zbir kvadrata ima minimalnu vrednost.

Ova analitička metoda može se primeniti direktno i na kristalne rešetke koje nemaju kubnu kristalnu strukturu. Indeksiranje je olakšano ako su poznati parametri elementarne ćelije kristala. Ukoliko ima dovoljan broj linija ( $d$ -ova) možemo na osnovu poznatih (hkl) indeksa odrediti parametre elementarne ćelije.

Jednačina za određivanje sistematske greške za  $d$  je :

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \text{ctg} \theta \cdot \Delta \theta \quad (6.3.)$$

u određivanju  $d$  vrednosti iz manjih

odakle se vidi da je greška u uglova veća. U analizi su korišćene su vrednosti parametara ćelije  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $\beta$ , koji su određeni oscilatornom metodom na monokristalu sa ciljem da za svaku liniju odredimo indekse  $hkl$ . Počevši od malih vrednosti za  $hkl$  i uvrštavajući ih u jednačinu (6.2) računali smo vrednost za  $d$ . Upoređujući računatu vrednost i očitane vrednosti  $d$  sa difraktograma procenili smo slaganje ove dve vrednosti. Smatrali smo da je slaganje bilo dobro ako je razlika bila manja od greške koju smo napravili očitavanjem  $2\theta$  odnosno  $d$  sa difraktograma.

Za neke uglove može se dobiti i po nekoliko vrednosti za  $hkl$  indeksa (naročito za velike vrednosti ugla  $\theta$ ). Kako je refleksija intezivnija od ravni sa nižim vrednostima (hkl) indeksa, u toku rada, ukoliko smo imali veći broj mogućnosti birali smo kombinaciju sa najnižim brojnim vrednostima  $hkl$  i sa što većim brojem indeksa sa nultom vrednošću.

Pri izboru koeficijenta treba voditi računa još o simetriji koju pokazuje kristalna rešetka (u našem slučaju je to primitivna rešetka  $P2_1/c$ ). Refleksi čiji indeksi zadovoljavaju određene uslove ( $hkl = \bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ,  $\bar{h}kl = h\bar{k}l$ ) su jednaki.

### 6.3. Kvantitativna analiza čvrstog rastvora metodom difrakcije na prahu

U tabeli 6.1. date su vrednosti za  $2\theta$ ,  $d$ , i  $hkl$  indekse koji odgovaraju karakterističnim kristalografskim ravnima. Sa difraktograma čvrstih rastvora različitih koncentracija gvožđa ( $X=0,02$ ;  $X=0,05$ ;  $X=0,10$ ;  $X=0,15$ ;  $X=0,20$ ) na sobnoj temperaturi ( $T=298K$ ) očitane vrednosti  $2\theta$ . Međuravanska rastojanja  $d$  računata su na osnovu Bragove formule. Indeksiranje smo vršili na osnovu ASTM tablica i postojećih rezultata za Cr(III)nitrat nonahidrat (\*).

$2\theta$ mer.	$d(\text{Å})$ mer.	$2\theta$ teor.	$d(\text{Å})$ teor.	$h,k,l$	jedinjenje	
13,4	6,61	13,4	6,60	1 1 -1	*	
14,0	6,32	14,1	6,26			$\gamma$ gvožđe oksid
15,0	5,90	18,0	5,93			$\gamma$ gvožđe oksid
15,6	5,68	15,8	5,60	2 -1 0	*	X=0,02
18,5	4,79	18,5	4,80			gvožđe hidroksid X=0,05
19,6	4,53	19,5	4,55	1 0 2	*	
21,7	4,09	21,6	4,11	2 0 2	*	
22,2	4,00	22,4	3,97	2 2 0	*	
23,2	3,83	23,4	3,80	3 1 1	*	
24,0	3,70	23,8	3,73			$\gamma$ gvožđe oksid
24,5	3,63	24,4	3,64	0 2 -2	*	
25,0	3,56	25,6	3,48			gvožđe hidroksid
25,7	3,46	25,8	3,45	1 2 2	*	
26,9	3,31	26,7	3,34	3 2 0	*	
27,8	3,21	27,1	3,29	1 1 3	*	X=0,15
29,4	3,03	29,2	3,06	4 1 1	*	
29,7	3,00	29,8	2,99			gvožđe(III)hidroksid
30,5	2,93	30,2	2,96	2 1 3	*	
33,0	2,71	32,3	2,77	3 2 2	*	
34,2	2,62	34,2	2,62	3 3 -1	*	
35,2	2,55	35,4	2,53	3 3 1	*	
36,5	2,46	36,4	2,46			$\gamma$ gvožđe oksid
37,9	2,37	37,8	2,37	1 4 0	*	
39,0	2,31	38,9	2,31			$\gamma$ gvožđe oksid
39,7	2,27	39,8	2,26	3 0 4	*	
42,5	2,12	42,22	2,14	3 4 0	*	X=0,05
44,5	2,00	45,42	1,99	5 3 1	*	X=0,05
46,2	1,96	46,2	1,96	3 4 2	*	

Tabela 6.1.

Oznaka (\*) se odnosi i na seriju čvrstih rastvora  $Cr_{1-x}Fe_x(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot H_2O$ . Indeksiranje je izvršeno za sve uzorke, ali zbog minimalnih razlika u  $2\theta$  za različito X, kao reprezent je data samo jedna tabela.

#### 6.4. Određivanje tačke topljenja metodom temperaturnog praćenja difraktograma praha

Ovaj metod se zasniva na difrakciji X-zraka na ispitivanom uzorku. U našem slučaju uzorci su bili praškasti i snimani su difraktogrami na različitim temperaturama u određenom ugaonom intervalu  $10^\circ$  -  $32^\circ$ . Uzorak je zagrevan u koraku od po  $2^\circ$ , od sobne temperature pa do tačke topljenja. Pri tom je praćeno opadanje inteziteta difrakcionih pikova sve dok se oni nisu izgubili u fonu, odnosno amorfnom piku istopljenog uzorka. Na taj način registrovali smo temperaturu koja bi odgovarala početku procesa topljenja koji je kod čvrstih rastvora vremenski zavistan.

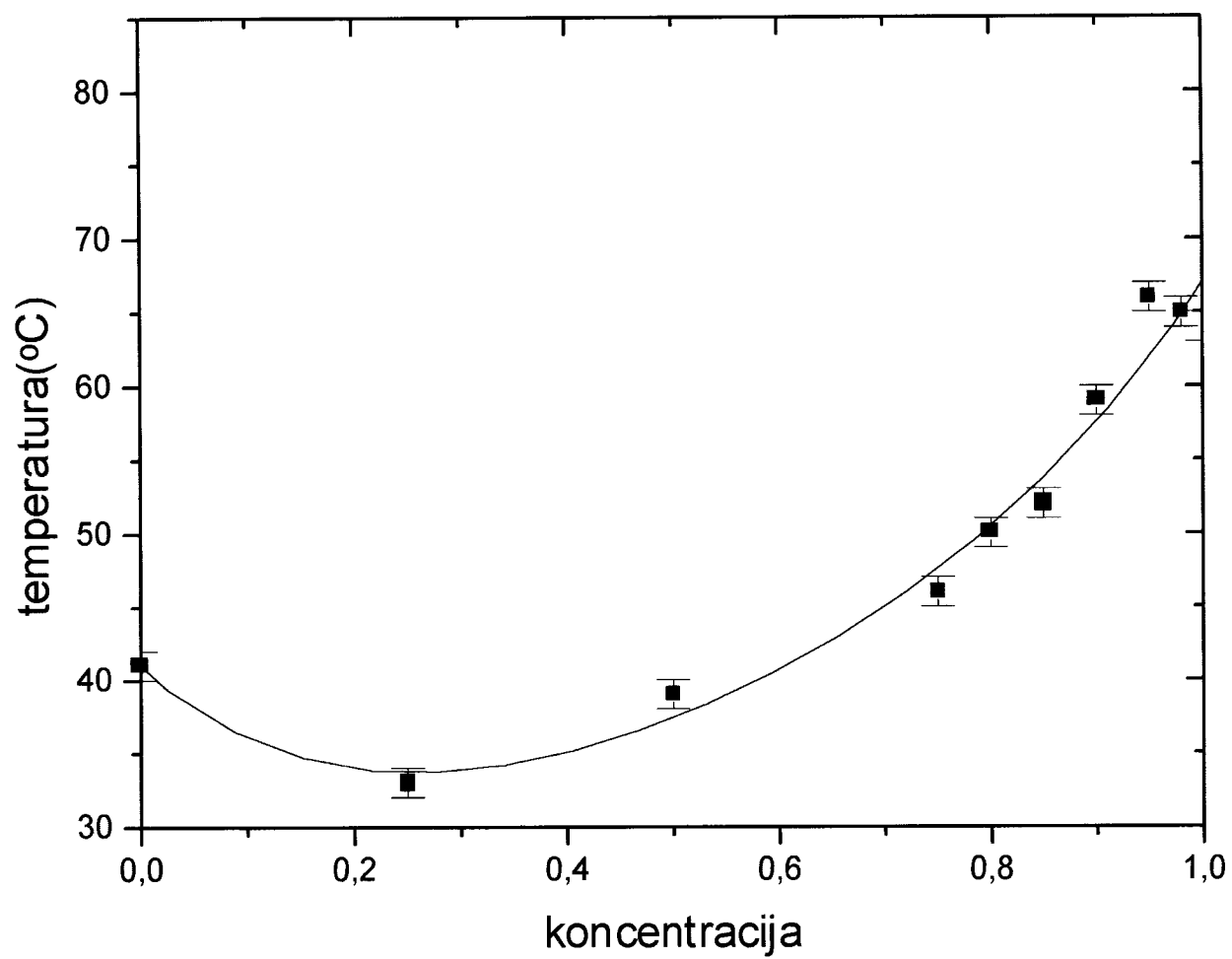
Izmrvljeni uzorak stavlja se na nosač, vakum pumpom se obezbeđuje nizak pritisak u kućištu. Visokotemperaturnim kontrolerom podešava se brzina zagrevanja od  $1^\circ$  u minuti, kada se postigne željena temperatura, neophodno je sačekati da se ona ustali. Temperatura se povećava za  $5^\circ$  i  $10^\circ$ , a u blizini tačke topljenja za  $2^\circ$ .

Uzorci su snimani u intervalu od  $5^\circ$  do  $60^\circ$ , a za više temperature od  $10^\circ$  do  $32^\circ$ . Uslovi rada difraktometra su bili: range c.p.s.  $10^3$ , slabljenje  $X=3(2^3)$ , brzina papira 10 mm/sec. Koršćeno je  $\text{CuK}\alpha$  karakteristično zračenje koje je generisano pod uslovima:  $U=30\text{kV}$ ,  $I=30\text{mA}$ . Zračenje je filtrirano *Ni*-filtrom, posle difrakcije na uzorku kako bi se postiglo što manje slabljenje snopa. Difraktogram je registrovan pisačem.

Za tačku topljenja uzeta je temperatura na kojoj se pikovi na difraktogramu gube, pošto dolazi do faznog prelaza iz uređenog kristalnog stanja u neuređeno tečno stanje (priloženi su difraktogrami za pojedine koncentracije X hroma). Zavisnost tačke topljenja u zavisnosti od koncentracije komponenata (X) data je u tabeli 6.2.

X	T(°C)
1	41
0,98	33
0,95	39
0,90	46
0,85	50
0,80	52
0,75	59
0,50	66
0,25	65
0	64

Tabela 6.2



Grafik 6.1.

## 7. ZAKLJUČAK

U ovom radu su ispitivane fizičke osobine (kristalna struktura i tačka topljenja) čvrstih rastvora  $(Cr_{1-x}Fe_x)(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  u oblasti koncentracije gvožđa  $0 \leq X \leq 0,20$ . Koršćenjem metode difrakcije X-zraka na prahu identifikovana je struktura čvrstih rastvora za  $X=0,02$ ;  $X=0,05$ ;  $X=0,10$ ;  $X=0,15$ ;  $X=0,20$ . Polazeći od poznatog difraktograma  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  i poznatih parametara elementarne ćelije kristala izvršena je identifikacija pikova izmerenih difraktograma na sobnoj temperaturi i potvrđen visok stepen slaganja Milerovih indeksa (hkl) sa indeksima polaznog jedinjenja. Uočeno je i prisustvo pikova **rde-Fe(OH)<sub>3</sub>** što je posledica kristalizacije u atmosferi vazduha. Promena inteziteta pojedinih pikova **((02-2),(220))** u zavisnosti od koncentracije **X** ukazuje na preferentnu okupaciju kristalografskog položaja  $(\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2})$  jonima Fe u procesu formiranja čvrstih rastvora u kristalnom stanju.

Korišćenjem metode temperaturnog praćenja difraktograma praha uzoraka pojedinih koncentracija  $X=0,02$ ;  $X=0,05$ ;  $X=0,10$ ;  $X=0,15$ ;  $X=0,20$ .  $X=0,25$ ;  $X=0,50$ ;  $X=0,75$  određena je temperatura koja označava početak topljenja čvrstog rastvora u zavisnosti od koncentracije. Dobijena zavisnost nije linearna kao kod izomornih čvrstih rastvora zamene već pokazuje minimum na  $X=0,75$  (*Grafik 6.1.*). Ovakav oblik krive solidusa ukazuje na **eutektičku tačku** na toj koncentraciji, ali nekoj nižoj temperaturi. Oblast nemešanja komponenti definiše se temperaturama ispod eutektičke tačke u nekoj oblasti koncentracije oko uočene koja može biti uža ili šira u zavisnosti od temperature na kojoj se odvijala kristalizacija uzoraka. Za sada temperatura eutektičke tačke nije određena i pretpostavljamo da se ona nalazi ispod sobne temperature odnosno ispod temperature formiranja (kristalizacije) naših čvrstih rastvora. Ukoliko je naša pretpostavka tačna ispitivani čvrsti rastvori spadaju u **čvrste rastvore jonske zamene sa neograničenom rastvorljivošću komponenti** na šta ukazuju rezultati strukturne analize kao i oblik krive solidusa.



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

- Redni broj:  
rbr
- Identifikacioni broj:  
ibr
- Tip dokumentacije: monografska dokumentacija  
td
- Tip zapisa: tekstualni štampani materijal  
tz
- Vrsta rada: diplomski rad  
vr
- Autor: Danijela Večei, dosije br. 119/92  
au
- Mentor: Dr. Agneš Kapor  
mn
- Naslov rada: Uticaj koncentracije gvožđa na fizičke karakteristike binarnih čvrstih rastvora ( $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x$ ) nitrata nonahidrata  
nr
- Jezik publikacije: srpski (latinica)  
jp
- Jezik izvoda: srpski (latinica)  
ji
- Zemlja publikovanja: SR Jugoslavija  
zp
- Uže geografsko područje: Vojvodina  
ugp
- Godina publikacije: 1997.  
go
- Izdavač: autor reprint  
iz
- Mesto i adresa: Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet, trg Dositeja Obradovića 4  
ma
- Fizički opis rada: poglavlja 7, strana 36, tabela 4, slika 12, fotografija 5  
fo
- Naučna oblast: fizika  
no
- Naučna disciplina: fizika čvrstog stanja  
nd
- Predmetna odrednica ključne reči: čvrsti rastvor, Cr(III) i Fe(III) nitrat nonohidrat
- Čuva se: biblioteka instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu  
čv

- Važna napomena: Ispitivana je kristalna struktura serije čvrstih rastvora  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u oblasti koncentracije  $0 \leq X \leq 0,20$  metodom difrakcije X-zraka na polikristalnom uzorku. Izvršena je identifikacija pikova i potpuna kvalitativna analiza. Metodom temperaturskog praćenja difraktograma praha određena je tačka topljenja kao funkcija koncentracije jona Fe i snimljena je kriva solidusa u celom intervalu koncentracija  $0 \leq X \leq 1$ .
- Datum prihvatanja teme od strane naučno nastavnog veća: 11.1997.god.  
dp
- Datum odbrane: 29.12.1997.god.  
do
- Članovi komisije:  
Dr. Željko Škrbić, predsednik  
Dr. Agneš Kapor, redovan profesor univerziteta, mentor  
Dr. Dušan Lazar, član.

## Literatura

1. Charles Kittel, Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena Administracija, Beograd, 1970.
2. Dr. S. Carić, Dr. D. Petrović, Mr. S. Lukić, Fizika čvrstog stanja, Eksperimentalne vežbe Naučna knjiga, Beograd, 1990.
3. Dr. D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
4. Dr. I. Filipović, Dr. S. Lipanović, Opća i anorganska hemija, Školska knjiga, Zagreb, 1973.
5. Harold P. Klug, Leroy E. Aleksandar, X-Ray diffraction procedures, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1954.
6. Т. Пенкалр, Очерки кристалохимии, "химир", ленинградское отделение, 1974.
7. Borislava Markov, Diplomski rad, Novi Sad, 1997.
8. Renata Šimović, Diplomski rad, Novi Sad, 1997.
9. Jasmina Bašić, Diplomski rad, Novi Sad, 1995.
10. D. Lazar, B. Ribar, V. Divjaković, Cs. Hészáros, Structure of Hexa-aquachromium(III) Nitrate Trihydrate, Acta Cript.(1991), C47, 1060-1062.
11. A.J. Hair, J.K. Beattie, Structure of Hexa-aquairon(III) Nitrate Trihydrate, Inorganic Chemistry, vol.16, No.2, 1977., 245-250.
12. Handbook of Chemistry and Physics, Ed.: R.C. Weast, Published by CRC Press Inc., Cleveland, USA (1974).
13. Lj. Karanović, Primenjena kristalografija, Univerzitet u Beogradu, 1996.
14. D. M. Petrović, S. R. Lukić, S. Carić, D. Lazar, Dehydration on process reversibility of certain hydronitratates, Rev. Res. Fac. Sci. Phys. Serie, vol. 17 (1987), 1-11.
15. ASTM tablice (I-0124, 6-0711, 6-0615, 13-89, 22-346, 24-81)

## SADRŽAJ

1. UVOD.....	2
2. KARAKTERISTIKE HROMA I GVOŽĐA.....	3
2.1. <i>Hrom</i>	
2.2. <i>Gvožđe</i> .....	5
3. ČVRSTI RASTVORI.....	6
3.1. <i>Osnovni pojmovi</i>	
3.2. <i>Tvrđi rastvori komponenata koje su uzajamno neograničeno rastvorljive</i> .....	7
3.3. <i>Strukturne promene kod čvrstih tela i tečnosti u blizini tačke prelaza</i> .....	10
4. SPEKTROMETAR.....	13
4.1. <i>Istorijski razvoj</i>	
4.2. <i>Difraktometar za prah</i>	
4.3. <i>Visokotemperaturni dodatak za difraktometar</i> .....	17
4.4. <i>Karakteristike difraktograma korištenog pri merenju</i> .....	18
5. POLŽAJ I ORJENTACIJA RAVNI U KRISTALIMA.....	19
5.1. <i>Difrakcija X-zraka na kristalnom uzorku</i>	
5.2. <i>Difrakcioni uslovi</i>	
5.3. <i>Razmak među ravnima kristalne rešetke</i> .....	20
5.4. <i>Položaj, orijentacija i Milerovi indeksi nekih kristalografskih ravni</i> .....	21
6. REZULTATI MERENJA.....	24
6.1. <i>Priprema uzoraka</i>	
6.2. <i>Indeksiranje linija kod metode praha</i> .....	27
6.3. <i>Kvativna analiza čvrstog rastvora metodom difrakcije na prahu</i> .....	28
6.4. <i>Određivanje tačke topljenja metodom temperaturskog praćenja difraktograma praha</i> .....	29
7. ZAKLJUČAK.....	31
LITERATURA.....	34
SADRŽAJ.....	35