

D-333

Природно-математички факултет  
Радна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

Примљено: 9. јуна 1995			
Орг. јед.	Број	Датум	Вредност
0608	9/132		

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
INSTITUT ZA FIZIKU

**ISPITIVANJE NEKIH FIZIČKIH KARAKTERISTIKA  
TVRDIH RASTVORA IZOMORFNIH JEDINJENJA  
ALUMINIJUMA I HROMA**

- diplomski rad -

Mentor:  
*Dr Agneš Kapor*

*Jasmina Bašić*

Novi Sad, 1995.

*Ovaj diplomski rad je rađen u Laboratoriji za strukturnu analizu kristala Instituta za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.*

*Zahvaljujem se mentoru dr Agneš Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta na svestranoj pomoći pri izradi diplomskog rada, kao i asistentu Srđanu Rakiću i ostalim članovima u Laboratoriji.*

## SADRŽAJ:

<b>U V O D</b> .....	<b>2</b>
	Poglavlje 1.
<b>1. OPŠTE KARAKTERISTIKE TVRDIH RASTVORA</b> .....	<b>3</b>
1.1 PRINCIPI OBRAZOVANJA TVRDIH RASTVORA.....	6
1.1.1 TVRDI RASTVOR ZAMENE.....	6
1.1.2 TVRDI RASTVOR UĀACIVANJA (INTERSTICIJALNI).....	7
1.1.3 TVRDI RASTVOR ODBLIJANJA (ODUZIMANJA).....	8
1.1.4 SUPERSTRUKTURE.....	8
1.2 UTICAJ RAZMERE JONA NA TVRDE RASTVORE NEOGRANIĀENE RASTVORLJIVOSTI.....	9
	Poglavlje 2.
<b>2. IZOMORFIZAM</b> .....	<b>11</b>
2.1 IZOMORFIZAM $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ i $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ .....	12
	Poglavlje 3.
<b>3. ODREĀIVANJE GUSTINE KRISTALA</b> .....	<b>14</b>
	Poglavlje 4.
<b>4. EKSPERIMENTALNI REZULTATI</b> .....	<b>15</b>
4.1 ODREĀIVANJE GUSTINE.....	15
	Poglavlje 5.
<b>5. MAGNETNE OSOBINE MATERIJALA</b> .....	<b>17</b>
5.1 U V O D.....	17
5.2 MAGNETICI U MAGNETNOM POLJU.....	19
5.3 MAGNETNE OSOBINE RASTVORA.....	22
5.4 EKSPERIMENTALNE METODE ZA ODREĀIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI.....	24
5.4.1 FARADEY-eva METODA.....	24
5.5 DIJAMAGNETNA KOREKCIJA.....	27
	Poglavlje 6.
<b>6. EKSPERIMENTALNI REZULTATI</b> .....	<b>28</b>
	Poglavlje 7.
<b>7. ZAKLJUĀAK</b> .....	<b>37</b>
	Prilozi
<b>8. PRILOZI</b> .....	<b>38</b>
8.1 PROSTORNI RASPORED ATOMA U ELEMENTARNOJ ĀELIJI KRISTALA.....	38
8.1.1 Prilog 1.....	38
8.1.2 Prilog 2.....	39
<b>LITERATURA</b>	



## U V O D

U ovom radu su proučavani tvrdi rastvori koji su dobijeni mešanjem izomorfnih jedinjenja  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  u različitim masenim odnosima. Ispitivani su neki fizički parametri koji su izračunati ili izmereni raznim eksperimentalnim metodama.

Cilj ovog rada je utvrđivanje zavisnosti dobijenih fizičkih parametara od procentualnog sadržaja jednog izomornog jedinjenja u drugom.

U prvoj fazi rada su pravljene tvrdi rastvori i to tako što su uzorci mrvljeni u prah, zatim mešani u određenim masenim odnosima i rastvoreni u vodi iz koje su lagano iskristalisani pri normalnim uslovima (sobna temperatura i atmosferski pritisak).

Sledeći korak sadržao je eksperimentalno određivanje gustine dobijenih tvrdih rastvora i utvrđivanje zavisnosti gustine od procentualnog sadržaja mešanih jedinjenja.

Drugi deo se bazirao na eksperimentalnim metodama za proučavanje magnetnih osobina materijala koje su neophodne za određivanje magnetnog susceptibiliteta, kao i veličine magnetnog momenta na sobnoj temperaturi.

S obzirom da su tvrdi rastvori sadržavali paramagnetni jon  $\text{Cr}^{3+}$  i dijamagnetni jon  $\text{Al}^{3+}$  u različitim odnosima ovaj materijal se mogao tretirati i kao razblaženi magnetik opšte formule  $(\text{Cr}_x(\text{Al})_{1-x})(\text{H}_2\text{O})_6 (\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  gde je  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ . U tom smislu je merena magnetna susceptibilnost  $\chi$  u funkciji koncentracije  $x$  ( $\chi = f(x)$ ).

## 1. OPŠTE KARAKTERISTIKE TVRDIH RASTVORA

Tvrđim rastvorom, mi ustvari nazivamo smešu kristala tj. homogenu fizičku smešu dve ili više supstance koje se nalaze u kristalnom stanju. Svakoj komponenti rastvora odgovara određena hemijska formula, a stehiometrijski odnos komponenata rastvora se izražava razlomkom i menja se praktično u bilo kojim granicama. Ovi rastvori su analogni tečnim rastvorima.

**Na primer:** Iz vodenog rastvora koji sadrži  $KCl$  i  $KBr$  kristališu fizički homogeni smešani kristalići koji sadrže jone  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ .  $K^+$  zauzima u strukturi tih kristala vrhove i centre površine kubne elementarne ćelije, dok  $Cl^-$  i  $Br^-$  sredine površine i centre ćelije (struktura tipa  $NaCl$ ) pri čemu se anjoni raspoređuju statistički. Količinski odnos  $Br^-$  i  $Cl^-$  razlikuje se u odnosu na početni sastav soli u vodenom rastvoru. Analogno kako se obrazuju tvrdi rastvori, tako se dobijaju i statistički neodređene supstance kod kojih se vrši zamena jednog atoma metala sa atomima drugih.

Pri obrazovanju tvrdih rastvora od supstanci javljaju se razna ograničenja, a sva su prvenstveno usmerena na dimenzije i formu zamenjujućih atoma (odnosno jona).

Po Goldšmitu, jonski kristali obrazuju tvrde rastvore samo ako se radijusi međusobno menjajućih jona ne razlikuju više od 15%, iako su im polarizacione karakteristike vrlo bliske. Pri većim razlikama u razmerama jona obrazuje se smeša od kristala ograničene mešanosti. To znači da u kristalu komponente **A** određeni broj jona može biti zamenjeno jonima komponente **B** i obratno. Takve rastvore nazivamo tvrdim rastvorima sa ograničenom rastvorljivošću komponenti.

Ako dve ili više komponenti obrazuju stalnu smešu kristala, takve rastvore zovemo **tvrdi rastvori sa neograničenom rastvorljivošću komponenti**. U tim rastvorima sastavne komponente možemo mešati u neograničenim odnosima.

**Na primer:**  $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3 \times 24H_2O$  i  $K_2SO_4Al_2(SO_4)_3 \times 24H_2O$  zatim  $LiMnPO_4$  i  $NaMnPO_4$ ,  $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$  i  $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$  itd.

Iz zasićenog vodenog rastvora koji predstavlja smešu tih komponenti kristališe homogeni kristal, dok fizička svojstva (gustina, boja) zavise isključivo od količinskog odnosa ovih komponenti u rastvoru.

Stvaranje tvrdih rastvora sa neograničenom uzajamnom rastvorljivošću se objašnjava bliskim jonskim radijusima. Tako da bezbojni kristali  $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$  ( $Al^{3+}$  - 0.057 nm) obrazuju tvrde rastvore sa neograničenom rastvorljivošću s tamno zelenim kristalima  $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$  ( $Cr^{3+}$  - 0.064 nm), razlika u jonskim radijusima iznosi  $\approx 11\%$ . Boja dobijenih tvrdih rastvora nastala mešanjem kristala (komponenti) zavisi od procentnog odnosa obeju soli.

Na sličan način  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  obrazuje tvrde rastvore sa  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  - 0.078 nm,  $\text{Ni}^{2+}$  - 0.078 nm), takođe KCl i KBr gde su radijusi anjona međusobno bliski (Cl - 0.181 nm, Br<sup>-</sup> - 0.196 nm), tako da razlika iznosi 8.3% dok kod KCl i KI ta razlika dostiže 21% (Cl<sup>-</sup> - 0.181 nm, I<sup>-</sup> - 0.220 nm), tako da je za takav tip tvrdih rastvora karakteristična ograničena rastvorljivost.

Jak uticaj na stvaranje tvrdih rastvora ima polarizacija jona (aktivna ili pasivna). Joni bliski po dimenzijama sa različitim karakterom polarizacije nisu skloni izomornim zamenama.

**Na primer:**  $\text{Na}^+$  (0.098 nm 5.1 eV),  $\text{Cu}^+$  (0.098 nm 7.7 eV) ne zamenjuju jedan drugog u kristalografskoj strukturi iako su im jonski radijusi isti, baš zbog jakog polarizacionog dejstva bakra što daje hemijskoj vezi delimično kovalentni karakter.

Tako u sistemu LiCl - NaCl -  $\text{H}_2\text{O}$  se ne stvara tvrd rastvor ( $\text{Na}^+$  - 0.098 nm,  $\text{Li}^+$  - 0.068 nm), dok u složenijem sistemu  $\text{LiMnPO}_4$  -  $\text{NaMnPO}_4$  -  $\text{H}_2\text{O}$ , taj par jona ipak izomorfno zamenjuju jedan drugog.

Pri međusobnoj zameni jona razlikujemo dva slučaja:

- 1) *izovalentne izomorfne zamene*
- 2) *heterovalentne izomorfne zamene*

1. U prvom slučaju dolazi do zamene jednako valentnih jona.

**Na primer:** u tvrdom rastvoru od komponenti  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  zamenjuju jedan drugog).

2. U drugom slučaju međusobno se menjaju joni različitih valenci.

**Na primer:** tvrd rastvor  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  i  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   $\text{Si}^{4+}$  (0.039 nm) zamenjen je sa  $\text{Al}^{3+}$  (0.057 nm), a  $\text{Na}^+$  (0.098 nm) zamenjen je sa  $\text{Ca}^{2+}$  (0.106 nm).

Pri zameni jona sa različitim valencama zbir pozitivnih naelektrisanja mora biti jednak zbiru negativnih naelektrisanja.

Pri niskim temperaturama mogućnost stvaranja tvrdih rastvora sa neograničenom rastvorljivošću opada.

NaCl i KCl na 650 °C obrazuju homogeni, providni i bezbojni tvrdi rastvor bez obzira na dosta veliku razliku u dimenzijama jona ( $\text{Na}^+$  - 0.098 nm),  $\text{K}^+$  - 0.133 nm). Pri niskim temperaturama od istih komponenti javlja se raslojavanje, pri čemu se obrazuje agregat sitnih neprovidnih mlečno - belih kristala NaCl i KCl. Proces raslojavanja u prirodi je vrlo čest i susreće se u nalazištima sulfida i oksida. Tako se i tvrdi rastvor nastao od  $\text{FeTiO}_3$  i  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pri niskim temperaturama raslojava, pri čemu nastaje iperit i magnetit. Gvožđe u meteoritima obrazuje tvrdi rastvor sa niklom, dok pri niskim temperaturama dolazi do raslojavanja na listove.

Pojava raslojavanja igra veliku ulogu pri objašnjavanju geneze minerala, a takođe i u metalurgiji gde je veoma važno dobijanje fizičko-homogenih tvrdih rastvora.

Tako i najrasprostranjenija grupa minerala koja postoji u Zemljinoj kori, a to su pirokseni, liskuni itd, ne predstavljaju ništa drugo do tvrde rastvore nastale u rezultatu heterovalentne zamene.

Fresman je uočio određenu zakonitost vezanu za heterovalentnu izomorfnu zamenu, koja pokazuje da najveću sposobnost ka toj vrsti zamene imaju elementi koji se nalaze u periodnom sistemu na dijagonalama povučenicim iz levog gornjeg u desni donji ugao. Ti joni imaju gotovo jednake dimenzije. Tako se ostvaruje heterovalentna zamena  $\text{Li}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  i  $\text{Zr}^{4+}$ .

Danas je očigledno da se tvrdi rastvori ne obrazuju samo u slučaju izotipa, već i homeotipa, a čak šta više i pri heterotipiji.

Postoji jako mnogo primera obrazovanja tvrdih rastvora spajanjem  $\text{AgCl} - \text{NaCl}$ ,  $\text{KCl} - \text{KBr}$ ,  $\text{NaBr} - \text{NaCl}$  itd.

Izostrukturna jedinjenja koja se jako razlikuju po dimenzijama jona obično ne daju tvrde rastvore. U vreme kristalizacije kod tih materija iz opšteg rastvora ili rastopa talože se dve različite kristalografske faze i takvo stanje se naziva **eutektičkim**.

Ima i drugih primera obrazovanja tvrdih rastvora jedinjenja sa različitim tipom strukture  $\text{KCl}$  (tip  $\text{NaCl}$ ) -  $\text{TlCl}$  (tip  $\text{CsCl}$ ),  $\text{CsCl} - \text{RbCl}$  (tip  $\text{NaCl}$ ),  $\text{CsCl} - \text{KCl}$  (tip  $\text{NaCl}$ ),  $\text{LiI}$  (tip  $\text{NaCl}$ ) -  $\text{AgI}$  (tip cinksulfid sfalerit) itd.

Poseban slučaj obrazovanja tvrdih rastvora je iz materija s različitim tipom strukture, taj proces povezan je sa tzv. **izopolimorfizmom**. On nastaje kada jedna od materija koja obrazuje tvrd rastvor postoji u obliku nekoliko polimorfni modifikacija i rastvara određenu količinu druge komponente bez promene sopstvene strukture.

**Izodimorfizam** se pojavljuje u krajnjem slučaju, kada jedna od dve materije koja obrazuje tvrdi rastvor ima dve polimorfne modifikacije.

Često nestabilna forma jednog sjedinitelja ima kristalografsku strukturu drugog. A negde čak obe materije imaju polimorfne i nestabilne modifikacije i svaka od njih može da kristališe u strukturi tipa stabilne modifikacije druge materije. Primerom izodimorfizma može se uzeti smeša kristala  $\text{Ni}$  i  $\text{Co}$ .

Pri sobnoj temperaturi oni imaju različite strukture, dok pri visokim temperaturama kobalt prelazi u polimorfnu modifikaciju karakterističnu za nikel.

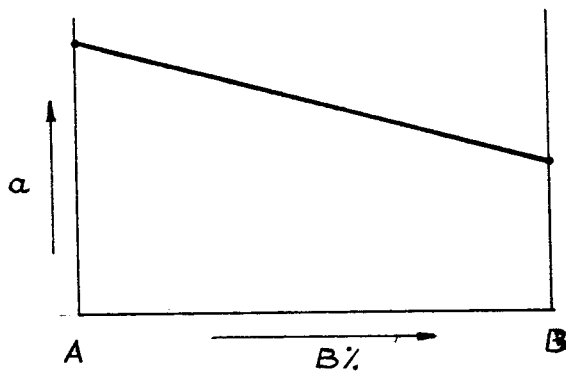
## 1.1 PRINCIPI OBRAZOVANJA TVRDIH RASTVORA

Po načinu popunjavanja pozicija (mesta) u kristalografskoj strukturi razlikujemo četiri osnovna tipa tvrdih rastvora.

### 1.1.1 TVRDI RASTVOR ZAMENE

Tvrđi rastvor zamene - nastaje kada atomi ili joni jednog elementa zamenjuju u kristalnoj strukturi atome ili jone drugog elementa.

U rastvoru pri zameni uzajamno rastvorljivi atomi moraju imati jednak (ili blizak) tip hemijske veze. Po pravilu su uvek u tim rastvorima strukturni tipovi rastvorene materije i rastvarača identični. Ako su jedinjenja izostrukturna, pojam rastvorljivosti gubi smisao. Parametri elementarne ćelije kristalne strukture ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) takvih tvrdih rastvora su linearne funkcije hemijskog sastava pomešanih komponenti **A** i **B**, kao što se na slici može videti.



Slika 1.

U legurama metala parametri elementarne ćelije kristala se menjaju linearno s promenom sastava tvrdog rastvora (pravilo Vegarda). Odstupanja od tog pravila ne iznosi više od nekoliko procenata.

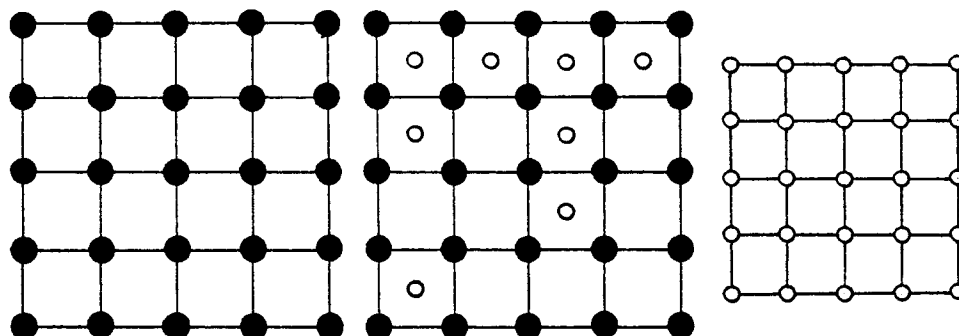
Gustina tvrdih rastvora zamene i njihova optička svojstva su takođe linearne funkcije sastava, što omogućuje bez hemijske analize uz pomoć fizičkih metoda (npr. optičkih) određivanje procentnog odnosa komponenti.



### 1.1.2 TVRDI RASTVOR UBACIVANJA (INTERSTICIJALNI)

Tvrđi rastvor ubacivanja (intersticijalni) - joni, atomi ili molekuli rastvorene materije zamenjuju slobodna mesta u kristalnoj strukturi rastvarača. U tom slučaju i u tvrdom rastvoru pojmovi rastvoritelj i rastvorena materija sačuvali su svoje značenje. Potreba da tip hemijske veze bude identičan ovde nije obavezna.

Najčešće te rastvore obrazuju atomi različiti po dimenzijama. (Slika 2.)



Slika 2.

Najtipičniji primer je austenit ( $\gamma$  - Fe, C), tvrdi rastvor ugljenika i  $\gamma$  - modifikacije Fe. Ovakvi tvrdi rastvori imaju značaj u tehnici, i to su prvenstveno legure sa visokom tvrdoćom i visokom temperaturom topljenja.

Postoji niz intersticijalnih tvrdih rastvora u kojima atomi nemetala, rastvorenih u metalu zauzimaju sva slobodna mesta u metalnoj strukturi.

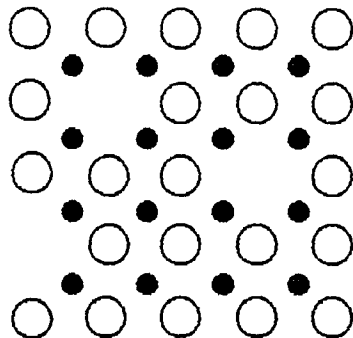
U tom slučaju molski odnos komponenti se izražava celim brojevima kao i u hemijskim jedinjenjima.

Rastvore ubacivanja ne susrećemo samo u sistemu sa metalima, već i u raznim drugim sistemima.

**Na primer:** u strukturi zeolita (hidratisani silikati ili aluminosilikati prvenstveno natrijuma i kalcijuma), gde je rastvoritelj zeolit, a rastvorena materija voda, čiji molekuli se nalaze u strukturnim šupljinama zeolita.

### 1.1.3 TVRDI RASTVOR ODBIJANJA (ODUZIMANJA)

Tvrđi rastvori odbijanja (oduzimanja) - nastaju nepopunjavanjem strukturnih pozicija atoma ili jona u procesu obrazovanja smeše kristala. Ovakvim primerom može se uzeti sistem  $\text{Li}_2\text{Cl}_2 - \text{MgCl}_2$ . U kristalnoj strukturi  $\text{Cl}_2$ , dva  $\text{Li}^+$  izomorfno su zamenjena s jednim  $\text{Mg}^{2+}$ , a kao rezultat toga obrazuje se jedna oktaederska šupljina



Slika 3.

### 1.1.4 SUPERSTRUKTURE

Superstrukture - su oblik tvrdih rastvora koji se najčešće javlja među legurama metala. One spadaju u uređene tvrde rastvore zamene u kojima se molni odnos komponenti izražava približno celim brojem. Superstrukture se obrazuje pri sporom hlađenju rastvora sa statistički neuređenim položajem atoma. Pri snižavanju temperature dolazi do premeštanja atoma elementa, koji čini tvrdi rastvor, na određene strukturne pozicije. Primer:  $\text{AuCu}$ ,  $\text{AuCl}_3$  itd.

Na uzajamnu rastvorljivost metala (mešanje) osim geometrijskog faktora (bliske razmere atoma), veliki uticaj ima i valentni faktor - razlika valentnosti elemenata, koji obrazuju sistem, a takođe i hemijska priroda atoma. **Što je više elektronegativnija jedna od komponenti i više elektropozitivnija druga, to je veća verovatnoća obrazovanja hemijskog jedinjenja a ne tvrdog rastvora.**

## 1.2 UTICAJ RAZMERE JONA NA TVRDE RASTVORE NEOGRANIČENE RASTVORLJIVOSTI

Faktori koji predstavljaju glavni uticaj na obrazovanje bilo kojeg tvrdog rastvora, a samim tim i tvrdih rastvora nastalih u procesu neograničenog sjedinjavanja, su veličina radijusa zamenjujućih jona, a takođe i njihovo ponašanje u procesu polarizacije.

Među halogenidima jednovalentni metali koji relativno slabo pokazuju sposobnost polarizacije spadaju hloridov i fluoridov jon (minimalne razmere anjona). U tom slučaju faktor koji određuje stvaranje tvrdih rastvora jeste veličina jonskih radijusa (analogno razmeri molekula u molekulskom kristalu).

Sventoslavski predpostavlja da objašnjenje za binarni sistem ograničene mešanosti nalazi svoj odraz u slučaju dvokomponentnih jonskih sistema koji nemaju dovoljno jaku jonsku polarizaciju.

Postoji određena zakonitost vezana za dimenzije jona: pri maloj razlici u razmeri izomorfno zamenjujućih jona, tvrdi rastvori stabilni su duže na niskim temperaturama, a pri nešto većoj razlici u razmerama jona dolazi do raslojavanja.

Ova zakonitost važi i u slučaju kada se razlikuje dimenzije anjona.

Za seriju dvokomponentnih sistema primećena je još jedna druga osobina, zajednička stvaranju jedinjenja među komponentama. U sistemu koji obrazuje komponenta **A** s nizom komponenti **B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, ...** a koji imaju s komponentom **A** zajednički anjon (katjon), za različite katjone (anjone), rastuća razlika jonskih radijusa katjona (anjona) odgovara prelazu od stalnih tvrdih rastvora preko tvrdih s povećanjem oblasti nemešanja ka idealnim eutektičkim tvrdim rastvorima.

Pri značajnoj razlici jonskih radijusa obrazuju se dvojake soli.

Odstupanje od gore opisanih zakonitosti pokazuje jaka jonska polarizacija. Njen uticaj na obrazovanje tvrdih rastvora može se ispitati na osnovu šeme Sventoslavskog. Kao što je gore pokazano ta šema vredi i za binarni sistem neograničene mešanosti u kojima se ne ispoljava jonska polarizacija ili se ispoljava u neznatnom stepenu.

Kao primer je obrazovanje tvrdih rastvora AgI sa LiI, CuI, NaI - sa jodidima metala, koji pripadaju prvoj grupi Periodnog sistema saglasno Goldšmitu  $\text{Ag}^+$  pokazuje jako polarizaciono dejstvo na veći anjon joda, kao rezultat toga rastojanja između centara  $\text{Ag}^+$ , I je manje od samih jonskih radijusa. Zato  $\text{Ag}^+$  pri obrazovanju tvrdih rastvora AgI sa drugim jodidima teži da njegovi jonski radijusi budu manji. Tako da jon srebra zamenjuje značajno manji jon litijuma i bakra u tvrdim rastvorima i ne zamenjuje jon natrijuma, iako je jon  $\text{Na}^+$  po razmerama bliži njemu od jona  $\text{Li}^+$  ili  $\text{Cu}^+$ .

Posebno jak uticaj jonske polarizacije možemo primetiti u sistemima koji su stvoreni od komponenti sa dva ili više katjona. U tim sistemima usled povećanja razlike u dimenzijama katjona dolazi do brzih prelaza od tvrdih rastvora ka dvojakim solima, a dosta često i sa međustanjima.

Eksperimentalni materijali dobijeni od različitih autora, dovode do zaključka da količinski odnos komponenti u jedinjenju u značajnom stepenu zavisi od međusobnog odnosa jonskog radijusa tih komponenti.

U jedinjenjima, obrazovanih od komponenti sa zajedničkim anjonima, ali različitim katjonima jednake valentnosti postoji sledeća zakonitost: **što je veća razlika u razmerama katjona, to je veći doprinos u sastavu dvojnih soli katjona s manjim razmerama.**

Odstupanja od gore opisanog pravila su primećena u slučaju veoma jake jonske polarizacije. Na primer u sistemu koji obrazuju AgI sa KI.

U binarnim jedinjenjima, koje obrazuju komponente s istim katjonom, a različitim anjonima i postoji pravilo: **što je veća razlika u razmeri anjona, to veći doprinos u sastavu obrazovnog jedinjenja unosi manji po razmeri anjon.**

Slične pojave se javljaju u sistemu koje obrazuje komponenta A sa dvovalentnim katjonom i nizom komponenti  $B_1, B_2, B_3...$  koje imaju s komponentom A zajednički anjon i različite dvovalentne katjone. Ako je jednovalentni katjon dovoljno velik, tada što je manji katjon soli dvovalentnih metala, to veći broj njih ulazi u sastav soli.

## 2. IZOMORFIZAM

Mitčerlih je još 1819 god. ustanovio da četiri različite kristalne supstance imaju jednu te istu spoljašnju formu i gotovo jednake uglove među analognim ravnima. Razlika u veličini uglova je iznosila 2 - 6°. Pojava postojanja različitih jedinjenja jednakih spoljašnjih habitusa, pri gotovo jednakim uglovima među ravnima naziva se **izomorfizmom**. Geometrijski se ne mogu razlikovati kristali raznih supstanci koje su međusobno izomorfne, ali se ipak mogu razlikovati po fizičkim svojstvima.

Izomorfizam je pojava široko rasprostranjena ne samo među mineralima već i među veštačkim dobijenim kristalnim supstancama.

Mitčerlih je prvenstveno smatrao da je izomorfizam karakterističan za hemijski srodne supstance. Kasnije se ova pretpostavka pokazala netačnom, jer je izomorfizam otkriven i kod jedinjenja različitih po hemijskom sastavu.

U današnje vreme smatra se da je jedan od uzroka izomorfizma izostrukturalnost. Jednaka spoljašnja forma izomorfni kristala se javlja usled identične strukture odnosno usled identičnog rasporeda atoma u elementarnoj ćeliji kristala. Međutim ustanovljeno je da se izomorfizam javlja i među neizostrukturalnim supstancama pa se izostrukturalnost ne može uzeti kao jedini kriterijum izomorfizma. Uslovom ispoljavanja izomorfizma se obično smatra obrazovanje kristalnih tvrdih rastvora (izomorfne smeše). U strukturi koja se formira dolazi do zamenjivanja atoma, odnosno jona koji su bliski po dimenzijama i svojstvima.

Definicije izomorfizma su različite kod raznih autora. Po Grimu (1922) u slučaju jonskih sjedinjavanja, izomorfni treba smatrati samo one kristale, koji obrazuju tvrde rastvore i zadovoljavaju sledeća tri uslova:

1. *sličnost u pogledu tipa hemijske formule*
2. *elementarne ćelije kristalnih struktura supstanci koje obrazuju tvrde rastvore sadrži isti broj jona (formuliskih jedinica)*
3. *parametri elementarne ćelije (kristalografske ose i uglovi) obeju komponenti bliski su po dimenzijama.*

Po ovim uslovima koje daje Grim izomorfni treba smatrati samo one izostrukturalne materije koje mogu da obrazuju tvrde rastvore, dok one supstance koje obrazuju tvrde rastvore i nisu po pravilu izostrukturalne (s raznim hemijskim formulama) ne treba razmatrati kao izomorfne. Neizomorfni se znači po Grimu smatraju ne samo neizostrukturalna jedinjenja već i izostrukturalna jedinjenja koja ne obrazuju tvrde rastvore.

**2.1 IZOMORFIZAM  $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  i  
 $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$**

Da su supstance od kojih smo dobijali tvrde rastvore izomorfne pokazala su rentgeno - strukturna ispitivanja. Strukture uzoraka su ranije rešene metodom rentgenske difrakcije na monokristalu i kao što se iz sledećih vrednosti može videti u tabeli 1. zadovoljeni su drugi i treći uslov koje daje Grim što se tiče izostruktornosti. Iz položaja atoma u elementarnoj ćeliji kristala (tabela 1.) vidi se da su oni skoro identični u oba jedinjenja, jedino je položaj atoma hroma u jedinjenju **A** zamenjen atomom aluminijuma u jedinjenju **B**. Potpuno iste hemijske formule (prilog 1.) tako da je zadovoljen i prvi uslov koji daje Grim koji se tiče izostruktornosti.

Relevantni kristalografski podaci dati su u tabeli 1, a prostorni raspored atoma u prilogu 1. (13)(14)

HEMIJSKA FORMULA	Komponenta A $Cr(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$	Komponenta B $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$
PARAMETRI ELEMENTARNE ĆELIJE	$a = 13.967 (1) \text{ \AA}$ $b = 9.6528 (9) \text{ \AA}$ $c = 10.981 (1) \text{ \AA}$ $\beta = 95.41^\circ$	$a = 13.892 (2) \text{ \AA}$ $b = 9.607 (1) \text{ \AA}$ $c = 10.907 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.51^\circ$
KRISTALOGRAFSKI SISTEM	MONOKLINIČNI	MONOKLINIČNI
ZAPREMINA ELEMENTARNE ĆELIJE $V_c [\text{ \AA}^3]$	1473.87	1448.9
BROJ MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ĆELIJI Z	4	4
PROSTORNA GRUPA	$P2_{1/c}$	$P2_{1/c}$
RENTGENSKA GUSTINA $D_x [\text{g/cm}^3]$	1.802	1.719

Tabela 1.

Takođe su posmatrane i neke druge fizičke veličine u kojima se može videti sličnosti ova dva jedinjenja (tabela 2.)

HEMIJSKA FORMULA	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
RELATIVNA MOLEKULARNA MASA $M_r$	400.15	375.13
TAČKA TOPLJENJA $T_t$ [°C]	73.5	60
RASTVORLJIVOST	Potpuna u hladnoj i toploj vodi, alkoholu	U vodi, acetonu, alkoholu

Tabela 2.

Iz datih podataka može se videti ne samo sličnost u pogledu hemijske formule, već i u nekim drugim fizičkim i hemijskim parametrima što još više potvrđuje da su data jedinjenja ne samo izostrukturna već i izomorfna.

### 3. ODREĐIVANJE GUSTINE KRISTALA

Od standardnih metoda koje se koriste za određivanje zapreminske mase kristala, koristili smo metodu piknometra, s obzirom da smo imali dovoljnu količinu uzorka. To je vrlo jednostavna metoda, koja u svom radu koristi staklenu bočicu (piknometar) sa dobro definisanom zapreminom 10, 25, 50 cm<sup>3</sup>.

Da bi se odredila zapreminska masa kristala potrebno je izvršiti nekoliko merenja:

- izmeri se masa uzorka (ako se od mase piknometra napunjenog uzorkom oduzme masa praznog piknometra) -  $m_1$

- izmeri se masa piknometra napunjenom tečnošću i sabere sa masom samog uzorka -  $m_2$

- zatim se uzorak stavlja u piknometar pri čemu istekne onoliko tečnosti kolika je zapremina samog uzorka. Izmerena masa takvog piknometra je -  $m_3$ .

Tražena zapremina uzorka je:

$$V = (m_2 - m_3) / \rho_0 \quad \text{gde je } \rho_0 \text{ gustina vode na sobnoj temperaturi.}$$

Zapreminska masa kristalnog uzorka se može izračunati prema formuli za gustinu,  $\rho = m/V$  što daje izraz za gustinu dobijen metodom piknometra:

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho_0 \quad [\text{g/cm}^3]$$

Ako se ne upotrebljava destilovana voda,  $\rho_0$  se takođe određuje piknometrijski, jer postoji veliki broj kristala koji su rastvorljivi u vodi, pa se mora primenjivati neka druga tečnost.

Kako se ovde radi sa kristalnim uzorcima postoji niz uzroka koji dovode do pogrešnih ili manje tačnih merenja. Jedna od osnovnih je sama građa kristalića razne nepravilnosti, mehurići vazduha, stepenasti lomovi i udubljenja, zatim same osobine kristala a takođe i sam metod rada sa manjim lomljenim kristalima unosi određenu grešku.



## 4. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

### 4.1 ODREĐIVANJE GUSTINE

Prva faza rada sadržala je pravljenje tvrdih rastvora od dve osnovne komponente koje smo imali kao komercijalne hemikalije  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$   $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ . Tvrdi rastvori su pravljani u raznim masenim odnosima (75 : 25) (50 : 50) (25 : 75), i to tako što su komponente mrvljene u prah, mešane, i uz dodatak destilovane vode ostavljene da lagano iskristališu iz tako dobijenog zasićenog vodenog rastvora.

Kristalizacija se odvijala na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku koji su donekle varirali s obzirom da je proces trajao više dana (7-8 dana) u zavisnosti od uslova za isparavanje rastvora odnosno vlažnosti vazduha. U staklenom sudu su dobijeni staklasti uzorci za formirani na površini čija veličina je zavisila od procentnog sastava smeše. Pošto su polazne supstance bile vrlo higroskopne, i dobijeni tvrdi rastvori su takođe higroskopni i nestabilni na vazduhu, a naročito uzorci u masenom odnosu (50:50) što je značajno otežavalo rad sa njima.

Gustinu kristala smo odredili metodom piknometra koristeći kao pomoćnu tečnost hlor-benzol ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $M_r=112.76 \text{ g mol}^{-1}$ ) čija piknometrijski određena gustina iznosi  $\rho_0 = 0.953(4) \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_0 = 1.1 \text{ g/cm}^3$ ). Rezultati merenja gustine dati su u tabeli 3.

$\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}$ $(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{NO}_3)_3$ $3\text{H}_2\text{O}$	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$m_3$ [g]	$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho_0$ [g/cm <sup>3</sup> ]
X				
0	1.8837	21.6578	20.6442	1.771(7)
0.25	2.0690	21.8431	20.7524	1.808(7)
0.50	2.3680	22.1421	20.7855	1.664(7)
0.75	2.1240	21.8981	20.8050	1.852(7)
1.0	2.1755	21.9496	20.8413	1.871(7)

Tabela 3.

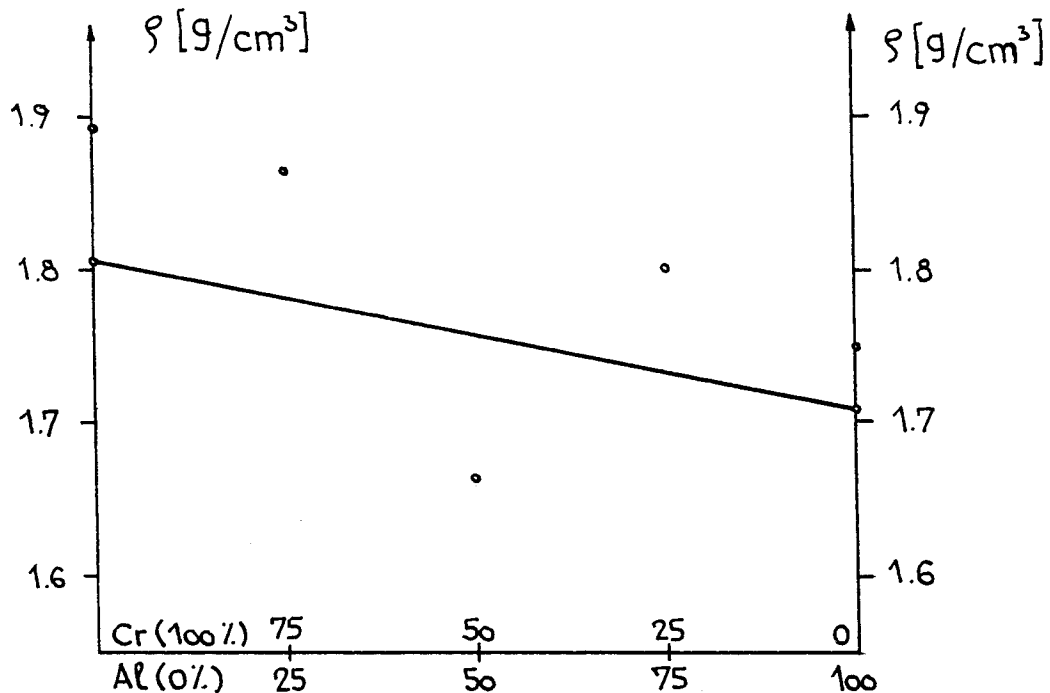
Pri čemu su greške merenja mase date sledećim vrednostima:

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0.0035 \text{ g}$$

$$\Delta m_3 = 0.0025 \text{ g}$$

Grafički prikaz rezultata dat je na slici 4, i kao što se moglo očekivati dobijena je linearna zavisnost. Jedino se može primetiti izraženo odstupanje kod tvrdog rastvora u masenom odnosu (50:50) zbog njegove higroskopsnosti, što unosi veliku grešku u merenju zapremine uzorka.

Značajno je još primetiti da sve eksperimentalne vrednosti gustina dobijenih uzoraka leže između vrednosti gustina za čiste supstance.



Slika 4.

## 5. MAGNETNE OSOBINE MATERIJALA

### 5.1 UVOD

Magnetne momente atoma i molekula formiraju orbitalni i sopstveni magnetni momenti pojedinih elektrona koje sadrži molekul i atom, a takođe i magnetni momenti atomskih jezgara. Budući da je masa jezgra oko  $10^3$  puta veća od mase elektrona te u skladu sa formulom koja se odnosi na sopstveni magnetni moment elektrona, magnetni moment jezgra biće za 3 reda veličine manji od magnetnog momenta elektrona. Stoga se u prvoj aproksimaciji magnetni moment jezgra u odnosu na magnetna svojstva tela može zanemariti. Pri zbrajanju orbitalnih i spinskih magnetnih momenata može doći do njihove potpune kompenzacije tada će rezultujući magnetni moment biti jednak nuli. Ako pak ne dođe do potpune kompenzacije tada će atomi posedovati stalni (permanentni) magnetni moment. U skladu sa tim tela će ispoljavati različita magnetna svojstva.

Prema magnetnim osobinama, sve supstance možemo podeliti u tri velike grupe:

- a) *dijamagnetici*
- b) *paramagnetici*
- c) *feromagnetici*

- **Dijamagnetizam** - nastaje usled promene orbitalnog kretanja elektrona pod delovanjem spoljašnjeg magnetnog polja. On je svojstven svim telima, ali je često prikriven jačim paramagnetizmom ili feromagnetizmom. U čistom obliku on se sreće kod materijala, za čije je atome rezultujući magnetni moment jednak nuli.

- **Paramagnetizam** - poseduju tela čiji atomi poseduju stalni magnetni moment, tj. predstavljaju stalne magnetne dipole, i kojih je interakcija između ovih dipola zanemarljivo mala. Stalni magnetni momenti nastaju usled nepotpune kompenzacije orbitalnih i spinskih magnetnih momenata elektrona. U magnetnom polju svi dipoli teže da se orijentišu u smeru polja. Ovaj proces ometa dezorijentaciono delovanje toplotnog kretanja. Rezultujuća magnetizacija određena je statističkom ravnotežom između orijentacionog delovanja magnetnog polja i dezorijentacionog delovanja toplotnog kretanja.

• **Feromagnetizam** - se javlja kod supstanci koje se sastoje od velikog broja posebnih, relativno sitnih oblasti, koje su kad nema spoljašnjeg polja, magnetizirane do zasićenja. One su nazvane oblastima spontane magnetizacije ili domenima. Hipotezu o postojanju domena dao je Weiss (Weiss-ove oblasti) 1907. godine a teoretsko obrazloženje 1935. god. dato od strane Landaua i Lifšica.

Kada nema spoljašnjeg polja, domeni se orijentišu jedan prema drugom da je totalni magnetni moment feromagnetika različit od nule (spontana magnetizacija). To se obično dešava na nižim temperaturama, a porastom temperature, feromagnetik prelazi u paramagnetik i sponatana magnetizacija nestaje.



## 5.2 MAGNETICI U MAGNETNOM POLJU

Ako u homogeno magnetno polje jačine  $H$  i indukcije  $B_0 = \mu_0 H$  postavimo izotropno telo zapremine  $V$ , pod delovanjem polja telo se magnetiše i stiče magnetni moment  $M$ . Odnos vrednosti onog momenta prema zapremini naziva se *intezitet magnetizacije tela*  $I_m$ :

$$\vec{I}_m = \frac{\vec{M}}{V}$$

Magnetni moment je proporcionalan sa jačinom polja:

$$\vec{M} = \chi \mu_0 \vec{H}$$

pri čemu je:

$\chi$  - magnetna susceptibilnost tela, (bezdimeziona veličina)

$\mu_0$  - magnetna permeabilnost vakuma ( $\mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \frac{Vs}{Am}$ )

Magnetna susceptibilnost svedena na 1 kg materijala, naziva se *specifična (masena) magnetna susceptibilnost*:

$$\chi_{mas} = \frac{\chi}{\rho} [m^3 kg^{-1}] \quad \rho - \text{gustina materijala}$$

Magnetna susceptibilnost svedena na 1 kilogram-mol materijala zove se *kilogram - molekularna (molarna) susceptibilnost*, očigledno da:

$$\chi_M = \chi_{mas} M [m^3 mol^{-1}]$$

Kada se telo nalazi u spoljašnjem magnetnom polju, magnetiše se i stvara svoje sopstveno polje, koje je kod izotropnih paramagnetika i feromagnetika paralelno spoljašnjem polju, a kod dijamagnetika - antiparalelno. Ako sa  $B_0$  označimo indukciju spoljašnjeg polja, a indukciju sopstvenog polja sa  $B_i$ , rezultujuća indukcija biće:

$$\begin{aligned} B &= B_0 + B_i \\ B &= B_0 + \chi B_0 = (1 + \chi) B_0 \\ \mu B_0 &= (1 + \chi) B_0 \\ \mu &= 1 + \chi \end{aligned}$$

pri čemu se veličina  $\mu$  naziva *magnetna permeabilnost magnetika*.

Prema veličini i predznaku susceptibilnosti možemo reći da je:

a) *Dijamagnetici* - kod njih je susceptibilnost relativno mala, negativna ( $\chi < 0$ ) i ne zavisi od jačine spoljašnjeg polja i temperature. Ova tela se magnetizuju u smeru suprotnom od smera polja. Tu spadaju: bakar, bizmut, dijamant, selen, silicijum i germanijum itd.

b) *Paramagnetici* - takođe imaju relativno malu magnetnu susceptibilnost, ali je ona za razliku od dijamagnetika, pozitivna ( $\chi > 0$ ). Ova tela se magnetiziraju u smeru polja. Tu se ubrajaju: platina, tečni kiseonik, razni oksidi itd.

c) *Feromagnetici* - čiji je tipični predstavnik gvožđe, ima pozitivnu magnetnu susceptibilnost, ali neuporedivu veću od paramagnetnih tela. Kod njih susceptibilnost  $\chi$  zavisi od jačine magnetnog polja  $H$ . Osim gvožđa, u ovu grupu spada, nikl, kobalt, gadolinijum, holmijum i niz legura.

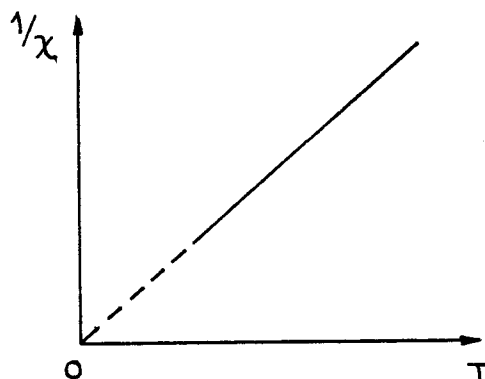
Bitno je istaći da magnetna susceptibilnost paramagnetnih tela zavisi od temperature. Ovu zavisnost prvi je izučio Kiri, i pokazao je da:

$$\chi = C/T$$

gde je  $C$  - konstanta koja zavisi od prirode supstance - *Kirijeva konstanta*

dok se zakon naziva *Kirijev zakon*.

Grafička zavisnost  $\chi = f(T)$  prikazana je na slici 5.



Slika 5.

Ako se feromagnetna tela zagrevaju njihova se magnetna svojstva menjaju, smanjuje se magnetna susceptibilnost  $\chi$ , permeabilnost  $\mu$ , slabi histerezis...

Za svaki feromagnetik određena je temperatura  $\theta_c$ , na kojoj on gubi feromagnetna svojstva. Ova temperatura naziva se *feromagnetna Kirijeva tačka (temperatura)*.

Iznad  $\theta_c$  feromagnetna tela postaju paramagnetici sa karakterističnom za njih linearnom zavisnošću  $1/\chi$  od  $T$ . Ova zavisnost dobro je predstavljena sledećom relacijom koja nosi naziv *Kiri-Weissov zakon*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_c}$$

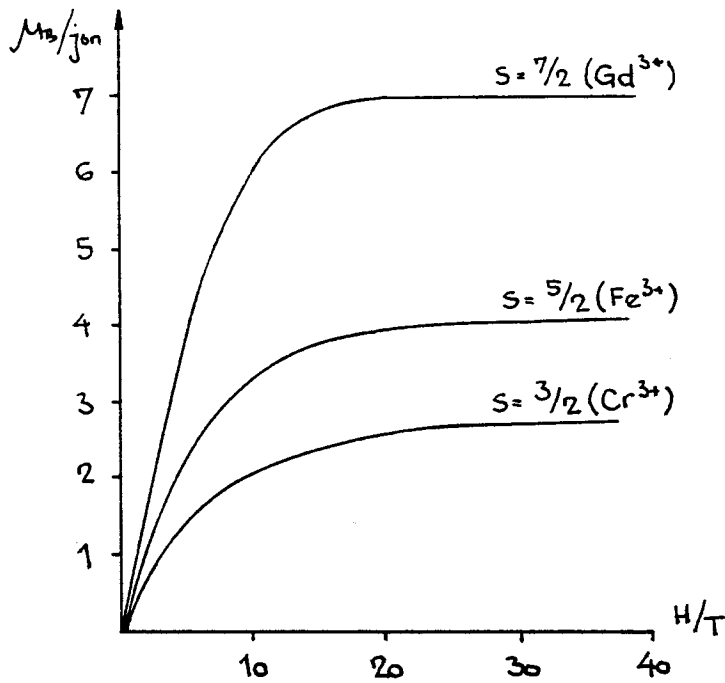
$\theta_c$  - paramagnetna Kirijeva temperatura (tačka)

$C$  - Kirijeva konstanta

Feromagneticima slični su **antiferomagnetici** koji takođe imaju domensku strukturu, koja dovodi do pojave histerezisa pri magnetizaciji. I ovde su domeni međusobno razdvojeni prelaznim slojevima debljine desetih delova mikrona, ali ovde ne dolazi do spontane magnetizacije jer su spinski magnetni momenti susednih čvorova rešetke usmereni antiparalelno, jedan prema drugom, te se međusobno kompenzuju (jer su jednaki po intenzitetu, a suprotni po smeru). Kada su intenziteti magnetnih momenta nejednaki, tada se pojavljuje razlika magnetnih momenata, koja dovodi do spontane magnetizacije kristala. Ovakav neizkompenzovan antiferomagnetizam naziva se **ferimagnetizam**.

### 5.3 MAGNETNE OSOBINE RASTVORA

Za eksperimentalnu proveru teorije paramagnetizma najpogodniji su rastvori i čvrsti kristalohidrati soli, koji sadrže jone s orbitalnim ili spinskim momentom, koji je različit od nule. U vodenim rastvorima i u kristalohidratima, joni su razdvojeni velikim brojem molekula vode, usled čega je njihova interakcija veoma slaba. Na sledećem grafikonu su prikazane krive zavisnosti srednjeg magnetnog momenta koji otpada na jedan jon hroma ( $\text{Cr}^{3+}$ ), gvožđa ( $\text{Fe}^{3+}$ ), gadolinijuma ( $\text{Gd}^{3+}$ ) od odnosa  $H/T$ . Punom linijom su obeležene teoretske krive a tačkama eksperimentalne vrednosti. Svi ovi joni imaju nekompensovane spinske momente  $S=3/2$  za jone hroma,  $S=5/2$  za jone gvožđa i  $S=7/2$  za jone gadolinijuma.



Slika 6.

	3d elektroni	Term	$\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = \sqrt{n \cdot (n+2)}$	$\mu_{\text{effexp}} [\mu_B]$
$\text{Cr}^{3+}$	3	${}^4F_{3/2}$	3.87	3.68 - 4.00

Tabela 4.

pri čemu  $\frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} = \sqrt{n \cdot (n+2)}$  odgovara vrednosti momenta kada bi paramagnetizam bio uzrokovan samo spinom elektrona.



Pored spinskog, ako se uzme u obzir i orbitalni doprinos dobija se kod jake LS sprege da magnetni moment iznosi:

$$\frac{\mu_L}{\mu_B} = g_L \cdot \sqrt{I(I+1)} \quad g_L - \text{Landeov faktor}$$

a kod slabe LS sprege:

$$\frac{\mu_{LS}}{\mu_B} = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$$

Eksperimentalne vrednosti pokazuju da orbitalni moment ne doprinosi magnetnom momentu, jer za  $\text{Cr}^{3+}$  ( $S=3/2$ ) zanemarujući L dobijamo sledeću teorijsku vrednost:

$$\frac{\mu_S}{\mu_B} = \sqrt{6\left(\frac{3}{2} + 1\right)} = 3.87$$

## 5.4 EKSPERIMENTALNE METODE ZA ODREĐIVANJE MAGNETNE SUSCEPTIBILNOSTI

Od niza metoda koje se koriste za određivanje magnetne susceptibilnosti s obzirom na uzorak koji smo koristili opredelili smo se za Faradejevu metodu, mada da smo imali na raspolaganju i veće količine supstance, mogla se upotrebiti i Gijova metoda. I jedna i druga spadaju u statičke metode zasnovane na merenju sile koja se javlja pri unošenju uzorka u magnetno polje.

Osnovne razlike između ove dve metode su:

1. u dimenzijama ispitivanog uzorka
2. u magnetnom polju u koje se uzorak unosi.

**Faradejeva metoda** - zahteva mali uzorak ispitivane supstance koja se unosi u nehomogeno magnetno polje.

**Gijova metoda** - zahteva korišćenje veće količine uzorka u obliku okruglog cilindra konstantnog poprečnog preseka čiji se jedan kraj nalazi u homogenom, a drugi u nehomogenom magnetnom polju.

Gijov metod je uvek u prednosti jer se s njim mogu ostvariti merenja znatno veće tačnosti, a i u samom radu je lakše baratati sa uzorkom većih dimenzija.

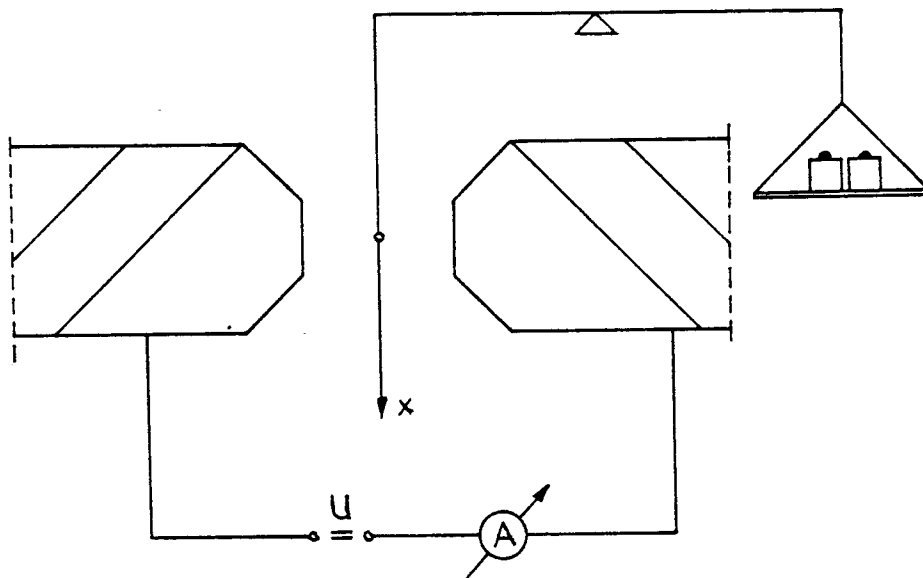
### 5.4.1 FARADEY-eva METODA

Svoju realizaciju ova metoda ostvaruje kada su u pitanju male količine supstance, ili ako se merenje magnetne susceptibilnosti vrši na višim temperaturama. Uzorak sfernog oblika koji je kompaktan ili u prahu, unosi se u nehomogeno magnetno polje i pričvršćen je za neki od uređaja za merenje promene mase (iz koje se posle računa sila), najčešće je to analitička vaga.

Za dobijanje nehomogenog magnetnog polja koriste se polski nastavci specijalnog oblika, pomoću kojih se dobija da je promena polja u pravcu jedne od osa, u zapremini koju zauzima uzorak, u jednom pravcu izrazitija nego u ostala dva.

Jedan od glavnih problema vezanih za ovu metodu je fiksiranje uzorka u jednom određenom položaju i njegovo održavanje u tom položaju u toku vremenskog intervala u kome se vrši merenje. To neposredno proizilazi iz same metode (uzorak u nehomogenom magnetnom polju), jer se gradijent polja menja od tačke do tačke, a samim tim i sila koja deluje na uzorak je promenljiva od tačke do tačke. Sve ove teškoće znatno se smanjuju upotrebom baš tih specijalnih polskih nastavaka, pri čemu se metoda znatno olakšava.

U eksperimentalnom radu korišćena je aparatura šematski prikazana na slici 7.



Slika 7.

Sila koja se javlja pri ulasku uzorka u magnetno polje data je:

$$F = \chi \mu_0 \cdot V H \frac{dH}{dx}$$

$\chi$  - magnetna susceptibilnost

$V$  - zapremina ispitivanog uzorka

$H$  - jačina magnetnog polja

$\frac{dH}{dx}$  - gradijent magnetnog polja na mestu uzorka

Korišćenjem izraza za masenu suscepibilnost  $\chi_{mas} = \alpha/\rho$  dobijamo:

$$\chi_{mas} = \frac{F}{m \mu_0 \cdot H dH / dx}$$

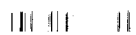
Veličina  $H$  i  $\frac{dH}{dx}$  su poznate jer se ustvari meri relativna masena susceptibilnost u odnosu na početnu susceptibilnost standarda. Za standard je uzeta supstanca  $HgCo(CNS)_4$  sa poznatom vrednošću masene susceptibilnosti ( $100,27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

Sila koja deluje na uzorak pri unošenju u magnetno polje data je izrazom:

$$F = \Delta mg = (m' - m'') g$$

$m'$  - masa uzorka bez prisustva magnetnog polja

$m''$  - masa uzorka u magnetnom polju



## 5.5 DIJAMAGNETNA KOREKCIJA

Magnetni susceptibilitet molekula je aditivna veličina i dobija se sabiranjem susceptibiliteta elemenata koja ulazi u sastav datog jedinjenja:

$$\Delta\chi_M = \sum_{i=1}^m n_i \cdot \chi_i + \sum_{i=1}^m b_{iX} \lambda_i$$

$n_i$  - broj i-tog atoma susceptibiliteta  $\chi_i$

$b_i$  - broj veza

$\lambda_i$  - Paskalove popravke (uzimaju se iz literature)

Zbog dijamagnetne korekcije (negativna vrednost), susceptibilitet paramagnetnog jona je manji od prave vrednosti, tako da se eksperimentalne vrednosti moraju korigovati sa dijamagnetnom popravkom. Korigovana magnetna susceptibilnost biće data sa:

$$\chi_K = \chi_{exp} + |\Delta\chi_M|$$

## 6. EKSPERIMENTALNI REZULTATI

Koristeći Faradejovu metodu za određivanje magnetnog susceptibiliteta materijala, merenjem sile  $F$  i mase uzorka izračunali smo  $\chi_{mas}$ .

Promena sile koja deluje na uzorak u kapsuli meri se terazijama sa tačnošću  $2.5 \cdot 10^{-5}$  g. Pri izračunavanju sile nije se uzimao u obzir uticaj ampule u kojoj se nalazi uzorak, jer je promena njene mase u granicama greške merenja ( $\pm 0.00005$  g). Merenjem mase ampule bez magnetnog polja i u magnetnom polju, za promenu mase ampule primećen je dijamagnetan efekat.

Za magnetna merenja korišćen je elektromagnet čije karakteristike su:

- radni napon 120 V
- maksimalna struja 18 A
- magnetna indukcija 2 T pri rastojanju 5 mm između polova
- rastojanje među polovima 0-90 mm

Vrednosti za jačinu i gradijent magnetnog polja uzete su iz rada [4] stim da su vrednosti iz tog rada koje su date u CGS sistemu pretvorene u SI sistem.

$$H = 3.365 \cdot 10^5 \text{ Am}^{-1}$$

$$dH/dx = 2.492 \cdot 10^7 \text{ Am}^{-2}$$

Kao standard korišćen je uzorak  $\text{HgCo}(\text{CH}_3\text{S})_4$ .

Rezultati magnetnih merenja dati su u sledećoj tabeli, s tim da je napravljeno još četiri dvokomponentna rastvora u odnosu koncentracija (20 : 80), (15 : 85), (10 : 90), (5 : 95) zbog osetljivosti magnetnih merenja.

U poslednjoj koloni tabela (6-9) date su vrednosti za magnetnu susceptibilnost za koje je izvršena dijamagnetna korekcija na jon hroma ( $\text{Cr}^{3+}$ ).

Vrednosti korekcija usled postojanja nitratne grupe i vode date su u tabeli 5, s tom napomenom da su dijamagnetne korekcije usled hemijskih veza vrlo male, pa ovde nisu uzimane u obzir.

Vrednosti su uzete iz literature s tim da smo ih množili sa faktorom  $4\pi \cdot 10^{-6}$  da bi dobili vrednosti u SI sistemu:

	Broj $n_i$	$\chi [10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}]$	$n_i \chi [10^{-12} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}]$
$\text{NO}_3$	3	178.44	534.32
$\text{H}_2\text{O}$	9	-163.00	-1467.00

Tabela 5.

$$\begin{aligned}\Delta\chi &= 3\Delta\chi(\text{NO}_3) + 9\Delta\chi(\text{H}_2\text{O}) \\ \Delta\chi &= -931.68 \cdot 10^{-12} [\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}] \\ \chi_K &= \chi_M + |\Delta\chi|\end{aligned}$$

Magnetni moment standarda smo računali (iz prvog seta merenja) preko formule:

$$\mu_s = \left( \frac{\mu_{\text{eff}}}{\mu_B} \right) = 797.9 \cdot \sqrt{\chi_M \cdot T} = 4.32$$

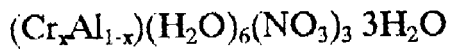
$\chi_M$  - molarni susceptibilitet

$T$  - apsolutna temperatura za vreme merenja ( $T=294$ )

Da bi smo izračunali magnetni moment jona  $\text{Cr}^{3+}$  u jedinjenju  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gde smo uzeli u obzir dijamagnetnu korekciju koristili smo izraz: (e)

$$\mu = \mu_s \cdot \sqrt{\frac{m_s (MF + m\mu_o H \frac{dH}{dx}) |\Delta\chi|}{mF_s M_s}}$$

$$\mu = 3.89 \mu_B$$



T=292.85 K

I set merenja	$M_r 10^{-3}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$m 10^{-3}$ [kg]	$F 10^{-6}$ [N]	$\chi 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> /kg]	$\chi_M 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\chi_K 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
standard	491.846	0.01050	22.563	203.86	100.27	—
X						—
0	375.13	0.05013	-0.78	-1.48	-0.56	—
0.05	376.38	0.03025	0.88	2.77	1.04	1.08
0.1	377.63	0.05065	1.96	3.67	1.38	1.47
0.15	378.88	0.04448	4.71	10.04	3.80	3.94
0.2	380.13	0.04259	14.80	32.97	12.53	12.71
0.25	381.39	0.04620	26.48	54.37	20.73	20.96
0.5	387.64	0.04394	37.08	80.06	31.03	31.49
0.75	393.89	0.05197	82.60	150.78	59.39	60.09
1	400.15	0.04215	89.70	201.89	80.78	81.71

Tabela 6.

T=293 K

II set merenja	$M_r 10^{-3}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$m 10^{-3}$ [kg]	$F 10^{-6}$ [N]	$\chi 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> /kg]	$\chi_M 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\chi_K 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
standard	491.846	0.00312	7.06	214.67	105.58	—
X						—
0	375.13	0.01184	-0.49	-3.93	-1.47	—
0.05	376.38	0.00948	0.29	2.90	1.09	1.14
0.1	377.63	0.01025	1.86	17.22	6.50	6.59
0.15	378.88	0.00965	2.27	22.32	8.45	8.60
0.2	380.13	0.00834	2.94	33.44	12.71	12.89
0.25	381.39	0.01121	5.19	43.92	16.75	16.98
0.5	387.64	0.00672	12.95	182.82	70.87	71.33
0.75	393.89	0.00649	14.23	208.01	81.93	82.63
1	400.15	0.00474	9.81	196.34	78.56	79.49

Tabela 7.



T=293 K

III set merenja	$M_r 10^{-3}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$m 10^{-3}$ [kg]	$F 10^{-6}$ [N]	$\chi 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> /kg]	$\chi_M 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\chi_K 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
standard	491.846	0.00312	7.06	214.67	105.58	—
X 0	375.13	0.00773	-0.20	-2.45	-0.92	—
0.05	376.38	0.00332	0.20	5.71	2.15	2.20
0.1	377.63	0.00814	0.98	11.42	4.31	4.40
0.15	378.88	0.00698	1.67	22.70	8.60	8.74
0.2	380.13	0.00889	2.94	31.37	11.92	12.10
0.25	381.39	0.01079	5.30	46.60	17.77	18.00
0.5	387.64	0.00686	11.60	160.42	62.19	62.66
0.75	393.89	0.00504	7.95	149.64	58.94	59.64
1	400.15	0.01104	21.09	181.23	72.52	73.45

Tabela 8.

T=293 K

IV set merenja	$M_r 10^{-3}$ [kg mol <sup>-1</sup> ]	$m 10^{-3}$ [kg]	$F 10^{-6}$ [N]	$\chi 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> /kg]	$\chi_M 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$\chi_K 10^{-9}$ [m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
standard	491.846	0.0083	17.76	202.99	99.842	—
X 0	375.13	0.00951	-0.40	-3.99	-1.49	—
0.05	376.38	0.00676	0.51	7.16	2.69	2.74
0.1	377.63	0.00708	1.18	15.77	5.96	6.05
0.15	378.88	0.01106	2.65	22.73	8.61	8.75
0.2	380.13	0.01169	3.63	29.46	11.20	11.38
0.25	381.39	0.01924	9.71	47.88	18.26	18.50
0.5	387.64	0.01296	18.54	135.71	52.60	53.07
0.75	393.89	0.01926	29.30	144.32	56.84	57.54
1	400.15	0.01446	30.31	198.85	79.60	80.53

Tabela 9.

Posle prvog seta merenja utvrđeno je unapred poznato da je komponenta koja sadrži hrom paramagnetik, a ona sa aluminijumom dijamagnetik, dok se svi dvokomponentni rastvori ponašaju kao paramagnetici s tim da vrednost za magnetnu susceptibilnost raste sa povenjem % sadržaja hroma.

Ako se napiše Kiri-Weiss-ov zakon u sledećem obliku:

$$\chi_M = \frac{C(x)}{T - \theta(x)}$$

$C(x)$  - Kirijeva konstanta koja zavisi od koncentracije

$\theta(x)$  - Kirijeva paramagnetna konstanta koja takođe zavisi od koncentracije

$T$  - sobna temperatura

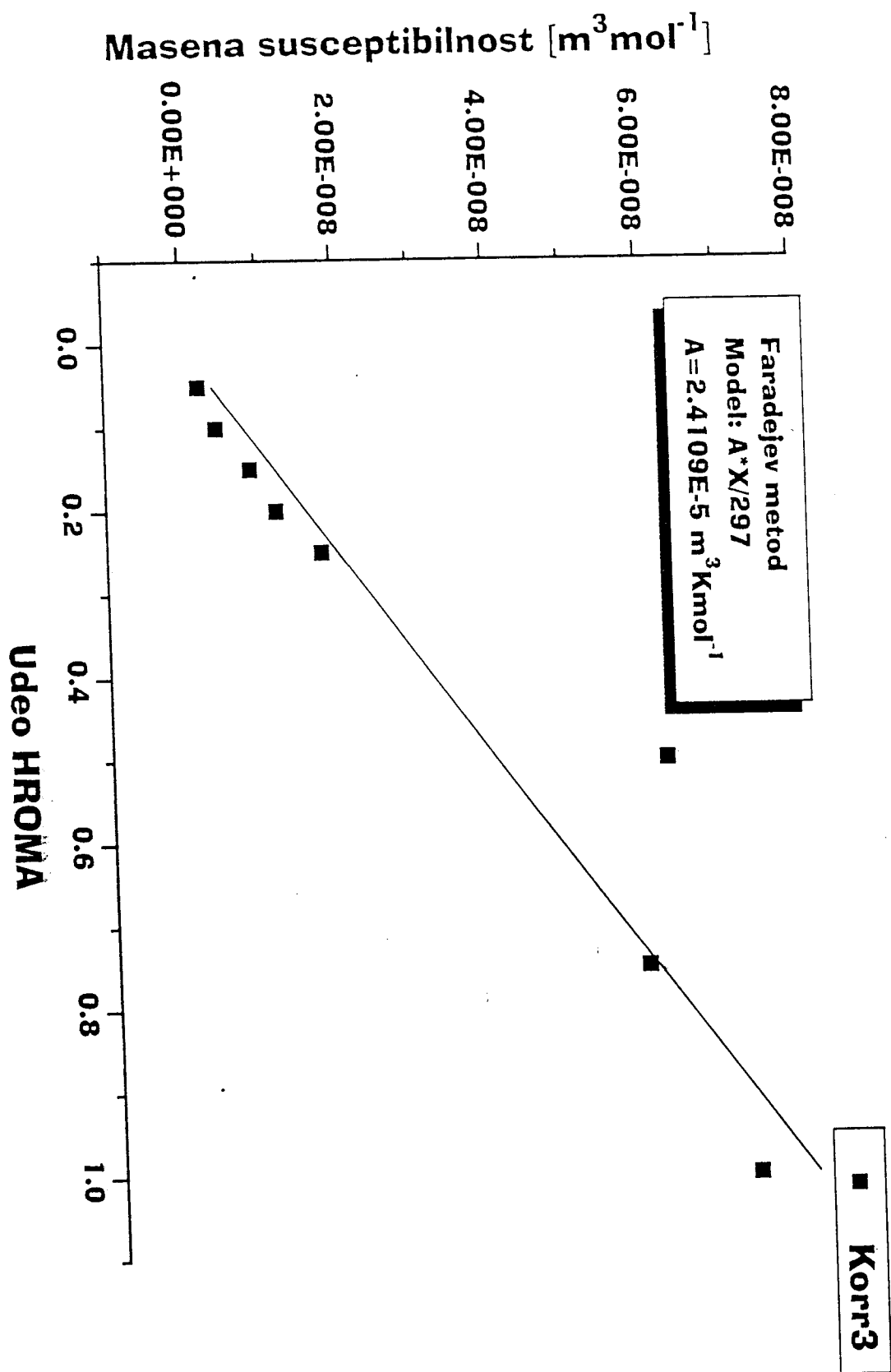
Na sobnoj temperaturi ( $T=300$  K),  $\theta(x)$  ima vrlo male vrednosti bliske nuli koje se mogu zanemariti. S toga Kiri-Weiss-ov zakon prelazi u sledeći oblik:

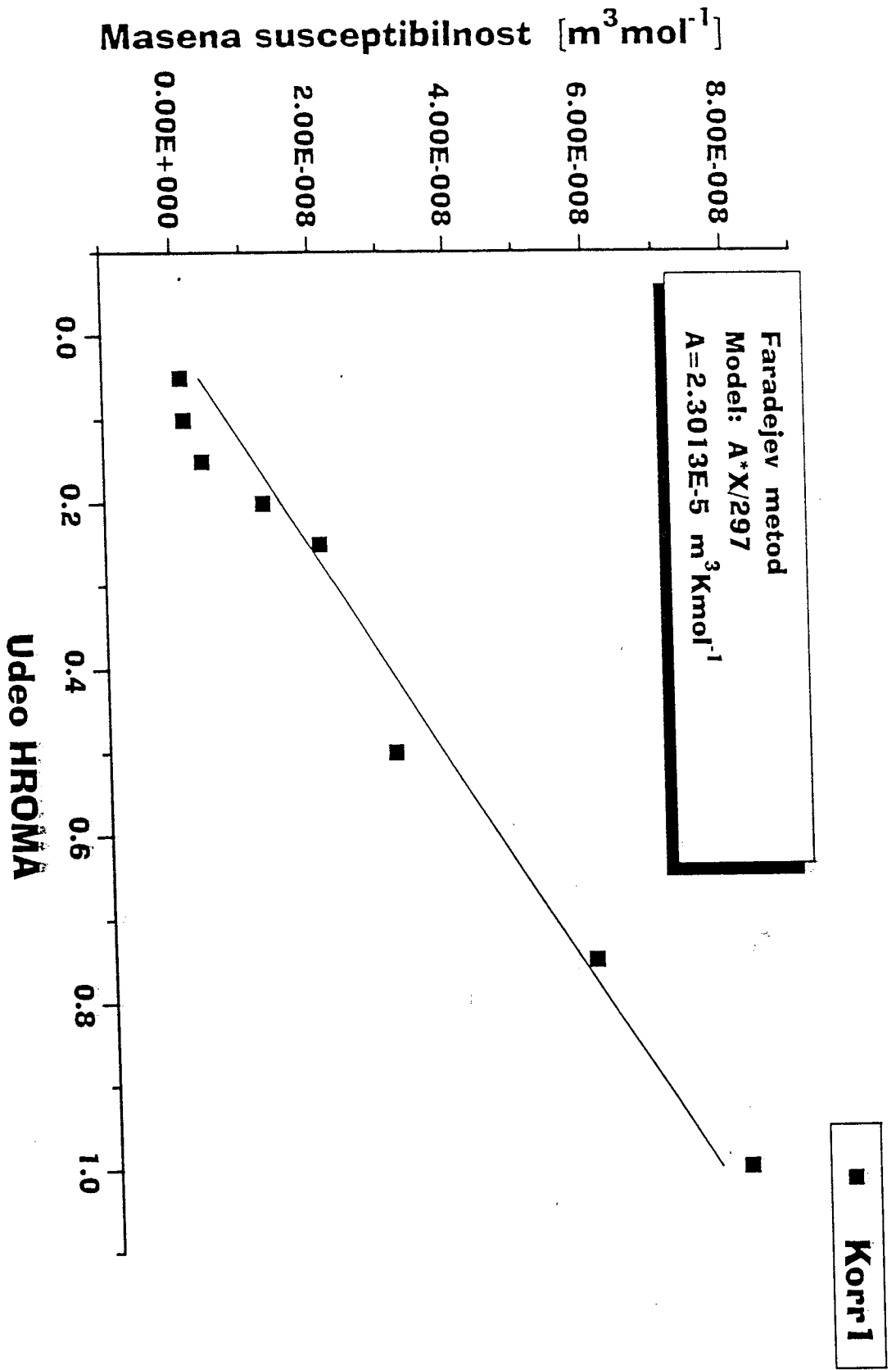
$$\chi_M = \frac{C(x)}{T}$$

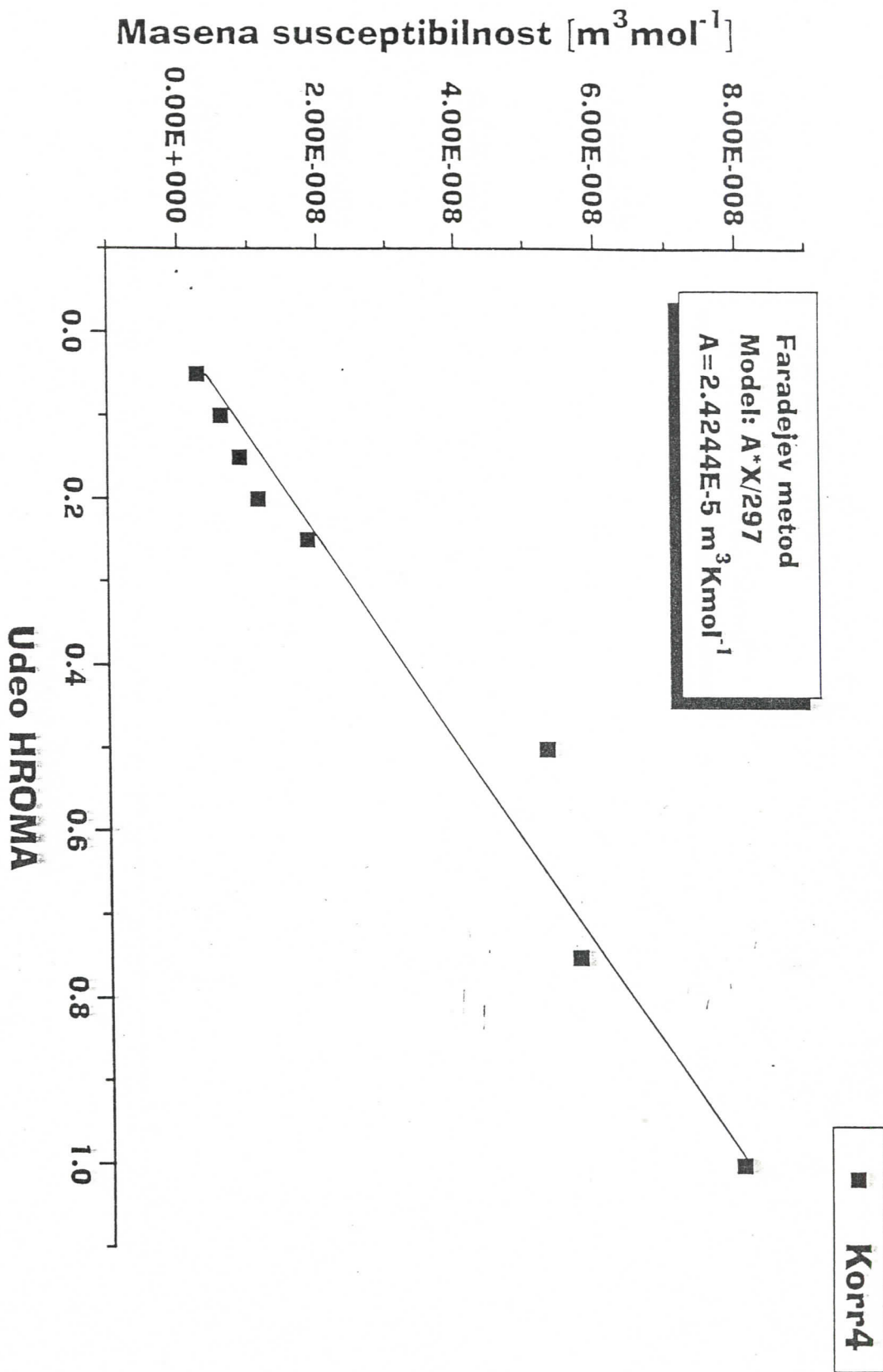
Ovaj izraz omogućava određivanje Kirijeve konstante bez eksperimentalnog merenja zavisnosti masene susceptibilnosti od temperature, jer je utvrđeno da se ova konstanta menja linearno sa koncentracijom:

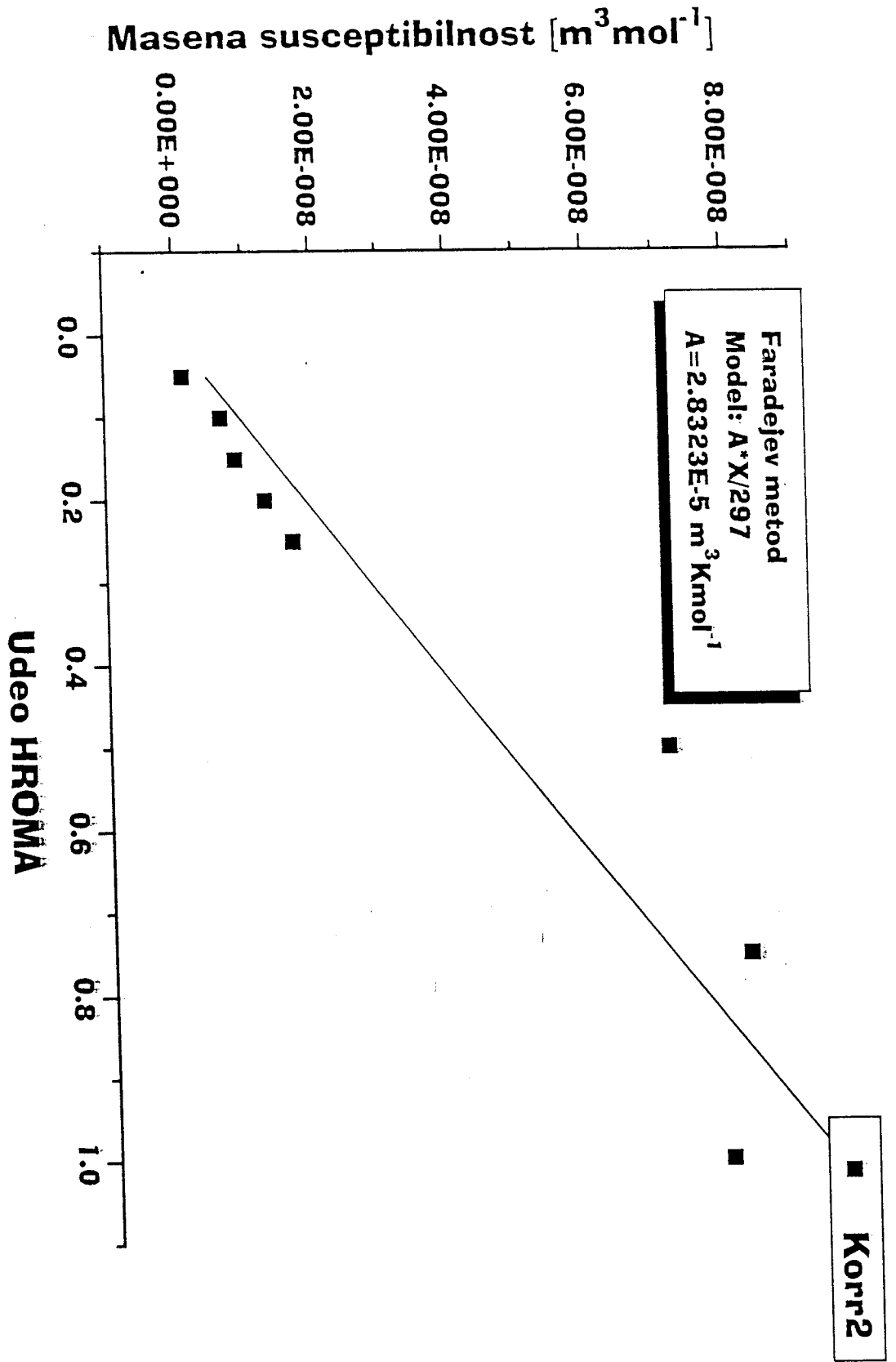
$$C(x) = A x$$

Iz eksperimentalnih rezultata možemo videti da iznad 20% udela hroma u datim jedinjenjima uočena je linearna zavisnost masene susceptibilnosti od koncentracije pa se odatle može izračunati Kirijeva konstanta. Ispod 20% javlja se odstupanje jer su tu efekti znatno složeniji i ovde ih nećemo dalje razmatrati.









## 7. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je izučavanje nekih fizičkih osobina tvrdih rastvora dobijenih mešanjem  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ , s obzirom da su naši tvrdi rastvori sadržavali paramagnetni jon  $\text{Cr}^{3+}$ , dijamagnetni jon  $\text{Al}^{3+}$ , mi smo ga tretirali kao razblaženi magnetik.

Metodom piknometra odredili smo gustine tvrdih rastvora i uočili linearnu zavisnost, s tim da sve vrednosti leže između vrednosti gustina polaznih jedinjenja.

Eksperimentalnim putem smo, koristeći Faradejevu metodu odredili masenu susceptibilnost za  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  i dobili pozitivnu vrednost ( $\chi > 0$ ) što pokazuje da je on paramagnetičan, a za  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$  dobili smo negativnu vrednost ( $\chi < 0$ ), odakle sledi da je on dijamagnetičan.

Za sve ostale dobijene tvrde rastvore određivanjem masene susceptibilnosti dobili smo pozitivne vrednosti, što znači da su svi paramagnetični.

U daljem smo radu računskim putem na osnovu eksperimentalnih podataka izračunali efektivni magnetni moment jona  $\text{Cr}^{3+}$ , uzevši u obzir dijamagnetnu korekciju dobili smo:  $\mu_{\text{eff}} = 3.89$  (u magnetonima Bohr-a).

Ova vrednost se veoma dobro slaže sa teorijskom vrednošću  $\mu_{\text{eff}} = 3.87$  (u magnetonima Bohr-a).

Na osnovu grafičke zavisnosti masene susceptibilnosti od koncentracije hroma u tvrdim rastvorima, predpostavljajući važenje Kiri-Weiss-ovog zakona u linearnom obliku (iznad 20% udela hroma u jedinjenjima) i zanemarujući paramagnetnu konstantu koja na sobnoj temperaturi ( $T = 300 \text{ K}$ ) ima vrednost bliskoj nuli, utvrđena je linearna zavisnost Kirijeve konstante od koncentracije.

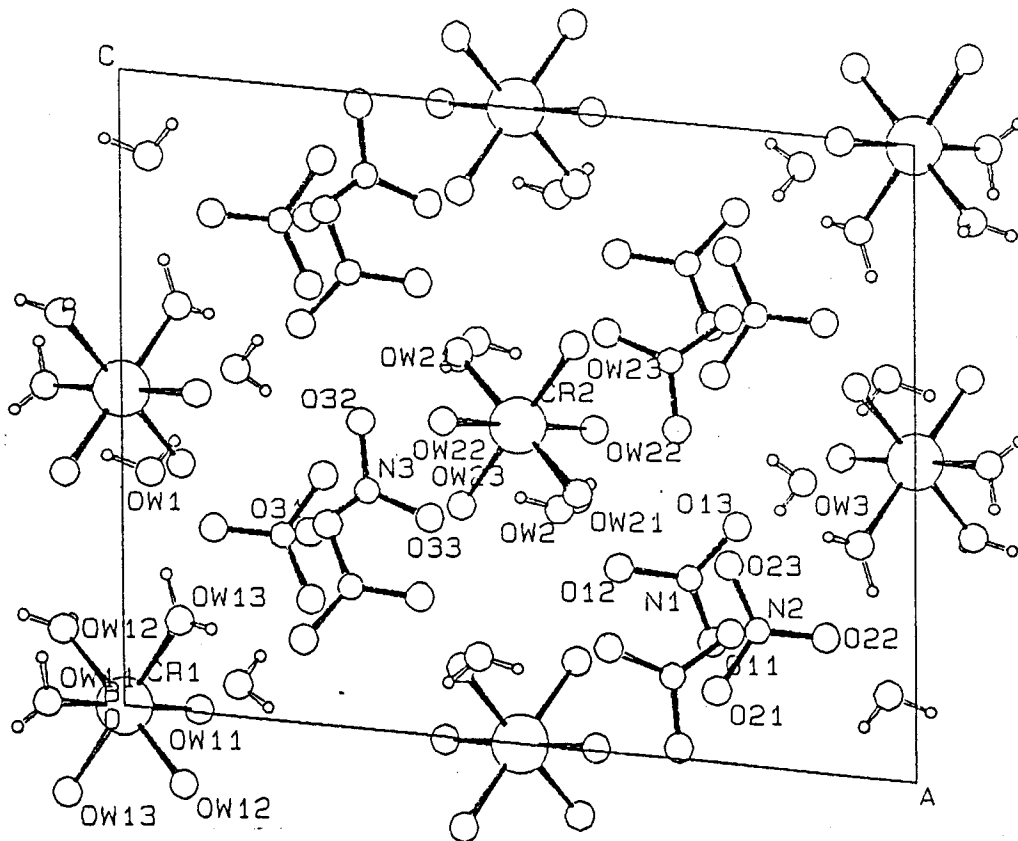
Ispod 20% udela hroma u jedinjenjima zavisnost susceptibilnosti od koncentracije na sobnoj temperaturi ima neki drugi oblik što se može pripisati složenim efektima koji u ovom radu nisu obrazloženi.

## 8. PRILOZI

### 8.1 PROSTORNI RASPORED ATOMA U ELEMENTARNOJ ĆELJI KRISTALA

#### 8.1.1 Prilog 1.

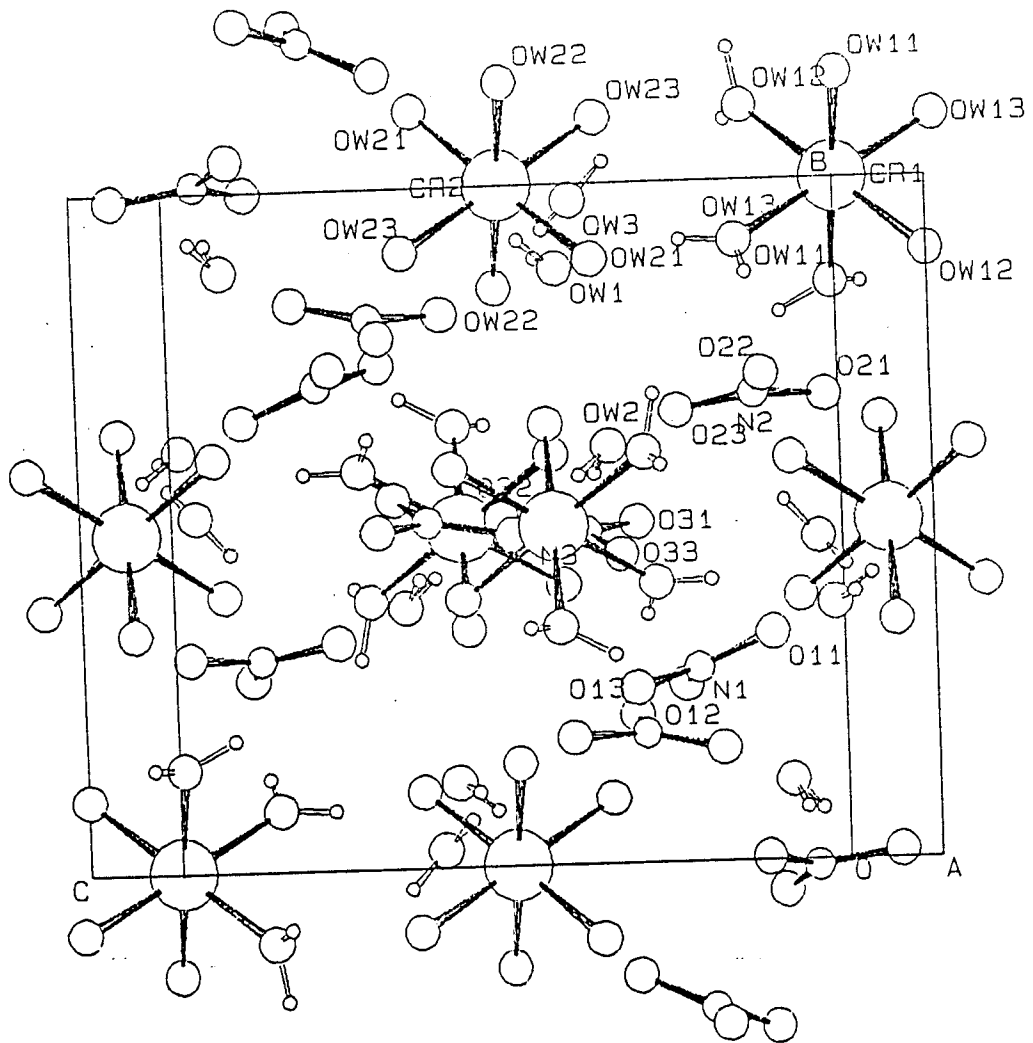
Prostorni raspored atoma jedinjenja  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u elementarnoj ćeliji kristala (projekcija duž **b** kristalografske ose).





## 8.1.2 Prilog 2.

Prostorni raspored atoma jedinjenja  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  u elementarnoj ćeliji kristala (projekcija normalno na **b** kristalografsku osu).



## LITERATURA

1. Т. Пенкаля: Очерки кристаллохимии, Ленинградское отделение (1974)
2. Drago Grdenić: Molekuli i kristali, Školska knjiga-Zagreb (1987)
3. Я. Г. Дорфман: Магнитные свойства и строение вещества; Государственное издательство техникотеоретической литературы, Москва (1955)
4. Varga Đura: Diplomski rad, PMF, Novi Sad (1984)
5. Žegarac Slobodan: Gouy-eva metoda za merenje magnetne susceptibilnosti kristala analiza odlika ove metode i prikaz prvih rezultata dobijenih na realizovanoj aparaturi (interna publikacija), Beograd (1967)
6. Irena Jakubec: Diplomski rad, PMF, Novi Sad (1994)
7. Slobodan Carić: Neke magnetne i kristalne osobine oksalata dvovalentnog gvožđa i nikla, Novi Sad (1958)
8. B. Antić, M. Mitrić, D. Rodić: Structure Properties and Magnetic Susceptibility of Diluted Magnetic, Semiconductor  $Y_{2-x}Ho_xO_3$ , Journal of Magnetism and Magnetic Materials 145 (1995)
9. Елифанов БН: Физика твердого тела, Высшая Школа, Москва (1977).
10. Tables des constantes et de valeurs numeriques 7: Constantes selectionnees diamagnetique et paramagnetique, Masson & die editeurs (1957)
11. Magnetochemistry, Interscience Publishers, INC, New York, Interscience Publisher LTD, London (1956)
12. Constantes selectionnees diamagnetisme et paramagnetisme relaxation paramagnetique, Paris (1957)
13. D. Lazar, B. Ribar, V. Divjaković, Cs. Meszaros: Struktura of Hexaquochnomium (III) Nitrate Trihydrate, Acta Cryst. C47, 1060-1062 (1991)
14. D. Lazar, B. Ribar, B. Prelesnik: Redetermination of the Struktura of Hexaquochnomium (III) Nitrate Trihydrate, Acta Cryst. C47. 2282-2285 (1991)

UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

REDNI BROJ:

RBR

IDENTIFIKACIONI BROJ:

IBR

TIP DOKUMENTACIJE: Monografska dokumentacija

TD

TIP ZAPISA: Tekstualni štampani materijal

TZ

VRSTA RADA: Diplomski rad

VR

AUTOR: Jasmina Bašić br.dos. 97/89

AU

MENTOR: Dr Agneš Kapor, PMF Novi Sad

MN

NASLOV RADA: Ispitivanje nekih fizičkih karakteristika tvrdih rastvora  
izomorfnih jedinjenja hroma i aluminijuma

NR

JEZIK PUBLIKACIJE: Srpski (latinica)

JP

JEZIK IZVODA: Srpski

JI

ZEMLJA PUBLIKOVANJA: SRJ

ZP

UŽE GEOGRAFSKO PODRUČJE: Vojvodina

UGP

GODINA: 1995

GO

IZDAVAČ: Lidija Buila

IZ

MESTO I ADRESA: Novi Sad, Kornelija Stankovića 16

MA

FIZIČKI OPIS RADA: 8 poglavlja, 40 strana, 7 slika, 9 tabela

FO

NAUČNA OBLAST: Fizika

NO

NAUČNA DISCIPLINA: Strukturna analiza kristala

ND

PREDMETNA ODREDNICA/KLJUČNE REČI: tvrdi rastvor, magnetizam

PO

UDK:

ČUVA SE: Biblioteka Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u

ČV Novom Sadu

VAŽNA NAPOMENA:

IZVOD: U ovom radu su proučavani tvrdi rastvori koji su sadržali paramagnetni jon  $\text{Cr}^{3+}$  i dijamagnetni jon  $\text{Al}^{3+}$  pri čemu smo ovaj materijal tretirali kao razblaženi magnetik. Ispitivana je zavisnost nekih fizičkih parametara (gustina, susceptibilitet) u funkciji koncentracije mešanih jedinjenja.

DATUM PRIHVATANJA TEME OD STRANE NN VEĆA: 06.06.1995.

DP

DATUM ODBRANE:

DO

ČLANOVI KOMISIJE: Dr Agneš Kapor, redovni profesor PMF, Novi Sad

KO

Dr Bela Ribar, redovni profesor PMF, Novi Sad

Dr Dragoslav Petrović, redovni profesor PMF, Novi Sad