

Природно-математички факултет  
Разна заједница заједничких послова  
НОВИ САД

1978. 24. VIII 1978			
Ор. н-д.	Број	Садрж.	Вредност
03	434/59		

КООРДИНАЦИЈА Fe (III) У КОМПЛЕКСИМА SA  
S - METILATIOSEMIKARBAZONIMA SALICIL - I 5Br-  
SALICILALDEHIDA

- дипломски рад -

Milan Danić

Zahvaljujem se mentoru ovog rada, profesoru dr Slobodanu Cariću na pomoći pri izboru literature i merenjima, kao i na pregledanju rukopisa i korisnim sugestijama koje mi je tom prilikom pružio.

Profesoru dr Vukadinu Leovcu zahvaljujem na objašnjenjima i savetima vezanim za hemijski deo ovog rada i ustupljenim uzorcima koje sam ispitivao.

Posebnu zahvalnost dugujem i mr Dragoslavu Petroviću koji je direktno pratilo sva moja merenja i blagovremeno mi ukazivao na najprikladniju literaturu i propuste načinjene pri merenju.

## Sadržaj

I	UVOD . . . . .	1
II	TEORIJSKI DEO . . . . .	3
	2.1.a. Nešto o tiosemikarazonima . . . . .	3
	b. Nešto o kompleksima i koordinaciji	4
	c. Nešto o gvoždju i elementima sa nepotpunjenim 3d-nivoom, kompleksima gvoždja i njegovoj koordinaciji . . . . .	5
	d. Sinteza liganada i kompleksa . . . . .	8
	2.2.a. Opšte o neferromagneticima s posebnim osvrtom na paramagnetizam kompleksa	9
	b. Prevodjenje magnetnog momenta na efektivan broj magnetona . . . . .	17
	2.3.a. 3d-nivo kod gvoždja . . . . .	21
	b. Uklanjanje degeneracije pod dejstvom kristalnog polja . . . . .	23
	c. Uticaj cepanja 3d-nivoa na magnetne osobine . . . . .	27
III	EKSPERIMENTALNI DEO . . . . .	30
	3.1.a. Neke principijelne metode za merenje srednje vrednosti magnetnog susceptibiliteta . . . . .	30
	b. Konkretna realizacija nekih metoda	33
	3.2.a. Priprema uzoraka . . . . .	38
	b. Rezultati merenja . . . . .	39
	3.3. Obrada dobijenih rezultata: dijamagnetska korekcija i efektivni broj magnetona . . . . .	66
	3.4. Interpretacija dobijenih rezultata	69
IV	ZAKLJUČCI SA ANALIZOM NEDOSTATAKA PRIMENJENIH METODA I SUGESTIJAMA ZA PREGOŠĆENJE MERENJA	71

## I UVOD

U poslednje vreme veliku pažnju istraživača privlače kompleksi prelaznih elemenata sa S-metiltiosemikarbazonima. Ovo je sasvim razumljivo ako se zna da neka od ovih jedinjenja poseduju odredjene farmaceutske osobine, a posebno antituberkulozna i antikancerogena dejstva i da sve više nalaze primenu kao insekticidi i fungicidi (1).

Sintezom se mogu dobiti različita jedinjenja u kojima je Fe(III) (gvoždje spada u prelazne elemente) u kompleksu sa S-metiltiosemikarbazonima. Način na koji su sintetizovana neka od ovakvih jedinjenja biće prikazan kasnije.

Da bi se odredila elektronska struktura kompleksa, potrebno je imati podatak o magnetnom momentu centralnog jona metala (graditelja kompleksa). Da bi se do ovih podataka došlo, koriste se neke od metoda kao što su spektroskopija u bliskom ultraljubičastom i vidljivom delu spektra, rentgenska strukturna analiza kristala, ili merenje magnetne susceptibilnosti pojedinih kompleksa.

U ovom radu merena je magnetna susceptibilnost jedinjenja u kojima je Fe(III) u kompleksu sa S-metiltiosemikarbazonima salicil- i 5 Br-salicilaldehida. Merenjem se dosegla ukupni susceptibilitet u kome ligandi učestvuju svojom dijamagnetskom komponentom. Kao što je vec rečeno, za poznavanje elektronske strukture kompleksa interesuje nas magnetni moment centralnog jona metala, te da bi se on dobio neophodno je izvršiti dijamagnetnu korekciju dobijenih rezultata. Ovo će biti prikazano u delu 3.3. U daljem tekstu će biti detaljnije objašnjena i veza izmedju magnetne susceptibilnosti kompleksnog jedinjenja i koordinacije centralnog jona metala (u našem slučaju Fe(III)).

Merenja su vršena sa kompleksnim jedinjenjima:  $[Fe(Br-HL)_2]NO_3$ ,  $[Fe(Br-HL)(Br-L)]$  i  $[Fe(HL)_2]NO_3 \cdot 1,5H_2O$ , gde su ozнакама HL i L označeni S-metiltiosemikarbazoni salicilaldehida, čije će formule biti date na početku teorijskog dela.

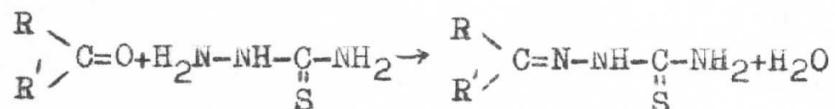


Cilj ovog rada je da se, pored toga što će biti odredjena koordinacija Fe(III) u pomenutim kompleksima na osnovu merenja magnetnog susceptibiliteta, razrade i metode za merenje magnetnog susceptibiliteta.

## II TEORIJSKI DEO

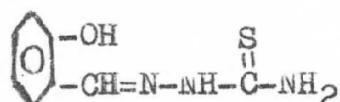
### 2.1.a. Nešto o tiosemikarbazonima

Tiosemikarbazoni se dobijaju kondenzacijom tiosemikarbazida i karbonilnih jedinjenja (1) prema sledećoj reakciji:

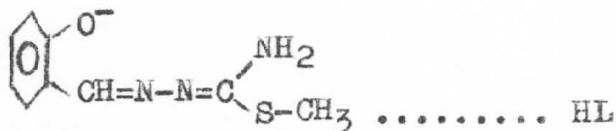


Poznati tiosemikarbazoni se mogu podeliti na bi-, tri- i tetradentantne, u zavisnosti od toga da li imaju jedan, dva ili tri donorna atoma. Neki bidentantni tiosemikarbazoni daju sa solima dvovalentnog gvoždja, kobalta i nikla komplekse u kojima se koordiniraju analogno tiosemikarbaziđu kao neutralni bidentantni ligandi posredstvom atoma sumpora i azota hidrazinskog ostatka (1).

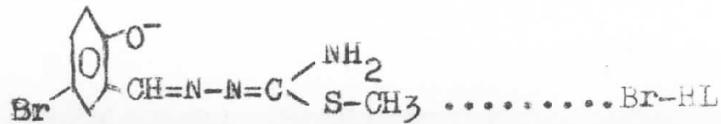
Medju tiosemikarbazonskim kompleksima najdetaljnije su proučeni kompleksi prelaznih metala (i gvoždje spada u prelazne metale) s tridentantnim tiosemikarazonima. Tipičan predstavnik ove grupe je tiosemikarazon salicilaldehyda (1)

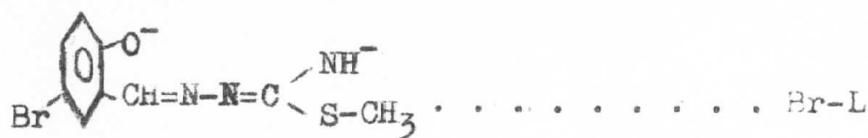


koji daje različite tipove kompleksa sa 3d-elementima. On sa jonica trovalentnih 3d metala (naprimjer Fe(III)) daje oktaedarske komplekse tipa  $[\text{M}(\text{HL})_2]^+$ ,  $[\text{M}(\text{HL})\text{L}]$  i  $[\text{ML}_2]^+$  (gde je sa M obeležen 3d-metal, a sa HL i L tiosemikarazoni) u kojima se ovaj ligand ponaša kao tridentantni ONS-ligand. Ako sumpor jednom od ove dve veze kojima je vezan za ugljenik veže metil-grupu ( $\text{CH}_3$ ) dobijaju se S-metiltiosemikarazoni koje smo označili sa (1):



Na analogan način uzeli smo sledeće oznake za S-metiltiosemikarzone 5Br-salicilaldehyda:





Već je ranije rečeno da neki tiosemikarbazoni imaju bakteriostatičko i fungicidno dejstvo. Ovo se objašnjava na taj način što ova jedinjenja imaju sposbnost da sa mikroelementima neophodnim za normalan razvoj bakterija i gljiva, daju stabilna kompleksna jedinjenja.

### 2.1.b. Nešto o kompleksima i koordinaciji

Pošto će u daljem tekstu biti pominjani pojmovi kao što su: kompleks, koordinacija, koordinacioni broj i drugi, njih je potrebno prethodno objasniti.

Kompleksi spojevi gradjeni su od složenih jona ili molekula koje nazivamo kompleksima (2).

Poznato je da neki atomi mogu za sebe da vežu jone ili molekule mada se već nalaze u hemijskom spoju. Ovako vezani molekulni ili joni nazivaju se ligandi, dok se atom koji ima sposbnost da za sebe vezuje (koordinira) ove ligande naziva centralni atom. Atomi, joni ili molekuli vezani su za taj centralni atom u određenom broju i prostornom razmeštaju i na taj način čine kompleksni spoj. Centralni atomi u kompleksnom spoju su najčešće metali. Metalni jon, ili atom koordinira druge atome, jone, ili molekule, tako da primi od njih par elektrona. Ovaj par elektrona tako postaje zajednički za atom koji ga je predao (donor) i za atom koji ga je primio (akceptor). Tako nastala kovalentna veza ne razlikuje se od one u kojoj oba atoma daju po jedan elektron. Dakle, veza između centralnog atoma i liganda je kovalentna veza nastala po takozvanom donorsko-akceptorskom mehanizmu, koji predpostavlja sposobnost centralnog atoma da primi elektrone i sposobnost atoma liganda da predala elektrone (2). Koordinativna veza se obично predstavlja strelicom koja je upućena od donora prema akceptoru.

Broj atoma koji su neposredno vezani za centralni atom naziva se koordinacioni broj i obeležava se KB. Ovaj broj zavisi od koordinacijske sposobnosti centralnog atoma. Sposobnost ovog atoma akceptora da primi jedan, ili više elektronski parova, objašnjava se njegovom težnjom da ima elektronsku konfiguraciju (broj svojih elektrona i elektrona koje primi od donora) koja će biti jednak konfiguraciji prvog plemenitog gasa, koji se u periodnom sistemu nalazi iza njega. Koordinacioni broj, dakle, zavisi od prirode centralnog atoma i to uglavnom od njegove elektronske konfi-

guracije, ali i od njegove veličine. On može imati vrednosti KB=2,3,4,5,6,7 ili 8, no najčešće su mu vrednosti 4 i 6. U zavisnosti od liganada, jedan isti atom može imati više različitih koordinacionih brojeva.

Koordinacioni broj se drugačije naziva sporedna valenca, dok se glavnom valencom elementa naziva njegova redovna valenca kojom gradi obične, nekompleksne, spojeve. Verner je nastajanje kompleksnih pojeva objasnio težnjom elemenata da zasite obe svoje valence (glavnu i sporednu).

Koordinacija, ili prostorni razmeštaj liganada oko centralnih atoma, različita je za različite koordinacione brojeve. Kako je rečeno da su najčešće vrednosti koordinacionog broja 4 i 6, to ćemo spomenuti samo koordinacije vezane za ove koordinacione brojeve.

Ako je KB=4, koordinacija može biti tetraedarska ili kvadratna (planarna). U slučaju tetraedarske koordinacije centralni atom se nalazi u centru, a ligandi u rogljevima tetraedra. Analogno tome u kvadratnoj koordinaciji ligandi su u uglovima zamišljenog kvadrata u čijem se centru nalazi centralni jon. Ove dve koordinacije su osnovne za KB=4, međutim ukoliko se, naprimjer kod kvadratne koordinacije, u uglovima kvadrata nadju različiti atomi, tada će i razmaci izmedju njih i centralnog atoma biti različiti. Tada će forma kvadrata biti narušena. Razmeštaj atoma će ostati planaran, ali će se ligandi nalaziti, ne više u uglovima kvadrata, već u uglovima nekog drugog četvorougla. Ipak, koordinacija se uopšteno zove kvadratna.

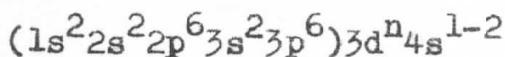
Za vrednost koordinacionog broja 6, poznate su uglavnom dve koordinacije: oktaedarska i trigonsko-prizmatska. U prvom slučaju centralni atom je u centru oktaedra, a u drugom u centru trostrane (trigonske) prizme, dok su ligandi u rogljevima ovih tela. Oktaedarska konfiguracija je najčešća u kompleksnim spojevima metala i kompleksi su u toj koordinaciji najstabilniji. I u ovom slučaju može doći do odstupanja od idealne geometrijske figure, kao što je bilo opisano za KB=4.

### 2.1.c. Nešto o gvoždju i elementima sa nepotpunjениm 3d-nivoom, kompleksima gvoždja i njegovoj koordinaciji

Grupu gvoždja, odnosno grupu elemenata sa nepotpunjениm 3d-nivoom čine: titan (Ti), vanadijum (V), hrom (Cr), mangan (Mn), gvoždje (Fe), kobalt (Co) i nikal (Ni). Ovi elementi i njihova

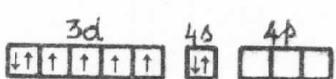
jedinjenja pripadaju grupi jaka paramagnetička (5).

U opštem obliku elektronska konfiguracija (6) jona grupe gvožđa može se napisati u obliku:



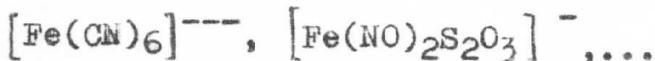
Prvi u grupi gvožđa, titan, ima 2 elektrona na 3d-nivou ( $3d^2$ ), dok nikal ima 8 3d-elektrona ( $3d^8$ ). Pošto je poznato (6) da na d-orbitali maksimalan broj elektrona iznosi 10, jasno je da elementi grupe gvožđa imaju nepotpunjenu 3d-orbitalu.

Gvožđe pripada osmoj grupi periodnog sistema, redni broj mu je 26, a atomska težina 55,85. U svojim jedinjenjima gvožđe je najčešće dvovalentno ( $Fe(II)$ ) i trovalentno ( $Fe(III)$ ) (fero-i feri-jedinjenja). Neutralan atom gvožđa ima 6 elektrona na 3d-nivou i 2 elektrona na 4s-nivou. Ovo se može predstaviti na sledeći način, gde su kvadratima predstavljene orbitale

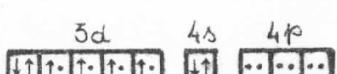


(d-orbitala ima 5 kvadrata u koje može da se smesti najviše 10 elektrona, obeleženih strelicama) (4).

Postoji veliki broj jedinjenja u kojima atom gvožđa ulazi u sastav složenih jona-kompleksa, naprimjer:



Za ovakve nepolarne komplekse karakteristična je nepolarna veza atoma (4) koji ulaze u njihov sastav. Ovakav kompleksni jon je nanelektrisan. Međutim, postoji i kompleksna jedinjenja kod kojih atom gvožđa zajedno sa organskim ili neorganskim radikallima obrazuje neutralne nepolarne (homeopolarne) molekule. Tački su naprimjer:  $Fe(CO)_5$  ili  $Fe(CO)_3$ . Uzmimo kao primer  $Fe(CO)_5$  i pokušajmo da odredimo njegove magnetne osobine razmatrajući konfiguraciju elektrona. Pri sjedinjavanju atoma gvožđa i 5 grupa  $>C=O$ , svaka će grupa dati po dva elektrona, odnosno ukupno 10 elektrona za spajanje sa gvožđjem. Na taj način obrazova-



će se veza kao na slici, gde su tačkama obeleženi elektroni koje je gvožđe primilo od grupe  $>C=O$ . Vidimo da u ovom

slučaju atom gvožđa ima sve elektrone sparene i njegov magnetni moment je jednak nuli. Poznato je (4) da je jedinjenje  $Fe(CO)_5$

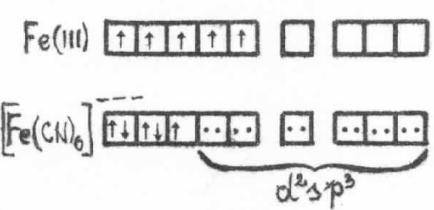
stvarno dijamagnetično.

Na ovaj način se mogu objasniti i magnetne osobine jona  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  i  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  u jedinjenjima  $K_3[Fe(CN)_6]$  i  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Očigledno, u jonusu  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  atom gvoždja ima istu strukturu kao u prednjnom slučaju, ukoliko osim šest elektrona od šest grupa  $-C\equiv N$  kompleks sadrži još četiri elektrona koja su pripadala kalijumu (K). Dalje,  $K_4[Fe(CN)_6]$  nema trajni magnetni moment i biće dijamagnetik, dok će u kompleksnom jonusu  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  atom gvoždja biti sa jednim nesparenim elektronom, pa će  $K_3[Fe(CN)_6]$  biti paramagnetik.

Mnogo je komplikovaniјi slučaj kod koga se u kompleksu umesto jednog, nalaze dva, ili više atoma gvoždja. Tako se, naprimjer, kod  $Fe_2(CO)_9$  momenti gvoždja uzajamno kompenzuju, te je ovo jedinjenje dijamagnetično.

Veoma je važna veza koju je našao Pauling (4) između karaktera homeopolarne (kovalentne) veze i geometrijske strukture kompleksa. Ako kovalentnu vezu obrazuju: jedna s, dve p i jedna d-orbitala ( $sp^2d$  veza (2)), onda ove veze treba da se nalaze u ravni i imaju oblik dijagonala kvadrata. U slučaju  $sp^3d^3$  (gde p-orbitala može biti i više od 3), struktura, odnosno koordinacija je tetraedarska. Okruženje mora biti oktaedarsko u slučaju  $sp^3d^2$ -veze. Dakle, Pauling je geometrijski razmeštaj liganada oko centralnog atoma, odnosno usmerenost veze (što postoji kod kovalentno vezanih atoma u molekulima ili u kristalima), objasnio hibridizacijom (2) orbitala centralnog atoma.

Najčešća koordinacija gvoždja u kompleksima je oktaedarska ( $KB=6$ ). Već je rečeno da su za ostvarenje oktaedarske koordinacije potrebne hibridne orbitale  $sp^3d^2$ . U tom slučaju veze, tj. gustine elektronskog oblaka usmerene su od centra ka rogljevima oktaedra (duž osa  $x, -x, y, -y, z, -z$ ). Da bi ostvario oktaedarsku konfiguraciju centralni ion metala mora da ima dve prazne d-orbitala. Joni koji imaju konfiguraciju  $d^0, d^1, d^2$  i  $d^3$  ovaj uslov zadovoljavaju. Međutim, konfiguracija elektrona kod Fe (III) je  $3d^5$ , dakle, bez slobodnih d-orbitala. u ovom slučaju ligandi potiskuju elektrone gvoždja na sparivanje, tako da ostaju slobodne dve d-orbitala za stvaranje hibridne orbitale



$sp^3d^2$  (ili kako se još obeležava  $d^2sp^3$ ). U ovom slučaju Pauling (2) predviđa konfiguraciju elektrona kao na slici, gde je za primer uzet kompleksni jon  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

Kad se bude govorilo o uticaju cepanja  $\beta$ d-nivoa na magnetne osobine biće pomenuta niskospinska i visokospinska stanja, pa će tada biti jasna podela kompleksa Fe(III) koji se u oktaedarskom polju dele na visokospinske ( $S=5/2$ ) i niskospinske ( $S=1/2$ ).

Slično je i sa jonima Fe(II) koji imaju konfiguraciju  $d^6$ , samo što pri oslobadjanju dve d-orbitale ne ostaje jedan nesparen elektron kao u prethodnom slučaju, već se dobijaju tri para sparenih elektrona na d-orbitali.

Pored oktaedarske koordinacije koja je najčešća, gvoždje može imati i tetraedarsku koordinaciju (KB=4), kao naprimjer kod anjona  $FeO_4^{3-}$ .

Gvoždje može imati i koordinacioni broj 5. Tako, već ranije pomenuti  $Fe(CO)_5$  ima koordinaciju trigonske bipiramide.

#### 2.1.d. Sinteza liganada i kompleksa

Sinteza liganda S-metiltiosemikarbazona salicilaldehida (1)

Ovaj ligand je sintetizovan mešanjem toplog alkoholnog rastvora salicilaldehida i toplog vodenog rastvora S-metiltiosemikarbazid-hidrogenjodida uz dodatak vodenog rastvora natrijumkarbonata. To su žućasti kristali rastvorljivi u toplim alkoholima, a nerastvorljivi u vodi i etru.

Sinteza liganda S-metiltiosemikarbazona 5Br-salicilaldehida je ista kao za prethodni slučaj, samo što je umesto salicilaldehida uzet njegov bromoderivat. Osobine se takodje poklapaju sa osobinama prethodnog liganda.

Sinteza kompleksa  $[Fe(Br-HL)_2]NO_3$

U 10 ml etanola rastvari se smeša 1,6g (4mM)  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  i 0,6g (4mM)  $NaCH_3COO \cdot 3H_2O$  (natrijumacetat). Ovaj rastvor se pro-

filtrira i doda rastvoru 1,2g (4 mM) S-metiltiosemikarbazona 5Br-salicilaldehyda u 40 ml etanola. Dobijena smeša se zagreva oko 10 minuta, vruć rastvor profiltrira i ostavi na sobnoj temperaturi. Izdvojeni crni kristali posle petočasovnog stajanja se rastvore, profiltriraju, operu etanolom i etrom. Prinos 1,2g. Supstanca je rastvorljiva u alkoholima, vrlo slabo u vodi, a nerastvorljiva u etru.

#### Sinteza $[Fe(Br-HL)(Br-L)]$ .

U 15 ml etanola rastvori se u zagrevanju 0,55g (2 mM)  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  i 0,95g (7 mM) natrijumacetata  $NaCOO \cdot 3H_2O$ . Istaloženi natrijumhlorid se odvaja cedjenjem, a dobijeni rastvor se doda u 1,0g (3,5 mM) S-metiltiosemikarbazon 5Br-salicilaldehyda. Dobijena smeša se blago zagreva uz mešanje oko 100 minuta. Izdvojeni mrki kristali se profiltriraju na toplo i isperu etanolom i etrom. Prinos 0,9g. Ova supstanca je rastvorljiva u alkoholima i vodi, a nerastvorljiva u etru.

#### 2.2.a. Opšte o neferomagneticima s posebnim osvrtom na paramagnetizam kompleksa

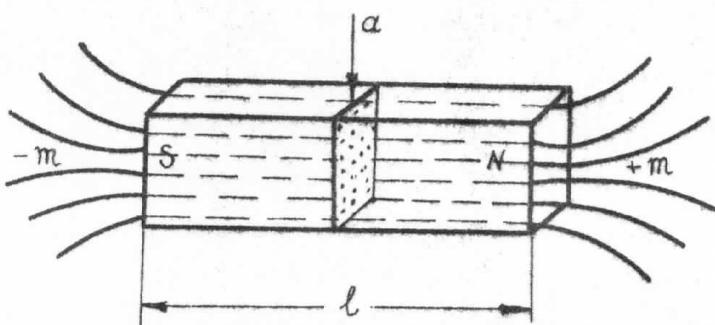
Mada je kod nas već usvojen medjunarodni sistem jedinica (SI), u svim daljim izvodjenjima i prikazivanju dobijenih rezultata biće korišten neracionalizovani CGS-sistem, pošto su u njemu date tablice, podaci i formule u celokupnoj literaturi koju sam koristio.

Ako se medju gvozdene opiljke unese namagnetisano telo, najveći deo opiljaka će se sakupiti na mestima koja se nazivaju magnetni polovi, a obično se nalaze na krajevima magneta. Pojam pola veoma je pogodan za uvodjenje dva osnovna pojma: magnetno polje i namagnetisanje.

Činjenica da magnet privlači i gvozdene predmete koji ga ne dodiruju objašnjava se postojanjem magnetnog polja u prostoru oko magneta. Polovi (severni i južni) dejstvuju jedan na drugi tako da se istoimeni polovi odbijaju, a raznoimeni privlače. Sila kojom se polovi odbijaju ili privlače obrnuto je proporcionalna kvadratu rastojanja medju polovima, a upravo je сразмерna jačini pola (magneton naboju)(5).

Prema klasičnoj magnetostatičkoj koncepciji, koristeći se pojmom magnetnog naboja, može se odrediti jačina magnetnog polja  $H$ . Za jedinicu jačine magnetnog polja (ersted) uzima se ona jačina polja koju ima jedinični magnetni naboje na rastojanju od 1 cm (jedinični magnetni naboje je onaj koji na, po veličini, isti takav naboje koji je od njega udaljen 1 cm, deluje silom od 1 dina-ovo se odnosi na vakuum).

Pojam namagnetisanja ćemo objasniti uz pomoć homogeno namagnetisanog štapa



dužine  $l$  i poprečnog preseka  $a$ , na čijim se krajevima nalazi  $m$  naboja jednog, odnosno  $-m$  naboja drugog znaka (kao na crtežu). Tada je namagnetisanje  $I$  dato sa

$$I = \frac{m}{a}$$

Lako je pokazati

da je  $I$  takođe magnetni momenat jedinice zapremine materijala. Pošto je magnetni momenat  $M$  dat sa  $M = m \cdot l$ , a zapremina štapa na slici je  $V = a \cdot l$ , to izlazi da je magnetni moment jedinice zapremine:  $I = \frac{M}{V}$ .

Faradej je uveo zatvorene linije indukcije, čiji smer i koncentracija određuju smer i veličinu magnetnog toka (5). Linije indukcije izlaze iz severnog pola namagnetisanog tela, ulaze u telo kod južnog pola i prolaze kroz materijal od južnog ka severnom polu i na taj se način zatvaraju.

Pun broj linija indukcije koje prolaze normalno na neki presek materijala zove se tok u tom preseku. Gustina magnetnog toka, ili magnetna indukcija ( $B$ ), jednaka je toku kroz element površine. Magnetna indukcija, jačina magnetnog polja i namagnetisanje vezani su odnosom:

$$B = H + 4\pi I$$

Koefficijent  $4\pi$  dolazi odatle što je tok kroz sferu jediničnog radijusa koja je opisana oko jediničnog namagnetisanja jednak  $4\pi$ .

Jedinica za magnetnu indukciju u CGSM-sistemu je gaus. U racionalizovanom MKS-sistemu to je veber/ $m^2$  koji je jednak  $10^{-4}$  gausa.

Za klasifikaciju materijala prema magnetnim osobinama, bitna veličina je magnetna susceptibilnost  $\chi$ . Ona daje vezu izmedju namagnetisanja i jačine polja koje je izazvalo to namagnetisanje. Pošto je namagnetisanje u bilo kojoj tački unutar tela proporcionalno jačini magnetnog polja, može se pisati:

$$I = \chi H$$

Susceptibilnost  $\chi$  je dakle mera promene namagnetisanja materijala  $I$ , pod uticajem spoljašnjeg magnetnog polja  $H$  ( $\chi = I/H$ ). Ovako definisan magnetni susceptibilitet je takozvani magnetni susceptibilitet jedinice zapremine materijala (npr.  $1 \text{ cm}^3$ ). Često je u računanju zgodnije primeniti susceptibilitet jednog grama materijala (specifični susceptibilitet):

$$\chi = \frac{\chi}{M}$$

Iz specifičnog susceptibiliteta se može izračunati molarni susceptibilitet  $\chi_M$  kao:

$$\chi_M = \chi \cdot M$$

gde je  $M$  molekulska težina supstance.

Kako je magnetna permeabilnost data sa (9)

$$\mu = \frac{B}{H}$$

uzimajući u obzir već napisane relacije:  $B=H+4\pi I$  i  $I=\chi H$ , lako se dolazi do veze izmedju magnetne susceptibilnosti i permeabilnosti:

$$\frac{\mu - 1}{4\pi} = \chi$$

Pri razmatranju uticaja materije na magnetno polje, uvodi se pojam magnetika za sve materijale koji su u stanju da deluju na magnetno polje. Magnetici se, prema svom susceptibilitetu, dele u tri osnovne grupe: paramagnetike, dijamagnetike i feromagnetike.

Materijali koji imaju magnetne osobine slične gvožđju, odnosno kod kojih magnetni susceptibilitet ima vrednosti od nekoliko desetaka do mnogo hiljada i na složen način zavisi od jačine spoljašnjeg polja, nazivaju se feromagneticima. Za nas su mnogo značajnije dijamagnetne i paramagnetne osobine materijala, te stoga nema potrebe zadržavati se na feromagnetizmu.

Dijamagneti su oni materijali čije namagnetisanje ima smer suprotan od smera magnetnog polja, odnosno čiji je susceptibilitet negativan. Vrednost magnetnog susceptibiliteta kreće se u intervalu od  $10^{-4}$  do  $10^{-6}$  (kao i kod paramagnetika). Kod dijamagnetika je polje u uzorku slabije od polja van uzorka (namagnetisanje ima suprotan smer od polja) i u uzorku se linije indukcije šire. Stoga magnetno polje odbija dijamagnetik.

Poznato je da u atomima i molekulima teku kružne struje elektrona (2). U zavisnosti od smera ovih struja u odnosu na spoljašnje magnetno polje, polje će ih slabiti, ili jačati tako da je magnetni momenat koji se time u njima indukuje, po Lencovom pravilu, uvek suprotan magnetnom polju. Pošto u svim atomima kruže elektroni, to se nameće zaljučak da su svi materijali dijamagnetični, jer će se vi u magnetnom polju, zbog ovih struja elektrona, magnetisati suprotno od spoljašnjeg polja. Dijamagnetizam je, zaista, opšta osobina materije, samo što je kod paramagnetika prekriven mnogo većim paramagnetizmom. Ovo se mora imati u vidu pri razmatranju magnetnih osobina paramagnetika, te će stoga biti i vršena dijamagnetska korekcija u delu 3.3.

Dijamagnetski susceptibilitet je konstanta materijala koja ne zavisi od jačine magnetnog polja, jer je dijamagnetsko namagnetisanje ( $I$ ) materijala u polju, proporcionalno jačini toga polja ( $H$ ).

Da bi materijal bio paramagnetik, potrebno je da poseduje trajni atomske ili molekulski magnetni momenati, nezavisani od magnetnog momenta okolnih atoma ili molekula. Kada ne-ma polja, atomske magnetne momente su orijentisani haotično, pa je zato ukupni magnetni moment uzorka jednak nuli. Kada se uključi polje, atomske magneti koje možemo zamišljati kao cigre, otpočeće precesiju oko smera magnetnog polja. Prema klasičnoj

fizici ugao precesije  $\theta$  može da primi sve vrednosti u intervalu od  $0 \leq \theta \leq \pi$ . Kako se povećava jačina polja, tako se smanjuje ugao  $\theta$ , odnosno potencijalna energija atomskih magneta u magnetnom polju. Ovoj orijentaciji u smeru magnetnog polja suprotstavlja se toplotno kretanje koje raspodelu po uglovima menja u korist većih uglova  $\theta$ . Odavde se vidi da na raspodelu atomskih magneta po uglovima  $\theta$ , odnosno po potencijalnoj energiji, utiče i temperatura  $T$ . Na osnovu ovih ideja, francuski fizičar Lanževen je došao do zaključka da je molarni suscepitibilitet paramagnetika dat sa (2):

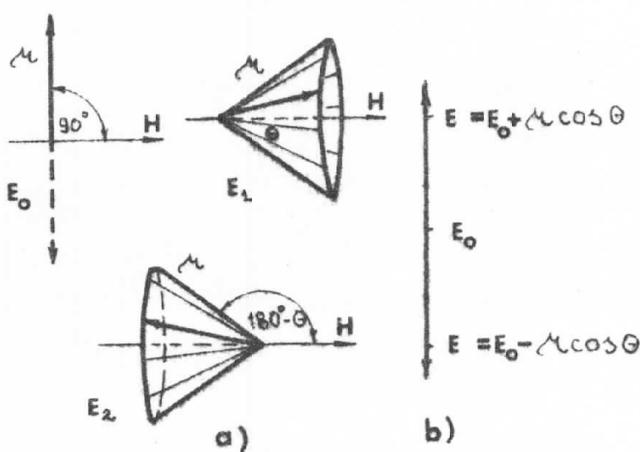
$$\chi_m = \frac{N\mu^2}{3kT}$$

Kad ovaj izraz uporedimo sa Kirijevim zakonom (3):

$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

dobijamo da je Kirijeva konstanta:  $C = \frac{N\mu^2}{3k}$ . U ovim izrazima je sa  $\mu$  obeležen trajni atomski magnetni moment, sa  $N$  Avogadroov broj, a sa  $k$  Boltzmanova konstanta.

Pristup kvantne teorije orijentaciji atomskih magneta spoljašnjim poljem u osnovi se razlikuje, ali ćemo odmah videti da i ona dovodi do istog rezultata kao i klasična teorija. Po kvantnoj teoriji (2) od svih mogućih orijentacija dopuštene su samo neke. Njih određuje magnetni kvantni broj  $m$ . Kad bi ugao  $\theta$  mogao da poprими sve moguće vrednosti, potencijalna energija atomskog magneta u magnetnom polju mogla bi kontinuirano da se menja. To se, pak, u osnovi protivi njenoj kvantnoj prirodi. Atomski moment u precesiji s  $\theta=90^\circ$  ima po-



tencijalnu energiju prema polju kao da polja i nema,  $E_0 = 0$ . Smanjenjem ugla prema polju od  $90^\circ$  na  $\theta$  smanjila se potencijalna energija magneta od  $E_0$  na  $E_1$  toliko koliko iznosi rad koji je izvršila sila na putu  $l \cos \theta$ , gde je  $l$  razmak medju magnetnim

polovima  $m_H^*$  i  $m_S^*$ . Ta magnetna sila je  $Hm^*$ , pa je rad  $Hm^*\cos\theta$ . Kako je  $lm^*$  magnetni moment atomskog magneta, to je njegova potencijalna energija u polju  $H$ :

$$E_1 = E_0 - \mu H \cos\theta$$

$$E_1 = -\mu H \cos\theta$$

Na isti način atomski magnet sa uglom  $\theta > 90^\circ$  ima veću potencijalnu energiju,  $E_2 > 0$ . On je na višem nivou energije od оних s manjim uglom  $\theta$  (na slici pod b).

Po klasičnoj fizici moguće su sve vrednosti potencijalne energije za atomski magnet u datom magnetnom polju od  $-\mu H$  do  $+\mu H$ , ali po kvantnoj nisu, što je potpuno u skladu sa eksperimentom. Projekciju magnetnog momenta na smer polja ograničava talasna mehanika magnetnim kvantnim brojevima. U slučaju elektronskog spina čiji je kvantni broj  $s=1/2$ , magnetni kvantni broj  $m_s$  ima vrednosti  $m_s=-1/2$  i  $m_s=+1/2$ . Pošto se komponente momenta impulsa duž povlašćenog smera (polje  $H$ ) moraju razlikovati za jedinicu impulsa  $\hbar/2\pi$ , projekciju magnetnog momenta  $\mu_s$  dobijamo tako da  $\sqrt{s(s+1)}$  u poznatim formulama (2):

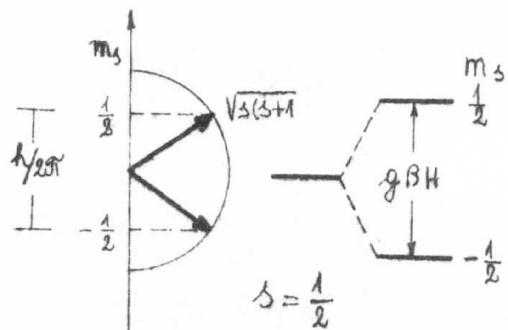
$$\mu_s = g\beta\sqrt{s(s+1)}$$

(gde je  $g$  Landeov faktor, a  $\beta$  Borov magneton) i

$$\mu_s = 2\sqrt{s(s+1)} = \sqrt{3} \text{ Borovi magnetona}$$

zamenimo sa  $m_s$ . Ako je magnetni moment elektrona uzrok cepanja terma, tada je Landeov faktor (ili faktor magnetnog cepanja spektralnih termova) jednak:  $g=2,00232$ , odnosno:  $g=2$ , što je iskorišteno u poslednjem izrazu. Prema tome, projekcija magnetnog momenta,  $m_s g\beta$ , može imati vrednosti  $+\frac{1}{2}g\beta$  i  $-\frac{1}{2}g\beta$ , odnosno  $+\beta$  i  $-\beta$  pošto smo rekli da je  $g=2$ .

Projekcija magnetnog momenta na smer magnetnog polja pomnožena jačinom polja  $H$  daje potencijalnu energiju magneta u polju. Izlazi da se energijsko stanje elektrona magnetnim poljem cepa u dva nivoa:  $-\frac{1}{2}g\beta H$  (niži) i  $+\frac{1}{2}g\beta H$  (viši), odnosno  $-\beta H$  i  $+\beta H$ . U prvom slučaju je projekcija magnetnog momenta elektrona u smeru polja, a u drugom je suprotnog smera u odnosu na mag-



$=2\beta H$ , je veći, pa se energija ove dve spinske orijentacije sve više razlikuje.

Više elektrona sastavlja svoje spinove u ukupni moment spina. Ukupni spinski moment odredjen je kvantnim brojem  $S$ . Magnetna orijentacija odredjena je magnetnim brojem ukupnog spina  $M_S$ , koji ima sve vrednosti od  $-S$  do  $+S$  međusobno različite za jedan, pri čemu  $S$  može biti 0 (ako su elektroni spareni), polovičan (za neparan broj nesparenih elektrona) i ceo (za paran broj nesparenih elektrona).

Ukupni moment koji se sastavlja od ukupnog momenta spina ( $S$ ) i ukupnog orbitalnog momenta ( $L$ ) ima kvantni broj  $J$ , koji je često polovičan. Term odredjen sa  $J$ , cepa se na isti način kao malopre opisani term odredjen sa  $S$  (rascep izmedju nivoa je  $g\beta H$ ), samo je faktor cepanja  $g$  drugi.

Posmatrajmo slučaj kod koga je magnetizam odredjen samo spinom elektrona. Očekujemo da će elektroni zauzeti niži nivo (od dva moguća), onaj sa energijom  $-\beta H$ . U tom slučaju osa precesije spina svih atoma datog uzorka bila bi u smeru polja i uzorak bi imao maksimalno namagnetisanje. To je moguće samo pri absolutnoj nuli. Toplota uzrokuje sudare atoma kojima se deo energije prenosi na elektrone. Zbog toga se elektroni u nekim atomima prebacuju u suprotnu orijentaciju, tj. prelaze u viši magnetni nivo sa energijom  $+\beta H$ . Zato je i viši nivo naseljen elektronima i to sve više što je temperatura  $T$  viša. Neka uzorak sadrži jedan mol supstance i u njemu Avogadroov broj ( $N$ ) atoma sa po jednim nesparenim elektronom. Obeležimo li sa  $n$  broj atoma s elektronom u visem nivou, onda po Boltzmanovoj raspodeli mora biti:



$$n = (N-n)e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$$

gde je:  $(N-n)$  broj atoma s elektronom u nižem nivou,  $\epsilon$  razlika u energiji višeg i nižeg nivoa ( $\epsilon = 2\beta H$ ), a  $k$  Boltzmanova konstanta. Naseljenost nivoa zavisi od veličine eksponenta  $\epsilon/kT$ . Pri sobnoj temperaturi je  $kT$  mnogo puta veće od magnetnog cjevanja spinskih termova  $\epsilon$ , tako da se  $e^{-\epsilon/kT}$  može razviti u red, posle čega se dobija:

$$\frac{n}{N-n} = 1 - \frac{\epsilon}{kT}$$

Suprotno orijentisani magnetni momenti se poništavaju, pa rezultujući magnetni moment nastaje samo od onog viška elektrona u nižem nivou. On je proporcionalan razlici naseljenosti nižeg i višeg nivoa:  $\Delta n = (N-n) - n = (N-2n)$ . Eliminacijom  $n$  iz poslednje jednačine, lako se dobija da je

$$\Delta n = N \frac{\beta H / kT}{1 - \beta H / kT} \approx N \frac{\beta H}{kT}$$

jer smo opet iskoristili činjenicu da je  $\beta H / kT$  vrlo malo. Tih  $\Delta n$  elektrona daje ukupan moment  $\Delta n \beta$ , jer svaki od njih ima duž polja komponentu magnetnog momenta od jednog Borovog magnetona  $\beta$ . Iz ovoga sledi da je namagnetisanje jednog mola supstance  $\Delta n \beta = \chi_M H$ , jednako:

$$\chi_M H = \frac{N \beta^2}{kT} H$$

ili

$$\chi_M = \frac{N \beta^2}{kT}$$

Pošto znamo da je  $M_s = \sqrt{3}\beta$ , možemo napisati da je:

$$\chi_M = \frac{N(\sqrt{3}\beta)^2}{3kT}$$

odnosno:

$$\chi_M = \frac{N M_s^2}{3kT}$$

Dakle, dobili smo već ranije pomenuti Kirijev zakon i izračunali smo Kirijevu konstantu  $C = N M_s^2 / 3k$ . Vidimo da se vrednost ovako izračunate konstante poklapa sa vrednošću datom u klasičnoj fizici, s tom razlikom što nam je sad velicina  $M_s$  (u erg/gaus) poznata iz talasne mehanike.

### 2.2.b. Prevodjenje magnetnog momenta na efektivan broj magnetona

Magnetni susceptibilitet  $\chi_M$  pri datoj temperaturu T može se dobiti iz eksperimenta. Pošto je dijamagnetizam opšta osobina za sve materijale, to i rezultat koji je dobijen eksperimentom u sebi sadrži i dijamagnetski doprinos atoma. Videćemo kasnije da su za određene elemente poznate vrednosti ovog dijamagnetskog doprinosa, te se izmerena vrednost  $\chi_M$  može korigovati na dijamagnetizam. Ipak, nisu nam tačno poznate ostale komponente koje mogu, više ili manje, uticati na veličinu izmerenog magnetnog susceptibiliteta; nisu nam tačno poznata otstupanja od Kirijevog zakona. Prema tome formula

$$\chi_M = \frac{NM_S^2}{3kT}$$

daje takozvani efektivni magnetni momenat  $\mu_{ef}$ . Ako se u ovaj izraz uvrste konstante N i k dobija se formula (2):

$$\mu_{ef} = 2,828\sqrt{\chi_M \cdot T} \text{ Borovih magnetona.}$$

Ako očekujemo da samo spinski moment stvara paramagnetizam uzorka, onda  $\mu_{ef}$  uporedjujemo sa izračunatim  $\mu_S$  prema formuli:

$$\mu_S = 2\sqrt{S(S+1)} \text{ Borovih magnetona.}$$

U sledećoj tablici date su vrednosti magnetnog momenta  $\mu_S$  koji potiče samo od spina elektrona i koji je izračunat po poslednjoj formuli, odnosno po formuli:

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \text{ Borovih magnetona}$$

koja se dobija kada se u prethodnoj formuli spinski kvantni broj jednog elektrona (s) zamene kvantnim brojem S ukupnog spina svin nesparenih elektrona ( $S = n \cdot 1/2$ , gde je n broj nesparenih elektrona)

Broj nesparenih elektrona (n)	1	2	3	4	5	6	7
Kvantni broj ukupnog momen- ta spina (S)	$1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	3	$7/2$
Spinski magnet- ni moment ( $\mu_s$ ) u Borovim magne- tonima (BM)	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92	6,93	7,94



Ovako dobijene vrednosti  $\mu_s$  često se dobro slažu sa onim koje su dobijene iz izmerenog susceptibiliteta, što dokazuje da paramagnetizam jona prelaznih metala uglavnom uzrokuje samo elektronski spin nesparenih elektrona.

U elementarnom razmatranju uzima se da magnetni moment potiče samo od spina elektrona, pa se efektivni moment  $\mu_{ef}$  izračuna po formuli:  $\mu_{ef} = 2,828\sqrt{\chi_M \cdot T}$  Borovih magnetona. Vrednosti za  $\chi_M$  i  $T$  dobijaju se iz eksperimenta. Ovako dobijene vrednosti za  $\mu_{ef}$  porede se sa vrednostima  $\mu_s$  iz tablice. Ako se vrednosti  $\mu_{ef}$  i  $\mu_s$  približno podudaraju, ustanovi se broj nesparenih elektrona  $n$ .

Medjutim, ovo slaganje ne zadovoljava uvek. Do sada je predpostavljano da se joni metala u soli i kompleksu nalaze samo u najnižem, osnovnom stanju. Ali, to ne mora biti tako. U tom pogledu mogu se razlikovati tri tipa metalnih jona:

a) Osnovno stanje metalnog jona (stanje najniže energije) ima energiju mnogo nižu od prvog pobudjenog stanja. Razlika u energiji je tolika da topotna energija sobne temperature nije dovoljna da jone pobudi iz osnovnog u prvo više stanje. Svi joni su u osnovnom stanju, pa je elektronska konfiguracija osnovnog stanja odgovorna za magnetni moment jona. Dakle, kod ovog tipa metalnih jona je  $\Delta E \gg kT$ , gde je  $\Delta E$  razlika u energiji između višeg i osnovnog nivoa ( $\Delta E = E_1 - E_0$ ).

b) Prvo više stanje i ostala viša stanja vrlo su blizu. Topotna energija sobne temperature dovoljna je da pobudi jone u viša stanja i tako naseli niz viših nivoa. Kod drugog tipa,

dakle, raspodela odgovara slučaju  $\Delta E \ll kT$ .

c) Razlika izmedju energije višeg i osnovnog stanja je približno tolika kolika je topotna energija sobne temperature  $\Delta E \approx kT$ . U ovom slučaju, naseđenost stanja je vrlo zavisna od temperature, pa i magnetni moment, pošto zavisi od konfiguracije elektrona, vrlo zavisi od temperature. To znači da za spojeve koji sadrže takve jone ne važi Kirijev zakon, nego neka druga složena zavisnost paramagnetizma od temperature.

Razlika  $\Delta E$  zove se "širina" multipliciteta. To je razlika u energiji izmedju stanja različitog kvantnog broja  $J$ . Poznato je da se stanja spinskog momenta ( $S$ ) cepaju zbog sprezanja sa orbitalnim momentom ( $L$ ) (Rasel-Sandersova, ili LS-sprega). Po svojoj prirodi ovo je sprezanje magnetno. Ako je ono jako, onda je osnovno stanje vrlo stabilno, ima nisku energiju, pa je prelaz iz osnovnog stanja ( $J$ ) na prvo pobudjeno stanje ( $J'$ ) pri sobnoj temperaturi vrlo malo verovatan. Zato je za magnetni moment jona odgovoran kvantni broj  $J$  osnovnog stanja. Primer ovakvih jona su trovalentni joni lantanida osim  $Sm^{3+}$  i  $Eu^{3+}$ . Kod tipa opisanog pod a) prilikom uključenja polja nivoi se cepaju prema kvantom broju  $J$ . Sprezanje LS je tako jako da ukupni moment impulsa  $q_J$  daje magnetni moment  $\mu_J$  koji se u polju orijentiše na  $(2J+1)$  način. Nastaje magnetno cepanje osnovnog terma sa širinom  $g\beta H$ , reda veličine  $1 \text{ cm}^{-1}$ , tj. mnogo manje od  $kT$ . Imamo pojavu sličnu magnetnom cepanju spinskog nivoa, samo što je ovde faktor cepanja  $g$  drugi. Lande je našao (2) da treba uzeti faktor cepanja

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$$

kad se računa magnetni moment jona  $\mu_J$  koji potiče od ukupnog momenta  $J$ . Taj magnetni moment se onda izračunava po formuli:

$$\mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \text{ Borovin magnetona.}$$

Merenja su pokazala da za supstance u kojima paramagnetizam stvara trajni magnetni moment  $\mu_J$  važi Kirijev (odnosno Kiri-vajsov) zakon. Po Kiri-vajsovom zakonu (5) je

$$\chi_M = \frac{C}{T+\Theta}$$



gde je  $\Theta$  Vajsova konstanta, koja je obično mala, a može biti pozitivna ili negativna. Poslednja formula za g-faktor važi uopšteno. Iz nje se vidi da se za čisto spinski moment dobija od ranije poznata vrednost  $g=2$ , jer je tada  $L=0$ , pa je ukupni moment jednak spiskom  $J=S$ . Opisani slučaj a) nije karakterističan za spojeve ili komplekse prelaznih metala.

U slučaju b) širina multipliceteta je malta, nivoi različitog  $J$  vrlo se malo razlikuju u energiji, a to znači da je LS-sprega vrlo slaba. Magnetno polje je dovoljno da "raspregne" momente  $L$  i  $S$  pa oni svaki za sebe obavljaju precesiju oko polja. Magnetizam koji odatle proizilazi je rezultat nezavisne orijentacije spinskog momenta  $\mu_S$  i orbitalnog momenta  $\mu_L$ . Računanjem raspodele orijentacije dobija se da je rezultujući magnetni moment  $(2)\mu_{L,S}$ :

$\mu_{L,S} = \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}$  Borovih magnetona. Moment  $\mu_{L,S}$  uporedjuje se sa  $\mu_{ef}$  dobijenim iz eksperimenta i Kiri-vajsovog zakona, koji važi za ovu grupu paramagnetika. Skoro uvek je  $\mu_{L,S} > \mu_{ef}$ , što znači da orbitalni moment ne sudjeluje u iznosu koji je predviđen datom formulom, nego da je više ili manje "zamrznut". To se dogadja zbog prisustva susednih jona u kristalnoj rešetki, ili liganda u kompleksu.

Pre se mislilo da ova formula najbolje prikazuje magnetizam jona prelaznih metala prve serije. Teorija ligandnog polja objašnjava ukidanje degeneracije d-orbitala i različit deo orbitalnog momenta, od nikakvog ( $\mu_{ef} = \mu_S$ ) do potpunog ( $\mu_{ef} = \mu_{L,S}$ ). Uzimajući ovo u obzir može se pisati:

$$\mu = \mu_S + \text{orbitalni prilog}$$

a orbitalni prilog zavisi od cepanja terma ligandnim poljem i od takozvane konstante spin-obitalnog sprezanja.

Slučaj c) zastupljen je kod  $\text{Sm}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ . Budući da se širina multipliceteta približno ne razlikuje od  $kT$  pri sobnoj temperaturi, naseljenost pojedinih nivoa magnetnog cepanja treba računati po celom multiplicitetu (po svim vrednostima za  $J$ ), pa je ukupni moment jednak srednjoj vrednosti svih pojedinačnih

priloga uzetih s odgovarajućom težinom. Zbog toga što svaki prilog zavisi od temperature, ukupni moment takodje je zavisan od temperature. To znači da za ovakav slučaj paramagnetizma ne važi Kiri-vajsov zakon.

Pri tačnim magnetohemijским istraživanjima mora se u obzir uzeti i paramagnetizam nezavisan od temperature (2) (tako zvan Van Flekov paramagnetizam). On nije rezultat orijentacije nekog trajnog atomskog magnetnog momenta, kao paramagnetizam o kome je do sada govoreno, već posledica delovanja magnetnog polja na elektronski oblak. Po tome je Van Flekov paramagnetizam sličan dijamagnetizmu, ne zavisi od temperature kao i dijamagnetizam, retko je veći od  $100 \cdot 10^{-6}$ , ali ima pozitivan predznak. Kao i dijamagnetizam on se javlja i onda kada su elektroni spareni, ali nemaju sferno simetričnu raspodelu. Zato molekuli osim dijamagnetizma imaju uvek mali temperaturno nezavisan paramagnetizam.

Pored ovog, postoji i magnetizam koji potiče od atomskih jezgara (3), tako da se za hemijske spojeve kod kojih je interakcija atomskih magnetnih momenata zanemarljivo mala (magnetno razredjenih spojevi) magnetni susceptibilitet sastoji se od ovih pojedinačnih susceptibiliteta:

$$\chi_M = \chi_{\text{dijamagnetski}} + \chi_{\text{paramagnetski}} + \chi_{\text{paramagnetski}} + \chi_{\text{orientacioni}} + \chi_{\text{Van Flekov}}$$

$$+ \chi_{\text{nuklearni}} \\ \text{orientacioni}$$

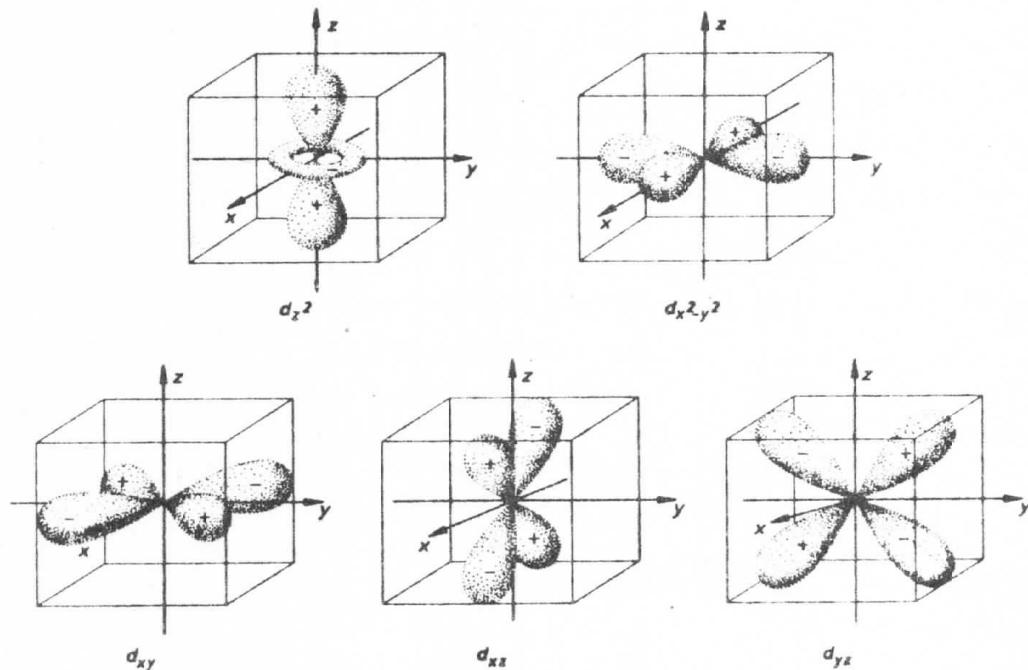
pri čemu je prvi opšti, a ostali su svojstveni pojedinim hemijskim vrstama, pa mogu i izostati.

### 2.3.a. 3d-nivo kod gvoždja

Trojka u simbolu 3d znači da se on odnosi na orbitu sa glavnim kvantnim brojem 3, dok d označava da je orbitalni kvantni broj  $l=2$  (za  $l=0,1,2,3, \dots$  koriste se oznake  $l=s,p,d,f, \dots$ ). Poznato je (6) da vrednosti kvantnog broja  $l=2$  odgovara pet različitih vrednosti magnetnog kvantnog broja  $m_l$  i

i to  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ . Dakle,  $\beta d$ -nivo će biti petostruko degenerisan, pošto će jednoj vrednosti energije odgovarati pet d-orbitala:  $d_2$ ,  $d_1$ ,  $d_0$ ,  $d_{-1}$  i  $d_{-2}$ . Obično se umesto ovih orbitala koriste njihove linearne kombinacije:  $d_2 + d_{-2} = d_{x^2-y^2}$ ,  $d_2 - d_{-2} = d_{xy}$ ,  $d_1 - d_{-1} = d_{xz}$ ,  $d_1 + d_{-1} = d_{yz}$  i  $d_0 = d_{z^2}$  (6).

Do oblika ovih orbitala dolazi se rešavanjem Šredingerove jednačine (6). Rešenja Šredingerove jednačine  $H\Psi_{nlm_l} = E\Psi_{nlm_l}$  su svojstvene talasne funkcije  $\Psi_{nlm_l}$  koje se, ukoliko se odnose na jedan elektron, zovu atomske orbitale i koje su od-

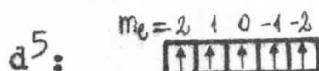


redjene kvantnim brojevima  $n, l, m_l$ . Na ovaj način se dobija da je elektronski oblak d-orbitala raspodejen na način kao na slici, uz karakteristično usmerenje u prostoru. Vidimo da četiri d-orbitale imaju isti oblik, ali se razlikuju po usmerenosti u prostoru, a samo forma orbitale  $d_{z^2}$  se razlikuje od prethodnih.

Ako stanje atoma želimo da predstavimo pomoću termova, tada je najpogodnije koristiti se načinom predstavljanja nivoa kao u 2.1.c. Pri tome moramo imati na umu Hundovo pravilo (6)

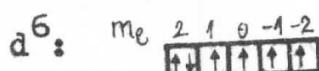
po kome se elektroni razmeštaju u granicama orbitale uz obrazovanje najvećeg mogućeg broja paralelnih (nesparenih) spinova. Samo kad sve čelije koje odgovaraju datoj orbitali (d-orbitala ih ima pet) budu popunjene nesparenim elektronima, nastaviće se popunjavanje uz obrazovanje dva (sparena) elektrona sa antiparalelnim spinovima u svakoj čeliji.

Pri tome konfiguracija gvoždja  $3d^5$  može se predstaviti ovako:



Vidimo da je magnetni orbitalni kvantni broj atoma:  $M_L = \sum m_l = 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 0$ , pa će tern koji se označava na poznati način ( $6S+1$ )  $L$ , za  $L$  imati vrednost 0, odnosno S. Multiplicitet  $2S+1$  izračunava se na sličan način:  $M_S = \sum m_s = 5 \cdot 1/2$ , odakle je multiplicitet 6. Dakle, osnovno stanje gvoždja konfiguracije  $3d^5$  predstavljeno je termom:  $^6S$ .

Slično se dobija za konfiguraciju gvoždja  $3d^6$  koja se može predstaviti na sledeći način:

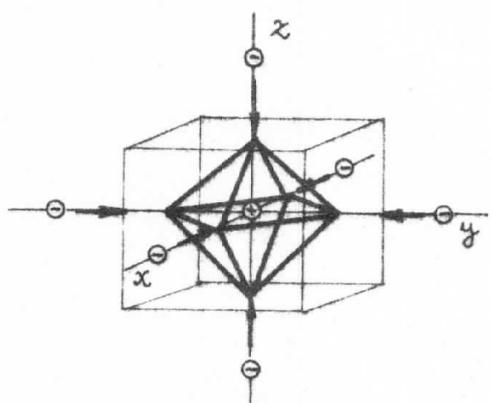


da je  $L=2$  i  $S=2$ , odnosno da joj odgovara term  $^5D$ . Na ovo ćemo se vratiti kada bude razmatrano cepanje  $3d$ -nivoa pod uticajem kristalnog polja (2.3.c.).

### 2.3.b. Uklanjanje degeneracije pod dejstvom kristalnog polja

Kao što nam je već poznato d-nivoi u atomu su petostruko degenerisani. Slobodni jon gvoždja će, prema tome takođe imati petostruko degenerisan  $3d$ -nivo. Međutim, ako se ovaj ion nalazi u ligandnom polju, doći će do interakcije izmedju elektrona u d-orbitalama i elektrona u ligandu, što može da prouzrokuje delimično, ili potpuno skidanje degeneracije d-nivoa.

Kako je za komplekse metala najčešća oktaedarska koordinacija, zadržaćemo se na uticaju oktaedarskog ligandnog

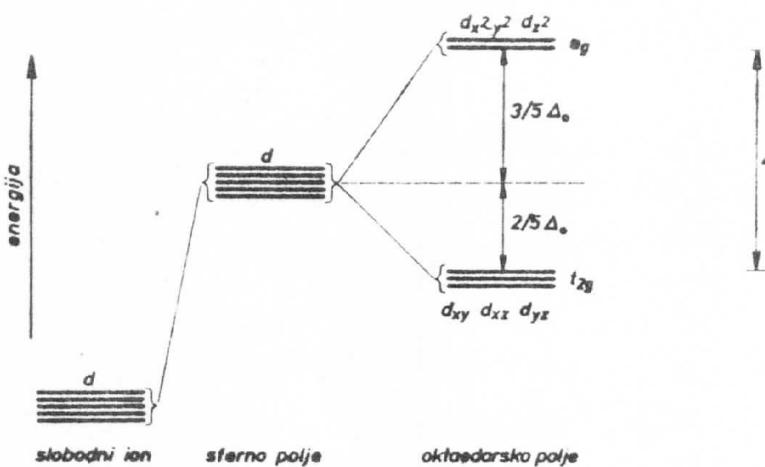


polja na pet  $3d$ -orbitala jona Fe(III). Pretpostavivimo da je kompleks nastao tako što se kationu gvoždja približilo šest anjona liganda ( $K_B=6$ ) i da se ovi joni približuju duž koordinatnih osa kao na slici. Na taj način, centralni jon se nalazi u oktaedarskom kristalnom polju.

Elektroni u d-nivou centralnog jona odbijace se od elektrona u ligandima i na taj način će d-orbitale u oktaedarskom polju imati veću energiju nego što su je imale u slobodnom jonu. Zbog toga što kompleks teži da postigne minimum energije,  $3d$ -orbitale centralnog jona orijentisace se tako, u odnosu na ligande, da njihovo odbijanje bude što manje. Ako pogledamo crteže iz dela 2.3.a. na kojima je predstavljeno svih pet d-orbitala, odmah se vidi da će uticaj ligandnog polja na njih biti različit. Sa tih crteža i crteža kojim je predstavljeno ligandno polje oktaedarskog tipa, jasno se vidi da će najveći uticaj ovakvo kristalno polje imati na orbitale  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ , jer se njihovi elektronski oblaci nalaze tačno duž koordinantnih osa. Manji uticaj trpeće ostale tri d-orbitale, jer su usmerene ka ivicama oktaedra, na sredini izmedju dva liganda, gde je odbijanje elektrona najmanje. Prema tome porast energije ovih orbitala zbog odbijanja, biće manji nego u slučaju prve dve orbitale koje su usmerene ka vrhovima oktaedra.

Da kristalno polje nije oktaedarsko već sferno, tj. da je negativno nanelektrisanje ravnomerno raspoređeno po sferi u čijem se centru nalazi kation metal (u našem slučaju Fe(III)), d-orbitale bi se našle na povišenom energijskom nivou, ali i dalje ostale degenerisane.

Oktaedarsko polje jače odbija orbitale  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  nego orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$ , te stoga nastaju dva nivoa. Viši



osuare

nivo  $e_g$  je dvostruko degenerisan, dok je niži nivo  $t_{2g}$  trostruko degenerisan (oznaka  $t$  znači tri, a označka  $e$  znači dve degenerisane orbitale; indeks 2 označava da orbitale menjaju predznak zakretom oko dvostrukе ose koja je normalna na glavnu osu; indeks g znači "paran", pa označava centar simetrije (2)). Na ovaj način degeneracija d-nivoa delimično je uklonjena, pošto su umesto jednog petostruko degenerisanog nivoa stvorena dva nivoa od kojih je jedan degenerisan dvostruko, a drugi trostruko.

Pri deformisanju forme pravilnog oktaedra, dolazi do daljeg cepanja energijskih nivoa d-orbitala. Ako je pravilan oktaedar sabijen duž z-ose, orbitala  $d_{x^2-y^2}$  prima manju energiju nego orbitala  $d_{z^2}$ , a orbitale  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  primaju manju energiju nego orbitala  $d_{xy}$ . Ovo je jasno ako se pogledaju crteži na kojima su predstavljene d-orbitale (2.3.a.).

Ako se oktaedar izdužuje duž z-ose, opet će doći do cepanja orbitala, samo što će njihov raspored biti suprotan u odnosu na prethodni.

Razlika u visini nivoa (na slici)  $t_{2g}$  i  $e_g$  zove se rascep d-orbitala u oktaedarskom kristalnom polju i obeležava se sa  $\Delta_0$  ("delta oktaedarsko") (2), ili sa  $10 Dq$  (6). Sa slike se vidi da cepanje d-orbitala nije simetrično u odnosu na zamišljeni nivo u sfernem polju. Ova asimetrija dolazi otuda što povišenje energije četiri elektrona orbitala  $e_g$  mora biti jednakom sniženju energije šest elektrona u orbitalama  $t_{2g}$ . Odnos povišenja energi-

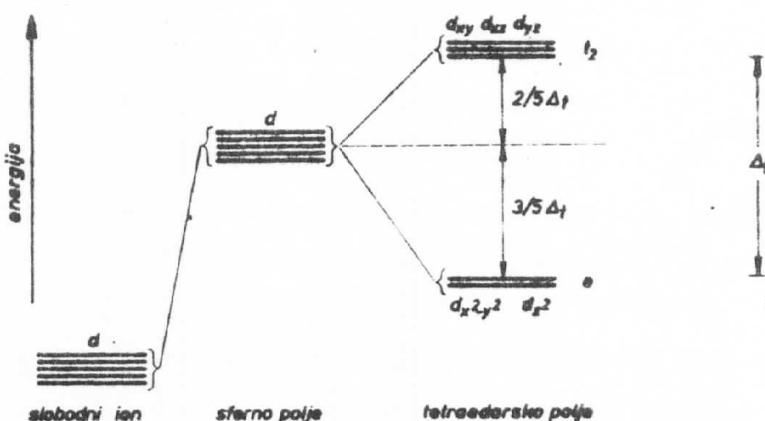
je (u prvom slučaju) prema sniženju energije (u drugom slučaju) je šest prema četiri. Prema tome na povišenje nivoa otpada  $0,6 \Delta_0$ , a na sniženje  $0,4 \Delta_0$ , odnosno na povišenje  $6Dq$ , a na sniženje  $4Dq$ .

Uzmimo za primer konfiguraciju elektrona Fe(III) koja je  $3d^5$ . U ovom slučaju dva elektrona će imati višu energiju za  $2 \cdot 3/5 \Delta_0$ , a tri će imati energiju nižu za  $3 \cdot 2/5 \Delta_0$ . Prema tome, razlika u visini je

$$2 \cdot 3/5 \Delta_0 - 3 \cdot 2/5 \Delta_0 = 0$$

jednaka nuli, što znači da je energija centralnog jona sa konfiguracijom  $d^5$  jednaka onoj energiji koju bi imao da se nalazi u sfernom elektrostatičkom polju. Isto važi i za konfiguracije  $3d^0$  i  $3d^{10}$ . Na način kao u 2.3.a. lako je videti da se u sva tri slučaja radi o S-termovima (u sva tri slučaja je  $L=0$ ). Dakle, S-stanja su orbitalno nedegenerisana ( $2L+l=1$ ) i zato u kristalnom polju ma koje simetrije prelaze u stanja  $A_1$  uz očuvanje multipliciteta:  ${}^6S \rightarrow {}^6A_1$ ;  ${}^1S \rightarrow {}^1A_1$  (oznaka A koristi se za nede-generisan tip simetrije, za koji se znak ne menja pri obrtanju oko glavne ose simetrije (6)). Ako kristalno polje ima centar simetrije dodaje se opet znak g, tako da će term  ${}^6S$  u oktaedarskom kristalnom polju preći u  ${}^6A_{1g}$ .

Sledeći isti put (2) kao kod razmatranja oktaedarskog



polja, može se doći do rezultata o cepanju  $3d$ -nivoa tetraedarskim poljem, koji su predstavljeni crtežom. Vidi se da je sada

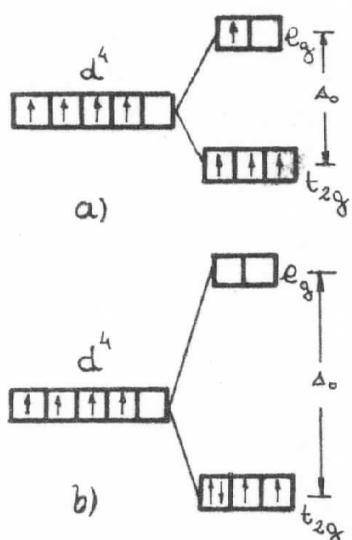
širina cepanja  $\Delta_t$  ("delta tetraedarsko"), da u oznakama nivoa nema indeksa  $g$  (pošto tetraedar nema centar simetrije) i da je  $t$  nivo viši, a  $e$  niži, dok je kod oktaedarskog polja bilo obrnuto.

### 2.3.c. Uticaj cepanja $\Delta_t$ -nivoa na magnetne osobine

Ako je došlo do cepanja  $\Delta_t$ -nivoa centralnog jona kristalnim poljem, tada d-elektroni mogu da zauzmu ili viši, ili niži od dva energetska nivoa. Od načina na koji elektroni zauzimaju ranije pomenute nivoe  $e_g$  i  $t_{2g}$ , zavisiće i magnetne osobine jona. Da bi smo objasnili uticaj cepanja  $\Delta_t$ -nivoa na magnetne osobine centralnog jona uvešćemo pojmove: niskospinsko i visokospinsko stanje.

Za konfiguracije elektrona  $d^2$  i  $d^3$  zna se da će elektroni zauzeti energetski niže orbitale  $t_{2g}$  i to, prema Hundovom pravilu (2), zauzimaće svaku orbitalu pojedinačno i sa nesparenim (paralelnim) spinovima. Već kod konfiguracije  $d^4$  vidi se da

postoje dve mogućnosti za popunjavanje d-orbitala. Ako je širina cepanja  $\Delta_o$  mala nivoi  $e_g$  i  $t_{2g}$  biće malo razmaknuti i četvrti elektron će, pokoravajući se Hundovom pravilu, zauzeti viši nivo (na slici pod a). Na ovaj način nastala je konfiguracija  $t_{2g}^3 e_g^1$  sa četiri nesparena elektrona i sa magnetnim momentom koji će, prema vrednosti iz tablice u delu 2.2.b. imati vrednost 4,9 Borovi magnetona.



Medjutim, ako je širina cepanja  $\Delta_o$  velika, tada će i nivoi  $e_g$  i  $t_{2g}$  biti jako razmaknuti, pa ni četvrti elektron neće zauzeti nivo  $e_g$ , već će se spariti sa jednim elektronom iz  $t_{2g}$  nivoa, pa će tako nastati konfiguracija elektrona  $t_{2g}^4$ , čiji će magnetni moment biti približno 2,83 Borovih magnetona. Na ovaj način nastaju niskospinski kompleksi, za razliku od prethodnog služaja gde su kompleksi visokospinski. Dakle, jako kristalno polje (velika širina cepanja) daje konfiguracije sa sparenim e-

lektronima, odnosno niskospinska osnovna stanja, dok će slabo kristalno polje dati konfiguracije sa nesparenim elektronima, tj. visokospinska osnovna stanja.

Poznato je (2) da elektroni, da bi prešli iz stanja sa nesparenim spinovima ( $\uparrow\downarrow$ ) u stanje sa sparenim spinovima ( $\uparrow\uparrow$ ) moraju da utroše izvesnu energiju. Ta energija naziva se energija sparivanja  $P$ . Ona, pored širine cepanja  $\Delta$ , određuje da li će nastati visokospinski ili nisko spinski kompleks. Tako ukoliko je širina cepanja manja od energije sparivanja spina, nastaje visokospinski kompleks, a ako je širina cepanja veća od energije sparivanja, nastaje kompleks sa sparenim d-elektronima, odnosno niskospinski kompleks.

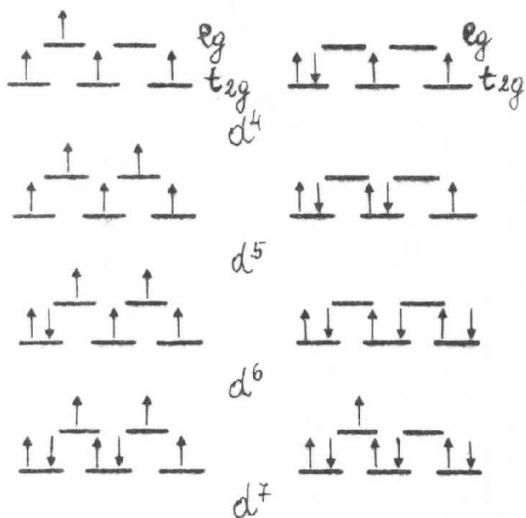
Pogledamo li crtež, videćmo da širina cepanja neće uticati na jone sa konfiguracijom  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ , jer je za njih nivo  $t_{2g}$  uvek energetski povoljniji od višeg nivoa  $e_g$ .

Slično ovoj grupi centralnih metalnih jona i joni sa konfiguracijom  $d^8$ ,  $d^9$  i  $d^{10}$  imaju vrednost elektronskog spina nezavisnu od širine cepanja.

Za jone sa konfiguracijom  $d^4$ ,  $d^5$ ,  $d^6$  i  $d^7$  popunjavanje orbitala elektronima zavisi od jačine kristalnog polja (kao na slici).

SLABO POLJE

JAKO POLJE



To znači da kompleksi sa ovom konfiguracijom d-elektrona mogu biti i visokospinski i nisko spinski, u zavisnosti od toga da li je kristalno polje slabo ili jako. Ovi će se kompleksi međusobno razlikovati po vrednosti magnetnog momenta. Tako, naprimjer, ako pogledamo konfiguraciju  $d^5$  u zavisnosti od polja i tabelu datu u 2.2.b. za takav centralni ion metala možemo očekivati vrednosti magnetnog momenta oko 5,92 Borovih magnetona (za visokospinski kompleks), ili oko 1,73 Borovih magnetona (za niskospinski kompleks).

Na isti način može se razmatrati uticaj tetraedarskog polja na jone sa različitom konfiguracijom d-elektrona. Tako se može doći do zaključka (2) da su konfiguracije:  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^7$ ,  $d^8$  i  $d^9$  nezavisne od jačine tetraedarskog polja i da za jone sa ovakvom konfiguracijom postoji samo jedan magnetni tip kompleksa koji ne zavisi od prirode liganada, dok će joni sa konfiguracijom:  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^5$  i  $d^6$  u zavisnosti od jačine kristalnog polja dati visokospinska, ili niskospinska stanja. Poznato je (2), međutim, da je  $\Delta_t$  prosečno polovina od vrednosti  $\Delta_0$ , pa je stoga energija sparivanja  $P$ , uvek veća od tetraedarskog cepanja  $\Delta_t$ . Iz tog razloga je visokospinsko osnovno stanje, za jone sa ovom konfiguracijom, daleko povoljnije od niskospinskog. Zbog toga nisu ni pronađeni kompleksi ovih jona sa niskospinskom konfiguracijom.

### III EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1.a. Neke principijelne metode za merenje srednje vrednosti magnetnog susceptibiliteta

##### Faradejev metod

Na mali uzorak mase  $m$  i susceptibilnosti  $\chi$  (po jednom gramu) u nehomogenom magnetnom polju deluje sila  $F_x$  koja je data izrazom:

$$F_x = m\chi H \frac{dH}{dx} = 1/2 \cdot m\chi \frac{d(H^2)}{dx}$$

gde je  $H$  jačina magnetnog polja u tački u kojoj se nalazi uzorak. Da se veličine  $H$  i  $\frac{dH}{dx}$  ne bi znatno menjale duž uzorka, potrebno je da njegove dimenzije budu male. Sila  $F_x$  može se izmeriti na različite načine u zavisnosti od konkretnog metoda. Ako je u dатој таčки у којој се налази узорак (чија је маса  $m$  измерена) poznata vrednost  $\frac{d(H^2)}{dx}$ , tj. ako je snimljena zavisnost jačine polja  $H$  od udaljenosti duž  $x$ -осе, od таčке у којој је полje maksimalно, tada се из дате формуле лако може izračunati vrednost  $\chi$  u zavisnosti od oblika polnih nastavaka magneta, vrednost  $\frac{d(H^2)}{dx}$  ће imati konstantну vrednost duž većeg ili manjeg opseга  $x$ .



Da bi merenja bila tačnija potrebno je da ovaj opseg буде што је могуће већи. Najbolje vrednosti се добијају када су полни nastavци облика као на слици. Vrednost  $\frac{d(H^2)}{dx}$

ima konstantnu vrednost na 5 do 10 mm u okolini тачке  $O$ .

##### Guiev metod

Kod Guieva metoda dugačak cilindrični uzorak je do polovine unesen u jako magnetno polje  $H$ . Jedan kraj uzorka je na mestu где је полje максимално, а други у области где је полje занемарљиво. Под тим условом (3) totalna sila која делује на узорак површине попреčног пресека  $S$  је:

$$F_x = \frac{1}{2} \chi S \int dx \frac{d}{dx} H^2 = \frac{1}{2} \chi S H^2$$

gde је  $\chi$  magnetna susceptibilnost по јединици запремине.

Ako su uzorci koji se mere praškasti, tada je najpogodnije da budu smešteni u dugu ampulu kao na slici. U donji deo ampule



stavlja se ispitivana supstanca, a u gornji deo, iznad pregrade, stavlja se supstanca čiji je magnetni susceptibilitet poznat, ili se pak gornja polovina ampule evakuiše. Ovako pripremljena ampula postavlja se izmedju polova magneta, tako da pregrada bude na mestu gde je polje maksimalno i iznosi  $H_1$ , a njeni krajevi na mestima izvan magnetnih polova gde je polje  $H_2$  minimalno. Ako je poprečni presek ampule  $S$ , a  $\chi_1$  i  $\chi_2$  magnetne susceptibilnosti ispitivanog i poznatog uzorka, tada je sila koja deluje na ampulu, data sa:

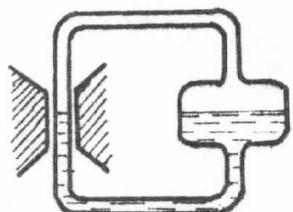
$$F_x = \frac{1}{2}(\chi_1 - \chi_2)(H_1^2 - H_2^2)S$$

Jasno je da ova sila može biti usmerena naviše ili naniže u zavisnosti od toga da li je uzorak paramagnetik ili dijamagnetik (ako je gornja polovina ampule prazna), ili u zavisnosti od odnosa susceptibiliteta poznatog i ispitivanog uzorka (ako je u gornjoj polovini materijal poznate susceptibilnosti, koji koristimo kao etalon).

#### Metod Kvinke

Ako je ispitivani magnetik tečnost tada je pogodno upotrebiti metod Kvinke. Ovaj metod je u svojoj osnovi metod Guia, samo je prilagođen za rad sa tečnim uzorcima. U magnetnom polju ja-

čine  $H$  granica izmedju tečnosti i gasa pomjerice se naviše ili naniže (vidi sliku) za vrednost:



$$\Delta x = \frac{1}{2} \frac{(\chi_1 - \chi_2)}{g(\rho_1 - \rho_2)} H^2$$

gde su  $\chi_1$  i  $\chi_2$  magnetne susceptibilnosti tečnosti i gasa u cevi,  $g$  ubrzanje sile zemljine teže, a  $\rho_1$  i  $\rho_2$  gustine tečnosti i gasa. Nije teško proveriti da ova formula potpuno odgovara formuli dатој u opisu Guievog metoda.

#### Metod Efimova

Ovaj metod je zasnovan na merenju obrtanja standardnog tela u nehomogenom magnetnom polju. Prvi put je primenjen za merenje

magnetne susceptibilnosti gasova, ali se na ovaj način mogu meriti i tečnosti. U gas ili tečnost čija se susceptibilnost određuje, obesi se telo čija je magnetna susceptibilnost poznata i iznosi  $\mathcal{H}_0$ . Uredjaj se nalazi u nehomogenom magnetnom polju. Sprem sila, koji dejstvuje na standardno telo, proporcionalan je razlici susceptibiliteta:

$$\mathcal{H}_0 - \mathcal{H}_1$$

gde je  $\mathcal{H}_1$  susceptibilitet ispitivanog gasa ili tečnosti. Na osnovu ovoga može se odrediti  $\mathcal{H}_1$ .

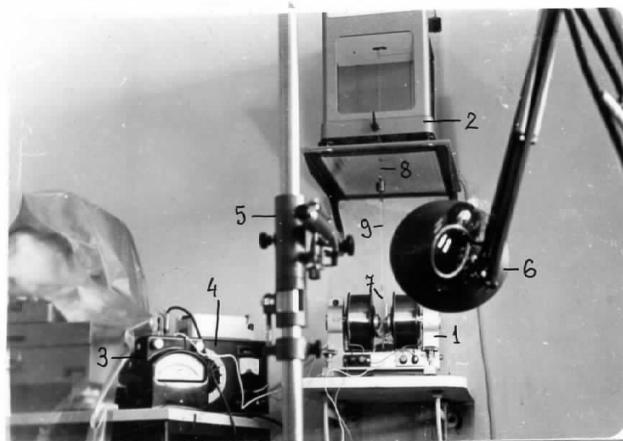
### 3.1.b. Konkretna realizacija nekih metoda

u delu 3.1.a. opisane su neke od poznatih metoda za merenje srednje vrednosti magnetnog susceptibiliteta. Medju njima se nalaze Guieva i Faradejeva metoda koje su korištene u ovom radu.

Za obe ove metode neophodni su: elektromagnet (1), precizna vaga (2), instrument (teslametar) za merenje indukcije magnetnog polja (3) i uredjaj preko koga se elektromagnet napaja električnom strujom (4).

Kod Faradejeve metode je potrebno meriti visinu uzorka

u magnetnom polju, te se stoga mora upotrebiti optički katetometar i držač sonde teslametra (7). Da bi se što preciznije odredila visina uzorka u magnetnom polju, posodno je koristiti i sijalicu (6) koja će osvetljavati uzorak i sondu. Analitička vaga na slici je **Trix B 6** švajcarske marke Mettler, kod koje je umesto tasa, kroz rupe načinjene na pod-



nožju vase i postolja koje vagu drži, okačena žica (8). Na ovu žicu su vešani ispitivani uzorci.

Teslametar (3) je čehoslovačke proizvodnje, ML 10/T, a uredjaj za napajanje elektromagneta strujom odgovarajuće jačine (4) je **TYPE C NEWPORT INSTRUMENTS**.

#### Guieva metoda

Pomoću ove metode merena je srednja vrednost magnetnog susceptibiliteta bizmuta u šipci i praškastih uzoraka: bizmuta,  $[Fe(Br-HL)_2] NO_3$ ,  $[Fe(Br-HL)(Br-L)]$  i  $[Fe(HL)_2] NO_3 \cdot 1,5H_2O$

Ako se šipka od materijala čiju magnetnu susceptibilnost merimo, unese u nehomogeno magnetno polje, na nju će delovati sila koja će težiti da materijal uvuče ili izbací iz magnetnog polja, već prema tome da li je materijal paramagnetičan ili dijamagnetičan. Ako je površina ove šipke (valjka) s, i ako se ona koncem (9) okači o žicu (8) tako da donji bazis valjka bude na mestu izmedju polova magneta (1) gde je magnetno polje, odnosno indukcija maksimalna ( $H=H_A$ ), a gornji bazis bude izvan dejstva mag-

netnog polja ( $H=B=0$ ), tada se, posle kraćeg izvodjenja može doći do formule koja je data za Guieuovu metodu u 3.1.a. Naime, pod uticajem magnetnog polja u elementu zapremine  $dV=sdx$  ispitivanog materijala indukuje se magnetni moment ( $l_0$ ):

$$dm=IdV=Isdx$$

U delu 2.2.a smo videli da se namagnetisanje, odnosno magnetni moment jedinice zapremine ( $I$ ), može predstaviti kao:

$$I=\chi H$$

pa je onda

$$dm=\chi sHdx$$

Sila koja dejstvuje na deo ispitivanog materijala zapremine  $sdx$  ( $l_0$ ) jednaka je:

$$dF=dm \frac{dH}{dx}$$

Nad se ovde zamene vrednost za  $dm$ , dobija se da je

$$dF=\chi sHdH$$

Ukupna rezultujuća sila koja deluje na ceo valjak, dobija se integracijom ovog izraza u granicama od  $H_B$  do  $H_A$ :

$$F=\chi s \int_{H_B}^{H_A} HdH = \frac{1}{2} \chi s (H_A^2 - H_B^2)$$

Vidimo da ovaj izraz odgovara izrazu datom u 3.1.a. Rekli smo da je uzorak dovoljno dug, da mu se gornji kraj nalazi na mestu gde je jačina polja jednaka nuli ( $H_B=0$ ). Tako će formula preko koje nalazimo magnetni susceptibilitet, konačno, imati oblik:

$$\chi = \frac{2F}{sH_A^2}$$

ili

$$\chi = \frac{2F}{sB_A^2} \quad /1/$$

gde je  $B_A^2$  indukcija magnetnog polja u tački A, gde je polje maksimalno. Vrednost  $H_A$  smo mogli izjednačiti sa  $B_A$  (11), magnetna permeabilnost vazduha  $\mu=1$ , a od ranije znamo za vezu

$$B=\mu H$$

Silu F očitavamo na analitičkoj vagi (2) u pondima i množeći je sa 981 (10) prevodimo je u dine. Indukciju  $B_A$  očitavamo sa teslametra (3) u teslama i ove vrednosti prevodimo u gause pomoću veze (11),

$$1T=10^4 Ga$$

(T je oznaka za "teslu", a Ga za "gaus")

Poprečni presek s, dobija se kao površina kruga čiji prečnik d merimo mikrometarskim zavrtnjem.

Merenje se vrši na taj način da se jačina magnetnog polja (tj.indukcije) menja od  $0,05 \cdot 10^4$  Ga do  $0,5 \cdot 10^4$  Ga (ili više) sa intervalom od  $0,05 \cdot 10^4$  Ga. Merenjem odgovarajućih vrednosti za silu, i nanošenjem ovako dobijenih vrednosti na grafik koji prikazuje zavisnost F od  $B_A^2$  dobiće se prava linija. U formuli za izračunavanje je potreban je odnos:  $\frac{F}{B_A^2}$  koji se lako očitava sa grafika I.

Površinu s izražavamo u centimetrima i zamenjujemo u istoj formuli. Tako ćemo dobiti vrednost za magnetni susceptibilitet  $\chi$ , iz koga se magnetni susceptibilitet sračunat na jedan gram materijala dobija jednostavnim deljenjem gustinom g ispitivanog materijala izraženom u  $g/cm^3$ :

$$\chi = \frac{\chi}{\rho}$$

Da bi se Guievom metodom izmerila magnetska susceptibilost praškastih uzoraka, potrebno ih je prvo smestiti u staklene ampule. Ampule su napravljene od staklene cevi čiji je unutrašnji prečnik 0,25cm, a spoljašnji 0,40cm, koja je sečena tako da dužina ampule bude 15,5cm. Za gornje ivice ovako dobijenih epruveta, lakom za nokte prilepljen je konac preko koga je epruvetu moguće okačiti o žicu (8) analitičke vase (2). Svaka epruveta je turpijom zasečena na određenoj visini, do koje se nabija praškasti uzorak. Ova oznaka mora biti dovoljno visoka da bi bio ispunjen uslov  $H_B = 0$ , odnosno da gornji kraj uzorka bude u delu prostora gde je magnetno polje jednak nuli. Ako se izmeri masa vode nasute u epruvetu do oznake, to će ujedno biti i zapremina epruvete u  $cm^3$  (ako je masa vode izražena u gramima). Zapremina epruvete je potrebna da bi se odredila gustina praškastog uzorka u njoj.

U 3.1.a. je opisan način merenja kod koga se sredina epruvete (odnosno gornja polovina uzorka) nalazi na mestu gde je magnetno polje maksimalno. Kako se epruveta jednom svojom polovinom nalazi iznad, a drugom polovinom ispod nivoa na kome je magnetno polje maksimalno, onda će uticaj epruvete na merenu силу F biti eliminisan. Ako je epruveta dijamagnetična, tada će sila koja njenu gornju polovicu izbacuje iz magnetnog polja (sila je nagore) biti uravnovežena silom koja će donju polovicu epruvete izbacivati iz magnetnog polja (sila je nadole). Slično je i za

slučaj da je materijal od koga je načinjena epruveta paramagnetičan, samo što je tada smer sila suprotan, jer nam je iz 2.2.a. poznato da magnetno polje uvlači u sebe paramagnetike.

Pored ovog načina, merenje je vršeno i na način koji potpuno odgovara načinu na koji je meren čvrst uzorak u obliku valjka. Kod ovog načina se prvo ceo postupak merenja mora izvesti za praznu epruvetu, da bi se kasnije dobijene vrednosti za prah u epruveti, korigovale zbog uticaja staklene epruvete na silu kojom magnetno polje deluje na uzorak. Jasno je da će se vrednosti za silu koja deluje na praznu i napunjenu epruvetu sabirati, ukoliko je epruveta dijamagnetična, a uzorak paramagnetičan (ili obrnuto), a da će se ovako dobijene vrednosti za silu oduzimati ako X ima isti znak i za uzorak i za epruvetu.

Kod ove metode, ako se radi sa praškastim uzorcima, mora se odrediti i faktor popunjavanja zapremine k. Njime je potrebno podeliti vrednost za dobijeni specifični magnetni susceptibilitet:

$$\chi = \frac{\partial c}{\rho}$$

Faktor popunjavanja k ima vrednost približno u intervalu od 0,3 - 0,7, a dobija se kao odnos gustine praha i gustine istog materijala u čvrstom stanju (dok još nije sprašen).

#### Faradejeva metoda

Ako se mali uzorak unese u jako nehomogeno magnetno polje (čija je jačina H i gradijent  $\frac{dH}{dx}$  poznat), pod uticajem polja uzorak će se namagnetisati. Ako se magnetni momenat ovog uzorka obeleži sa Im, onda će na uzorak delovati sila (11):

$$F_x = I_m \left( \frac{dH}{dx} \right)$$

Namagnetisanje I, ili magnetni moment jedinice zapremine biće iz:

$$I_m = I \cdot V$$

(gde je sa V obeležena zapremina uzorka) jednako:

$$I = \frac{I_m}{V}$$

Ako se u izrazu za silu  $F_x$  zamene  $I_m$  sa IV dobija se:

$$F_x = V I \frac{dH}{dx}$$

odnosno, posle zamene I sa već pomenutom vrednošću  $\chi H$ , dobija se da je:

$$F_x = V \chi H \frac{dH}{dx}$$

Desnu stranu ove jednačine možemo pomnožiti i podeliti sa  $\rho$ , pa će proizvod  $V \cdot \rho$  dati masu uzorka  $m$ , a količnik  $\frac{\chi}{\rho}$  magnetnu susceptibilnost jedinice mase  $\chi$ .

Tako se dobija izraz za silu duž pravca x:

$$F_x = m \chi H \frac{dH}{dx}$$

Odavde sledi da je:

$$\chi = \frac{F_x}{m H \frac{dH}{dx}}$$

/2/

Na ovaj način smo dobili izraz naveden u 3.1.a.

Da bi smo mogli da izračunamo  $\chi$  po ovoj formuli moramo znati vrednosti za  $H$  i  $\frac{dH}{dx}$  u tački u kojoj se uzorak nalazi. Uzorak mora biti što manji kako bi se vrednosti za jačinu i gradijent magnetnog polja bile konstantne.

Da bi se odredio gradijent  $\frac{dH}{dx}$  potrebno je izmeriti kako se menja jačina magnetnog polja  $H$  (odnosno indukcija  $B$ ) duž pravca x, koji se poklapa sa pravcem žice (8) na analitičkoj vagi. Zavisnost  $H$  od  $x$  snimljena je na sledeći način: sonda teslametra postavljena je u držač (7) koji omogućuje njeno vertikalno pomeranje (duž pravca x). Sonda je postavljena na sredini izmedju polnih nastavaka elektromagneta (1) i uredjajem za napajanje elektromagneta električnom strujom (4) povećavana je vrednost jačine električne struje, odnosno magnetne indukcije  $B$  medju polovima magneta, sve dok na teslametru nije očitana vrednost  $B=0,500 \cdot 10^4$  Ga. Elektromagnet je hladjen vodom iz gradske mreže, čiji je protok bio 1 litar/min. Katetometrom je odredjena visina  $x'$  u centimetrima koja odgovara opisanom položaju sonde (u tablici br. 2 vidi se da je  $x'=59,090$  cm). U odnosu na ovu visinu sonde merene su sve ostale vrednosti tj. uzeto je da je za ovu vrednost  $x'$ , duži x -pravca od položaja u kome je polje maksimalno jednak nuli ( $x=0$ ). Sonda je zatim pažljivo dizana pomoću zavrtnja na držaču (7), sve dok teslametar nije pokazao vrednost za  $0,025 \cdot 10^4$  Ga manju od maksimalne. Na optičkom katetometru (5) je pročitana odgovarajuća vrednost i isti postupak je dalje nastavljen. Tako je snimljena zavisnost  $B$  od  $x$  što prikazuju tablica br. 2 i grafik IV.

Sa grafika se vidi da gradijent polja  $\frac{dH}{dx}$  ima konstantnu vrednost u okolini  $x=1,015$  cm (tj. za  $H=0,377 \cdot 10^4$  Ga te su stoga sva merenja vršena tako da je uzorak, preciznim pomeranjem konca, smešten baš na visinu  $x=1,015$  cm. Za ovu visinu uzorka u magnetnom polju, gradijent  $\frac{dH}{dx}$  polja imaće vrednost:

$$\frac{dH}{dx} = \frac{\Delta H}{\Delta x} = 0,23125 \frac{\text{Ga}}{\text{cm}}$$

pošto je (sa grafika IV):  $\Delta H = 0,333 \cdot 10^4 \text{ Ga}$ , a  $\Delta x = 1,44 \text{ cm}$ .

Da bi mogao da bude unet u magnetno polje, prah je stavljan u male kapsule od lekova, koje su na dva mesta probušene i vezane koncem (9) o žicu (8) analitičke vase. Pošto je i kapsula magnetik, neophodno je prilikom merenja sile  $F_x$  uzeti u obzir i njen uticaj, te dobijenu vrednost korigovati, kao što je opisano za Guievu metodu za prah, kada je epruveta celom svojom dužinom iznad sredine polnih nastavaka magneta.

Masu uzorka je jednostavno izmeriti pa su tako dobijene sve vrednosti koje zhteva formula (2) za izračunavanje magnetnog susceptibiliteta.

Kako ni u jednom od pomenutih metoda uzorak nije izolovan od okoline, potrebna je velika pažnja pri merenju, pošto i najmanje kretanje vazduha u okolini uzorka izaziva njegovo pomeranje, te ni skala na osetljivoj analitičkoj vagi ne miruje, što onemogućuje precizno merenje.

Prilikom prikazivanja dobijenih rezultata sa  $m_1$  obeležavaćemo masu prazne kapsule bez uticaja magnetnog polja, sa  $m_2$  masu prazne kapsule u magnetnom polju, sa  $m_3$  masu kapsule u kojoj se nalazi ispitivani uzorak kada nema magnetnog polja i sa  $m_4$  masu kapsule u kojoj je uzorak kada je uključeno magnetno polje čiji smo gradijent kalibrисали.

Tako će masa  $m$  koja figuriše u (2) biti izražena razlikom:

$$m = m_3 - m_1$$

dok će sila  $F_x$  biti zbir sile  $F_1$ , koja dejstvuje na praznu kapsulu u magnetnom polju ( $F_1 [p] = (m_1 - m_2)g$ ) i sile  $F_2$  koja dejstvuje na uzorak u kapsuli i na samu kapsulu ( $F_2 [p] = (m_4 - m_3)g$ ):

$$F_x = F_1 + F_2$$

### 3.2.a. Priprema uzorka

Da bi se načinio valjak od bizmuta bilo je potrebno sakupiti komade bizmuta i istopiti ih. Burgijom odgovarajuće debeline izbuši se rupa u kredi, a zatim se istopljeni bizmut pažljivo sipa u nju. Kada se ovako načinjeni valjak ohladi, može se lomljenjem skinuti kreda koja ga obavija. Valja imati na umu da je bizmut krt, te treba pažljivo njime rukovati. Sa ovako dobijenog valjka ostruže se ostatak krede i sloj oksida. Da bi baza cilindra bila krug, oturpija se sve dok ne nestane mala kupa na njoj,

koja je prouzrokovana oblinom burgije.Na gornju bazu pričvrsti se konac pa je tako uzorak spremam za merenje.

Da bi se dobio bizmut u prahu,najpogodnije je preostali istopljeni bizmut izliti u male listice koji se posle hladjenja mogu lako izlomiti.Sa ovih listica treba ukloniti nečistoću koja pri topljenju ispliva na površinu.Izlomljeni listici stavljaju se u shatni avan i sitne se sve dok se ne pretvore u prah.

Uzorci:  $[Fe(Br-HL)(Br-L)]$ ,  $[Fe(Br-HL)_2]NO_3$  i  
 $[Fe(HL)_2]NO_3 \cdot 1,5H_2O$

ne zahtevaju posebnu pripremu pošto su već praškasti.Nastale grudvice se mogu ukloniti blagim pritiskom igle,te su tako uzorci spremni za merenje.

### 3.2.b. Rezultati merenja

U delu 3.1.b. opisane su metode i način na koji su merenja izvršena,pa ćemo,oslanjajući se na to,izneti rezultate merenja.Prvo će biti dati rezultati dobijeni za bizmut (koji je u ovim merenjima služio kao standard) u šipki i prahu (sva tri posmenuta načina),a onda će biti izneti rezultati za supstance u kojima se Fe (III) nalazi u kompleksu sa metiltiosemikarbazonom sa salicilaldehida i 5Br-salicilaldehida

#### Bizmut

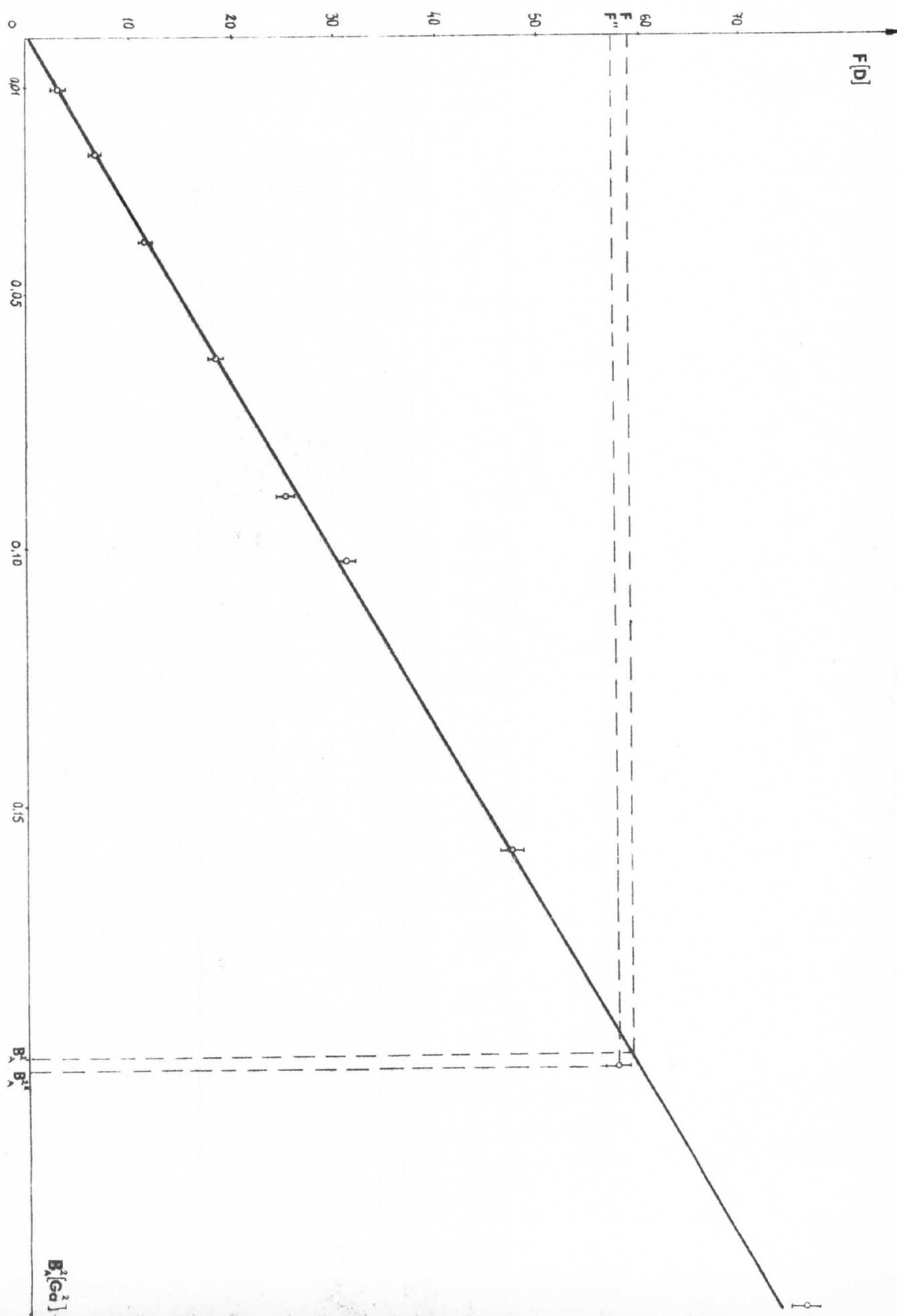
#### Guieva metoda za bizmut u šipki

Tablica br.l	red. br	m [g]	F [pl]	F [D]	$B_A [G] \cdot 10^4$	$B_A^2 [G^2] \cdot 10^8$
	1	43,138075	0	0	0	0
	2	43,137250	0,000825	0,80932	0,05	0,0025
	3	43,134990	0,003085	3,026380	0,10	0,01
	4	43,131390	0,006685	6,55798	0,15	0,0225
	5	43,126380	0,011695	11,4727	0,20	0,04
	6	43,119055	0,01902	18,6586	0,25	0,0625
	7	43,112720	0,025355	24,8732	0,30	0,09
	8	43,102360	0,032658	32,0364	0,35	0,125
	9	43,089900	0,048175	47,2596	0,40	0,16
	10	43,079320	0,058755	57,6386	0,45	0,2025
	11	43,060690	0,077385	75,946	0,50	0,25

Sa grafika I na osnovu tablice br.1 dobijaju se vrednosti  $F=59$  u i  $B_A^2 = 0,2 \cdot 10^8 G^2$ .

-40-

Grafik I



Izmeren je prečnik kružnog preseka valjka:  $d=0,750\text{cm}$ , odakle se dobija da je  $s = \frac{\pi d^2}{4} = 0,44179 \text{ cm}^2$

Kad se ove vrednosti za  $F, B_A^2$  i  $s$  uvrste u formulu (1) dobija se:

$$\mathcal{X} = -13,355 \cdot 10^{-6}$$

Znak "-" govori da je uzorak dijamagnetik.

Da bi se izračunao magnetni susceptibilitet po jednom gramu supstance  $\chi$ , vrednost za  $\mathcal{X}$  moramo podeliti gustošću bizmuta  $\rho$ . Pošto je izmerena masa valjka:  $m=33,205300\text{g}$ , a zapremina  $V=3,398605\text{cm}^3$ , sledi da je:

$$\rho = 9,77\text{g/cm}^3$$

pa je:

$$\chi = -1,367 \cdot 10^{-6}$$

Izračunavanje greške:

$$\text{Iz } \chi = \frac{\mathcal{X}}{\rho} \text{ sledi da je: } \Delta \chi = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi}{\partial \mathcal{X}} \cdot \Delta \mathcal{X}\right)^2 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \rho} \cdot \Delta \rho\right)^2}$$

$$\text{odnosno: } \Delta \chi = \sqrt{\left(\frac{\Delta \mathcal{X}}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\mathcal{X}}{\rho^2} \Delta \rho\right)^2} \quad /3/$$

Moramo, dakle, prvo izračunati  $\Delta \mathcal{X}$  i  $\Delta \rho$ :

$$\text{iz } \mathcal{X} = \frac{2F}{sB_A^2} \text{ dobija se: } \Delta \mathcal{X} = \sqrt{\left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial F} \Delta F\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial s} \Delta s\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial B_A^2} \Delta B_A^2\right)^2}$$

$$\text{ili: } \Delta \mathcal{X} = \frac{2F}{sB_A^2} \sqrt{\left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta B_A^2}{B_A^2}\right)^2} \quad /4/$$

Vidimo da prvo moramo izračunati greške pri merenju veličina  $F, s$  i  $B_A^2$ .

Vrednost  $F=59\text{ D}$  uzeta je sa grafika I. Ona se dobija kada se vrednost jednog podeoka  $F'$  na grafiku ( $F' = \frac{F''}{n_c}$ ) pomnoži brojem podeoka, tj. milimetara  $n$  ( $n=118$ ):

$$F = n \cdot \frac{F''}{n_c}$$

Vrednost za  $F''$  smo sa vase čitali uz grešku

$$\Delta F'' = 5 \cdot 10^{-6} \text{ p} = 4,905 \cdot 10^{-3} \text{ D.}$$

Ovoj vrednosti odgovara  $n_c=115$  milimetara (podeoka). Uzimajući u obzir da je  $n_c$  konstantna veličina i da je  $\Delta n=0,5$ , dobija se:

$$\Delta F = \sqrt{\left(\frac{F''}{n_c} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{n}{n_c} \Delta F''\right)^2} = 0,25 \text{ D} \quad /5/$$

Kako je  $\Delta F=0,25\text{ D}$ , onda će crtica na grafiku I koja predstavlja grešku, za vrednost:  $F=57,6\text{ D}$  biti duga po  $0,5\text{mm}$  navi-

še i naniže. Ovako su ucrtane greške na svim graficima.

Da bi se izračunala površina poprečnog preseka s, meren je prečnik ovog kruga (presek šipke bizmuta je krug) d, sa greškom  $\Delta d = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  (merenje je izvršeno mikrometarskim zavrtnjem). Kako je  $d = 0,750 \text{ cm}$  i

$$s = \frac{\pi d^2}{4}$$

dobija se da je

$$\Delta s = \frac{\pi d^2}{2} \cdot \Delta d$$

odnosno:

$$\Delta s = 5,89 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$$

/6/

Vrednost  $B_A^2$  očitana je sa grafika kao i F. Greška  $\Delta B_A^2$  biće izračunata na način kao što je uradjeno za F.U ovom slučaju je  $n=200$ ,  $n_c=202$ ,  $B_A^{2''}=0,202 \cdot 10^8$ ,  $\Delta B_A=25 \text{ Ga}$ ,  $\Delta n=0,5$  podeска

$$B_A^2 = n \cdot \frac{B_A^{2''}}{n_c}$$

$$\Delta B_A^2 = \sqrt{\left(\frac{B_A^{2''}}{n_c} \cdot \Delta n\right)^2 + \left(\frac{n}{n_c} \cdot \Delta B_A^{2''}\right)^2}$$

/7/

Vrednost za indukciju  $B_A^2 = 0,45 \cdot 10^4 \text{ Ga}$  čijim se kvadriranjem dobija  $B_A^{2''}=0,2025 \cdot 10^8 \text{ Ga}^2$ , očitano je uz grešku od  $\Delta B_A^2=25 \text{ Ga}$ , tako da je:

$$\Delta B_A^{2''} = 2 B_A^{2''} \Delta B_A^2$$

t.j.

$$\Delta B_A^{2''} = 22,5 \cdot 10^4 \text{ Ga}^2$$

/8/

pa je onda:

$$\Delta B_A^2 = 22,83 \cdot 10^4 \text{ Ga}^2$$

Gustina bizmuta je određena tako što je izmerena masa bizmutove šipke i tako dobijena vrednost podeljena je vrednošću dobijenom merenjem zapremine. Zapremina je izmerena tako što je šipka potpuno uronjena u vodu, pa je izmerena prividno izgubljena težina prema Arhimedovom zakonu (gustina vode je 1) ujedno i zapremina šipke.

Ako masu koju pokazuje vaga u neopterećenom položaju označimo sa  $m_1$ , masu koju vaga pokazuje kada je o njezin krak okičena šipka bizmuta označimo sa  $m_2$ , a masu koju na vagi očitavamo kada je bizmut uronjen u vodu označimo sa  $m_3$ , tada će gustina bizmuta biti predstavljena izrazom:

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}$$

Merenjem  $m_1, m_2, m_3$  činimo istu grešku

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = \Delta m_3 = \Delta m = 5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

pa je zbog toga greška sa kojom smo izračunali vrednost za gus-

tinu  $\rho = 9,77 \text{ g/cm}^3$  data sa:

$$\Delta\rho = \Delta m \cdot \frac{1}{m_2 - m_3} \sqrt{\left(\frac{m_1 - m_3}{m_2 - m_3}\right)^2 + 1 + \left(\frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3}\right)^2} \quad /9/$$

Izmerene mase su:  $m_1 = 9,923150 \text{ g}$ ,  $m_2 = 43,12845 \text{ g}$  i  $m_3 = 39,729850 \text{ g}$  pa se tako dobija da je:

$$\Delta\rho = 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$$

Kad ovako dobijene vrednosti za  $\Delta F$ ,  $\Delta s$ ,  $\Delta B_A^2$  i  $\Delta f$ , pored već poznatih vrednosti za  $F$ ,  $s$  i  $B_A^2$  uvrstimo u formulu za izračunavanje  $\Delta \chi$ , dobićemo da je

$$\Delta \chi = 13,355 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{\left(\frac{0,25}{59}\right)^2 + \left(\frac{5,89 \cdot 10^{-4}}{0,44179}\right)^2 + \left(\frac{22,83 \cdot 10^4}{0,2 \cdot 10^8}\right)^2}$$

$$\Delta \chi = 0,16 \cdot 10^{-6}$$

Ovako izračunatu vrednost uvrstimo u formulu (3) koja daje grešku za  $\chi$  i dobićemo:

$$\Delta \chi = \sqrt{\left(\frac{0,16 \cdot 10^{-6}}{9,77}\right)^2 + \left(\frac{13,355 \cdot 10^{-6} \cdot 1,94 \cdot 10^{-5}}{9,77^2}\right)^2}$$

$$\Delta \chi = 0,065 \cdot 10^{-6}$$

Dakle, izračunali smo da je magnetna susceptibilnost bismuta:

$$\chi = -(1,365 \pm 0,065) \cdot 10^{-6}$$

Iz literature (10) se može videti da je vrednost magnetnog susceptibiliteta za bismut  $\chi = -1,37 \cdot 10^{-6}$  (znak minus pokazuje da je bismut dijamagnetik). Dakle, dobijena vrednost se slaže sa vrednostima koje se mogu naći u literaturi.

Guieva metoda za bismut u prahu (donja površina uzorka je na mestu gde je polje maksimalno)

Sa  $m_{st}$  u tabeli br. 2 označene su mase merene kada je u magnetnom polju indukcije  $B_A$  bila prazna staklena epruveta,  $F_{st}$  odgovarajuća sila. Oznake  $M_{Bi}$ , odnosno  $F_{Bi}$  odnose se na merenja kada se u epruveti nalazio bismut, dok je sa  $F$  obeležena rezultujuća sila koja se dobije kada se uračuna dejstvo magnetnog polja na praznu epruvetu.

Sa grafika II nacrtanog pomoću vrednosti iz tablice 2 dobijaju se vrednosti:

$$F = 3,87 \text{ D} \text{ i } B_A^2 = 30 \cdot 10^6 \text{ G}^2$$

r. br.	$m_{st}(p)$	$F_{st}(p) \cdot 10^4$	$m_{Bi}(g)$	$F_{Bi}(p) \cdot 10^{-3}$	$F(p) \cdot 10^{-3}$	$F(D)$	$B_A(Ga) \cdot 10^4$	$B_A^2(Ga^2) \cdot 10^6$
1	12,314975	0	14,933505	0	0	0	0	0
2	12,315000	-0,25	14,933505	0	0,025	0,0245	0,05	0,25
3	12,315000	-0,25	14,933505	0	0,025	0,0245	0,10	1
4	12,315000	-0,25	14,933445	0,06	0,085	0,0833	0,15	2,25
5	12,314950	0,25	14,933150	0,355	0,330	0,3237	0,20	4
6	12,314860	1,15	14,932850	0,655	0,540	0,5297	0,25	6,25
7	12,314759	2,16	14,932295	1,21	0,994	0,9751	0,30	9
8	12,314695	2,80	14,931770	1,73	1,450	1,4224	0,35	12,25
9	12,314650	3,25	14,931105	2,40	2,075	2,0358	0,40	16
10	12,314440	5,35	14,930325	3,18	2,645	2,5947	0,45	20,25
11	12,314240	7,35	14,929395	4,11	3,375	3,3109	0,50	25
12	12,314130	8,45	14,928440	5,06	4,220	4,1398	0,55	30,25
13	12,314130	8,45	14,927390	6,11	5,270	5,1699	0,60	36

Da bi se izračunala gustina praha bizmuta u epruveti mora se prvo izmeriti njena zapremina do oznake na epruveti, a onda i masa bizmuta koji se nalazi nabijen (lakim udaranjem dna epruvete ili posebnom žicom) do iste te oznake. Na ovaj način dobijena je vrednost za gustinu  $\rho = 6,73 \text{ g/cm}^3$ . Pošto je prečnik epruvete  $0,25 \text{ cm}$ , površina s će prema

$$s = \frac{\pi d^2}{4} \text{ biti } s = 4,909 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2.$$

Kad se ove vrednosti za  $F$ ,  $s$  i  $B_A^2$  uvrste u formulu (1) dobija se da je

$$\alpha = -5,26 \cdot 10^{-6}$$

odnosno, posle deljenja sa  $\rho$ :

$$\chi = -0,781 \cdot 10^{-6}$$

Grešku ćemo naći na isti način kao u prethodnom slučaju prema formuli (3) i (4) koristeći izraze (5), (6), (7) i (8).

Prema formuli (5) uz:

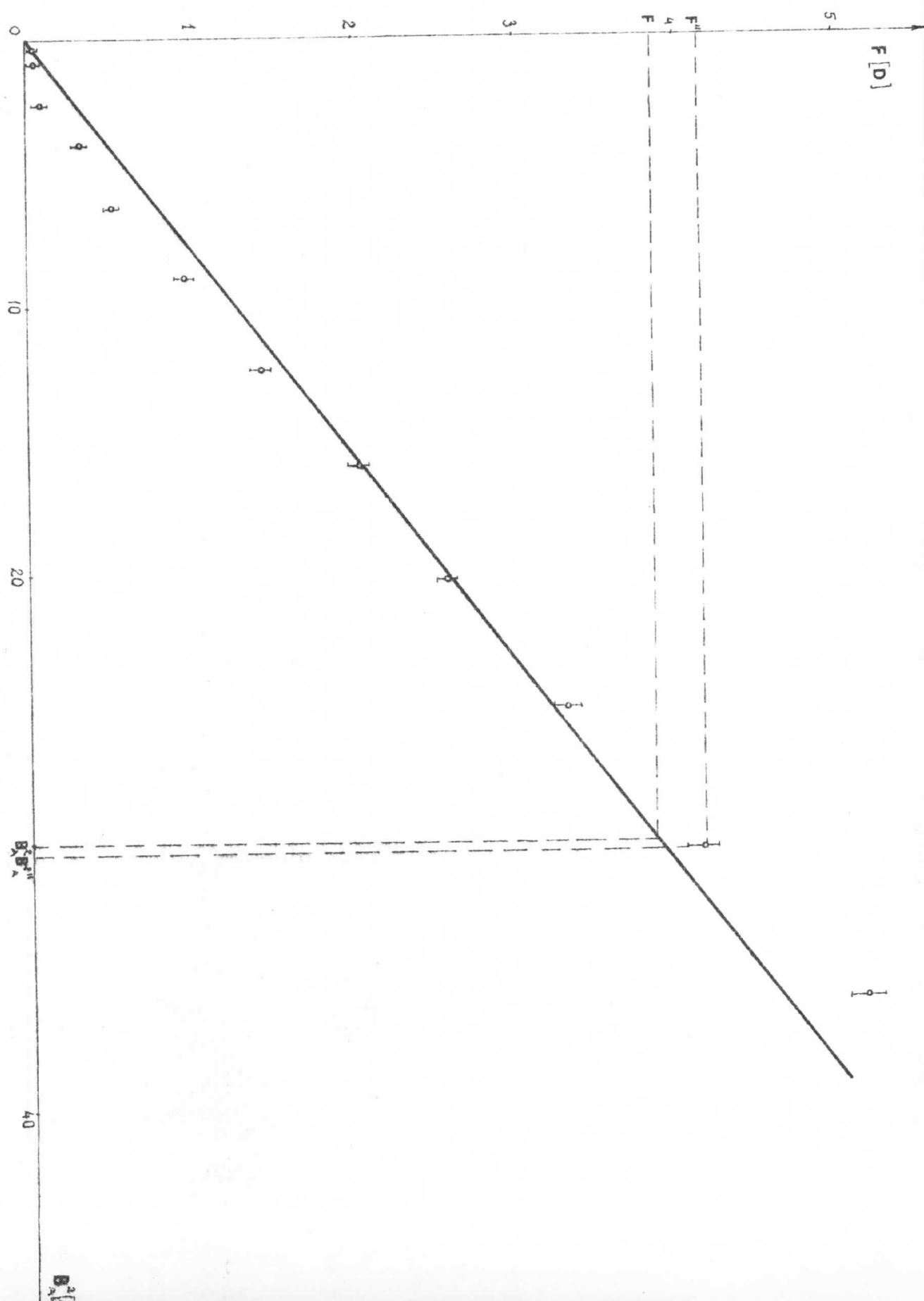
$$F'' = 4,14D, F = 3,87 D, n_c = 124,5, n = 116, \Delta F'' = 4,905 \cdot 10^{-3} D, \Delta n = 0,5$$

gde su prve četiri vrednosti dobijene sa grafika II, dobija se da je:  $\Delta F = 0,064D$

Ako se u formulu (8) uvrsti vrednost sa grafika II:  $B_A^2 = 0,55 \cdot 10^4 \text{ Ga}^2$  i od ranije poznata vrednost za grešku načinjenu pri merenju magnetne indukcije  $\Delta B_A = 25 \text{ Ga}$ , dobija se da je:

$$\Delta B_A^2 = 0,275 \cdot 10^6 \text{ Ga}^2$$

Kad se u izraz (7) pored ove vrednosti, uvrste i vrednosti sa grafika:  $B_A^2 = 30,25 \cdot 10^6 \text{ Ga}^2$ ,  $B_A^2 = 30 \cdot 10^6 \text{ Ga}^2$ ,  $n_c = 152$  i  $n = 150$  kao i već poznato:  $\Delta n = 0,5$ , dobija se da je  $\Delta B_A^2 = 28,90 \cdot 10^4 \text{ Ga}^2$



Iz formule (6), kada se u nju uvrste vrednosti  $d=0,25\text{cm}$  i  $\Delta d=5 \cdot 10^{-3}\text{cm}$ , dobija se:

$$\Delta s = 19,63 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2$$

Tako su izračunate sve veličine koje su u izrazu (4) potrebne da bi se izračunala greška  $\Delta \chi$ , pa se dobija:

$$\Delta \chi = 0,035 \cdot 10^{-6}$$

Kako je u ovom merenju gustina bizmuta merena na malo drugačiji način nego u prethodnom, nećemo moći da koristimo izraz (9) za  $\Delta \rho$ .

Prvo je izmerena masa prazne epruvete ( $m_1$ ), a zatim njeni na masa kada se u epruveti nalazi voda do oznake načinjene turpijom ( $m_2$ ). Posle merenja mase  $m_2$ , epruveta se skida sa vase, odstranjuje se voda i pristupa se sušenju epruvete pomoću fena. Potpuno osušena epruveta ponovo se postavlja na vagu i ponovo meri njeni na masa dok je prazna ( $m_3$ ). Mase  $m_3$  i  $m_1$  neće biti jednake jer se prilikom nalivanja i izlivanja vode iz epruvete konac kojim je ona okačena o vagu ovlaži, pa ga je zbog toga zgodno zamenuti. Ako se sa  $m_4$  obeleži masa epruvete i uzorka nabijenog do oznake, tada će gustina uzorka biti:

$$\rho = \frac{m_4 - m_3}{m_2 - m_1}$$

Sve mase:  $m_1 = 12,298475\text{g}$ ,  $m_2 = 12,683975\text{g}$ ,  $m_3 = 12,299850\text{g}$  i  $m_4 = 14,894265\text{g}$  izmerene su sa greškom  $\Delta m = 5 \cdot 10^{-6}\text{g}$ . Iz ovog izraza sledi da je:

$$\Delta \rho = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_1} \Delta m_1\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_2} \Delta m_2\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_3} \Delta m_3\right)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial m_4} \Delta m_4\right)^2}$$

Posle nalaženja svih parcijalnih izvoda, sredjivanja i uzimajući u obzir da je  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = \Delta m_3 = \Delta m_4 = \Delta m$ , dobija se:

$$\Delta \rho = \Delta m \sqrt{\frac{2(m_4 - m_3)^2}{(m_2 - m_1)^4} + \frac{2}{(m_2 - m_1)^2}} \quad /10/$$

Zamenom dobijenih vrednosti za mase  $m_1, m_2, m_3$  i  $m_4$  i vrednosti za grešku  $\Delta m = 5 \cdot 10^{-6}$  dobija se

$$\Delta \rho = 0,125 \cdot 10^{-3} \text{g/cm}^3$$

Sad se iz obrasca (3) može izračunati greška  $\Delta \chi$ :

$$\Delta \chi = 0,005 \cdot 10^{-6}$$

pa se dobiveni rezultat može prikazati kao:

$$\chi = -(0,781 \pm 0,005) \cdot 10^{-6}$$

Guieva metoda za bizmut u prahu (metoda dvojne ampule)

Tabelia br.3

Redni broj	m(g)	$F(p) \cdot 10^{-3}$	$F(D)$	$B_A(Ga) \cdot 10^4$	$B_A^2(Ga)^2 \cdot 10^8$
1	14,452365	0	0	0	0
2	14,452410	0,045	0,044	0,05	0,0025
3	14,452400	0,035	0,034	0,10	0,01
4	14,452470	0,105	0,103	0,15	0,0225
5	14,452675	0,310	0,304	0,20	0,04
6	14,452950	0,585	0,574	0,25	0,0625
7	14,453340	0,975	0,956	0,30	0,09
8	14,453820	1,455	1,427	0,35	0,1225
9	14,454410	2,045	2,006	0,40	0,16
10	14,455135	2,770	2,717	0,45	0,2025
11	14,455910	3,545	3,478	0,50	0,25
12	14,456720	4,355	4,272	0,55	0,3025
13	14,457930	5,565	5,459	0,60	0,36
14	14,459150	6,785	6,656	0,65	0,4225
15	14,460465	8,100	7,946	0,70	0,49
16	14,461970	9,605	9,422	0,75	0,5625
17	14,463540	11,175	10,963	0,80	0,64

Sa grafika III dobija se da je

$$F = 5,45 D \text{ i } B_A^2 = 0,4 \cdot 10^8 \text{ Ga}^2$$

dok je od prethodnog merenja poznata gustina praha bizmuta i iznosi  $\rho = 6,73 \text{ g/cm}^3$ . Uvrštavanjem ovih vrednosti u formula /1/ dobija se

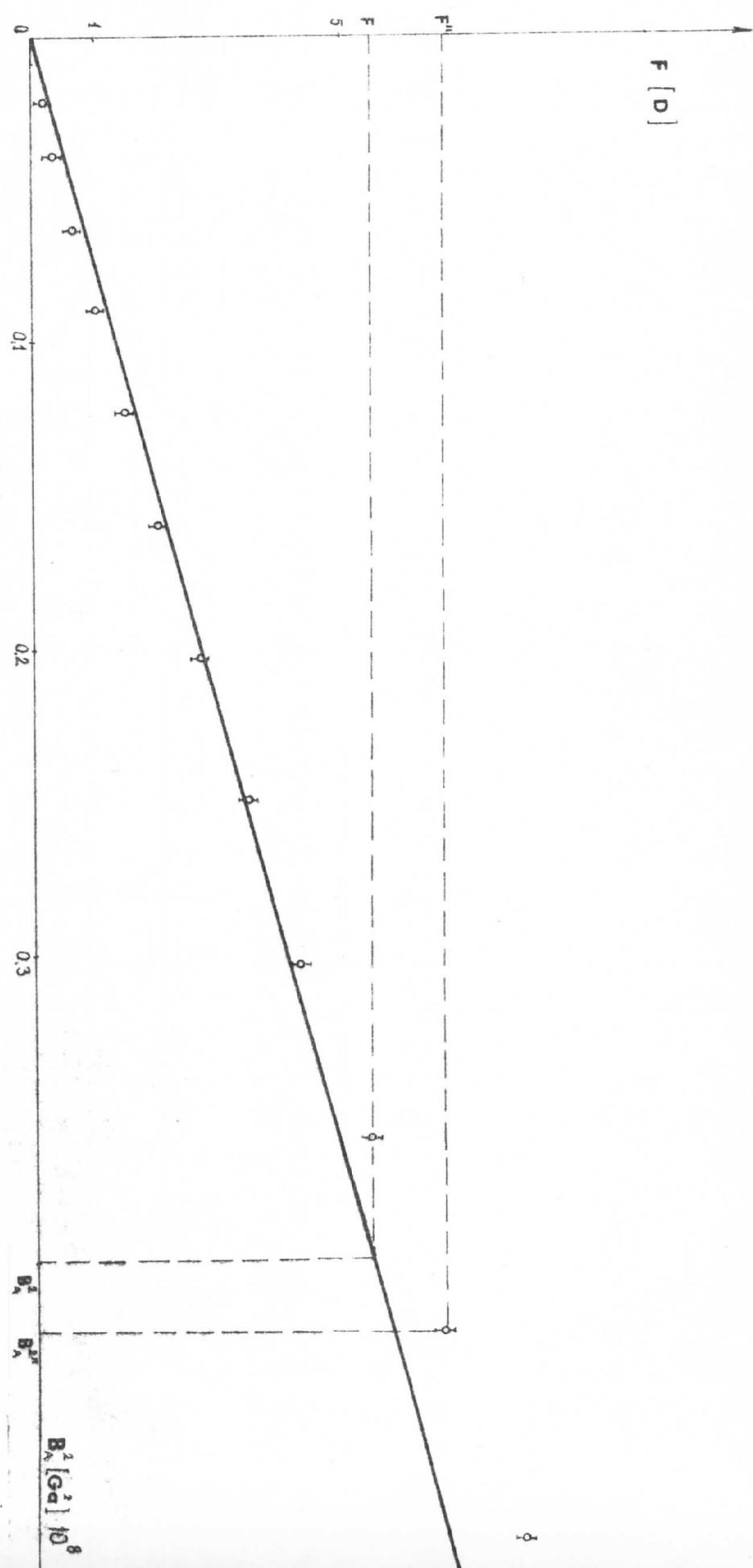
$$\Delta t = 5,25 \cdot 10^{-6}$$

odnosno, posle deljenja sa  $\rho$  :

$$\chi = 0,825 \cdot 10^{-6}$$

Pošto smo ovo merenje vršili sa istom ampulom kao i prethodno merenje, to će i greške sa kojima je odredjena gustina uzorka u ampuli i površina preseka epruvete biti ista:

Grafik III



$$\Delta \rho = 0,125 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \text{ i } \Delta s = 19,63 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \quad /11/$$

Da bi smo izračunali grešku za specifični magnetni susceptibilitet, izračunaćemo prvo (kao i u prethodnom merenju) vrednosti za  $\Delta F$ ,  $\Delta B_A^{2''}$ ,  $\Delta B_A^2$

Sa grafika III dobija se da je:  $F = 5,45 \text{ D}$ ,  $F'' = 6,65 \text{ D}$ ,  $n = 54,5$  i  $n_c = 66,5$ , a kako je  $\Delta F'' = 4,905 \cdot 10^{-3} \text{ D}$  i  $\Delta n = 0,5$ , iz /5/ se dobija da je

$$\Delta F = 0,05 \text{ D}$$

Sa apscisne ose grafika III dobija se:  $n = 200$ ,  $n_c = 212$ ,  $B_A^{2''} = 0,42 \cdot 10^8 \text{ Ga}^2$  (i ovde su brojevi podeoka obeleženi sa  $n$  i  $n_c$  kao i za ordinatnu osu i ne treba ih mešati), a kako je od ranije poznato da je  $\Delta B_A^{2''} = 25 \text{ Ga}$  i  $\Delta n = 0,5$  iz formule /8/ dobija se:  $\Delta B_A^{2''} = 32,5 \cdot 10^4 \text{ Ga}^2$  pa je iz formule /7/  $\Delta B_A^2 = 30,66 \cdot 10^4 \text{ Ga}^2$ . Kako su sad poznate sve veličine koje figurišu u /4/ dobija se:

$$\Delta \delta \ell = 0,063 \cdot 10^{-6}$$

Konačno, iz izraza /3/ dobija se:

$$\Delta \chi = 0,009 \cdot 10^{-6}$$

Prema tome konačni rezultat se može pisati u obliku

$$\underline{\chi = - (0,825 \pm 0,009) \cdot 10^{-6}}$$

Kako je za slučaj bizmuta faktor popunjavanja  $k = 0,69$  ( $k = 6,73/9,77$ ), vidimo da se rezultati dobijeni za prah i podeljeni faktorom popunjavanja slažu sa rezultatom dobijenim za bizmut u šipki, odnosno dobijene vrednosti za specifični susceptibilitet bizmuta u prahu su:

$$\chi = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ i}$$

$$\underline{\chi = 1,20 \cdot 10^{-6}}$$

Faradejeva metoda za bizmut u prahu

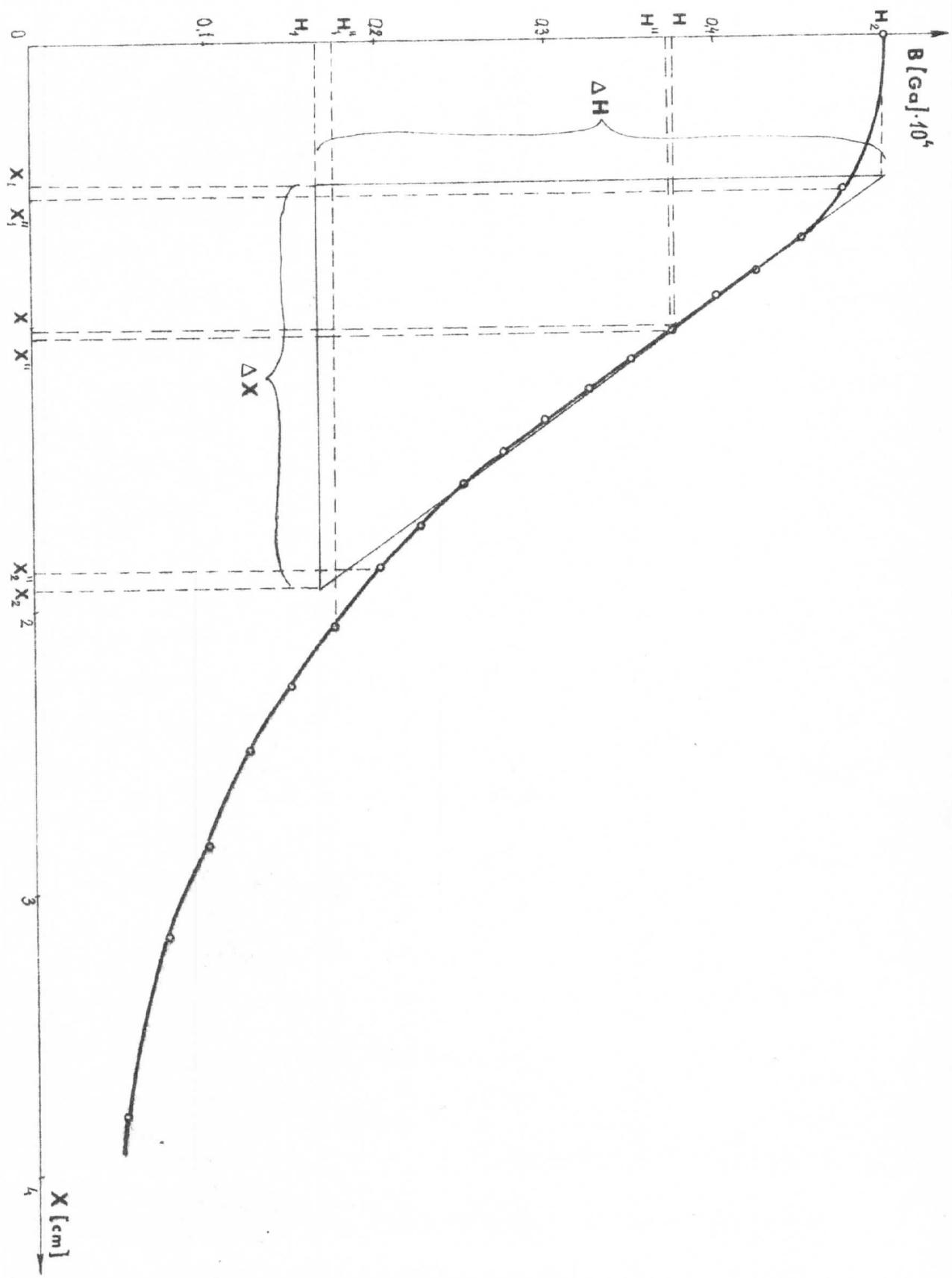
Kalibracija gradijenta magnetnog polja opisana je u 3.l.b.  
a rezultati su uneti u tabelu 4

Tabela br.4

$B(Ga) \cdot 10^4$	$x'(cm)$	$x(cm)$
0,500	59,090	0
0,475	59,640	0,55
0,450	59,800	0,71
0,420	59,925	0,84
0,400	60,005	0,92
0,375	60,130	1,04
0,350	60,230	1,14
0,325	60,300	1,24
0,300	60,440	1,35
0,275	60,550	1,46
0,250	60,660	1,57
0,225	60,800	1,71
0,200	60,955	1,86
0,175	61,160	2,07
0,150	61,365	2,28
0,125	61,590	2,50
0,100	61,920	2,83
0,075	62,240	3,15
0,050	62,885	3,80

Pomoću ove tablice nacrtan je grafik IV

Izmerene su sledeće vrednosti za masu:  $m_1 = 9,946330g$ ,  $m_2 = 9,946295g$ ,  $m_3 = 10,026395g$ ,  $m_4 = 10,025485g$  (u delu 3.l.b. opisan je značenje oznaka  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  i  $m_4$ ). Izmerene vrednosti za visinu uzorka u magnetnom polju su:  $x_0 = 59,080cm$  i  $x_1 = 60,095cm$ , pa odavde sledi da je visina uzorka u odnosu na nivo gde je indukcija maksimalna ( $B = 0,500 \cdot 10^4 Ga$ ):  $x = 1,015cm$ . Za ovu vrednost  $x$ , sa grafika IV se očitava vrednost magnetne indukcije  $B$ , odnosno jačine polja  $H$  (pošto je  $B = \mu H$ , a  $\mu$  za vazduh je 1):  $H = 0,377 \cdot 10^4 Ga$ .



Sa istog grafika dobijamo i vrednost gradijenta polja H duž pravca x, kao:

$$\frac{dH}{dx} = \frac{\Delta H}{\Delta x}$$

Kako je  $\Delta H = 0,333 \cdot 10^4$  Ga i  $\Delta x = 1,44$  cm, dobija se da je  $\frac{dH}{dx} = 0,23125 \cdot 10^4$  Ga/cm. Pošto je  $F_x = F_1 + F_2$ , a  $F_1$  i  $F_2$  se dobijaju na sledeći način:  $F_1 = (m_1 - m_2)g = 3,5 \cdot 10^{-5}$  p i  $F_2 = (m_4 - m_3)g = -9,45 \cdot 10^{-4}$  p (sa g je obeleženo ubrzanje sile zemljine teže) dobija se da je  $F_x = -9,1 \cdot 10^{-4}$  p, odnosno, kad se ova vrednost prevede u dine (množenjem sa 981):  $F_x = 0,89271$  D. Znak " - " znači da sila ima smer takav da uzorak izbacuje iz polja. Ma- sa uzorka je:  $m = m_3 - m_1 = 0,080065$  g. Sad imamo sve vrednosti potrebne da se izračuna magnetni susceptibilitet po formuli:

$$\chi = \frac{F_x}{mH \frac{dH}{dx}}$$

Kad se u ovu formulu uvrste vrednosti za:  $F_x$ ,  $m$ ,  $H$  i  $\frac{dH}{dx}$  dobija se da je

$$\chi = 1,279 \cdot 10^{-6}$$

Iz iste formule dolazi se do izraza po kome se izračunava greška:

$$\Delta \chi = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi}{\partial F_x} \Delta F_x\right)^2 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial m} \Delta m\right)^2 + \left[\frac{\partial \chi}{\partial \left(\frac{dH}{dx}\right)} \Delta \left(\frac{dH}{dx}\right)\right]^2}$$

$$\Delta \chi = \frac{F_x}{mH \frac{dH}{dx}} \sqrt{\left(\frac{\Delta F_x}{F_x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{H}\right)^2 + \left[\frac{\Delta \left(\frac{dH}{dx}\right)}{\frac{dH}{dx}}\right]^2}$$

/12/

Dakle, potrebno je izračunati  $\Delta F_x$ ,  $\Delta m$ ,  $\Delta H$  i  $\Delta \frac{dH}{dx}$ . Kako

je već rečeno, sila  $F_x$  određuje se kao zbir sila  $F_1$  i  $F_2$ , odnosno:  $F_x = (m_1 - m_2 + m_4 - m_3)g$ , pa će greška biti:

$$\Delta F_x = \sqrt{\left(\frac{\partial F_x}{\partial m_1} \Delta m_1\right)^2 + \left(\frac{\partial F_x}{\partial m_2} \Delta m_2\right)^2 + \left(\frac{\partial F_x}{\partial m_3} \Delta m_3\right)^2 + \left(\frac{\partial F_x}{\partial m_4} \Delta m_4\right)^2}$$

Posle sredjivanja i uzimajući u obzir da je  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = \Delta m_3 = \Delta m_4 = 5 \cdot 10^{-6}$  dobija se:  $\Delta F_x = 2g \Delta m_1$ , odnosno  $\Delta F_x = 0,981 \cdot 10^{-2}$  D /13/

Pošto se masa  $m$  određuje iz formule  $m = m_3 - m_1$  izlazi da je  $\Delta m = \sqrt{2} \Delta m_1 = 7,05 \cdot 10^{-6}$  g. Sa grafika IV dobijemo vrednosti potrebne za izračunavanje greške  $\Delta H$ :  $H'' = 0,375 \cdot 10^4$  Ga,  $H = 0,377 \cdot 10^4$  Ga,  $n_c = 112,5$ ,  $n = 113$  (u 3.1.b. je objašnjeno da se vrednosti za  $B$ , jednostavno mogu izjednačiti sa  $H$ ). Pošto je  $H = n \frac{H}{n_c}$  za grešku ćemo dobiti izraz koji odgovara izrazu /5/, samo što će umesto  $F$  biti  $H$  i umesto  $F''$ , biće  $H''$

$$\Delta H = \sqrt{\left(\frac{H''}{n_c} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{n}{n_c} \Delta H''\right)^2} \quad /14/$$

Odavde sledi (zamenjujući vrednosti sa grafika i uzimajući u obzir da je  $\Delta H'' = \Delta B'' = 25$  Ga):  $\Delta H = 30,14$  Ga.

Potrebno je još izračunati  $\Delta\left(\frac{dH}{dx}\right)$ . Iz 3.1.b. vidimo da je  $\frac{dH}{dx} = \frac{\Delta H}{\Delta x}$ . Vrednost  $\Delta H$  u ovom izrazu predstavlja vrednost razlike  $H_2 - H_1$  (sa grafika IV), a ne upravo izračunatu grešku za jačinu magnetnog polja ( $\Delta H = 30,14$  Ga). Odgovarajuća greška će biti

$$\Delta\left(\frac{dH}{dx}\right) = \Delta\left(\frac{\Delta H}{\Delta x}\right) = \sqrt{\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial(\Delta H)} \Delta(\Delta H)\right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial(\Delta x)} \Delta(\Delta x)\right]^2}$$

ili posle sredjivanja

$$\Delta\left(\frac{dH}{dx}\right) = \sqrt{\left[\frac{1}{\Delta x} \Delta(\Delta H)\right]^2 + \left[\frac{\Delta H}{(\Delta x)^2} \Delta(\Delta x)\right]^2} \quad /15/$$

Vrednosti  $\Delta H$  i  $\Delta x$  su poznate sa grafika IV:  $\Delta H = 0,333 \cdot 10^4$  Ga i  $\Delta x = x_2 - x_1 = 1,44$  cm. Potrebno je još izračunati greške sa kojima su određene vrednosti  $\Delta H$  i  $\Delta x$  (ove greške su obeležene sa  $\Delta(\Delta H)$  i  $\Delta(\Delta x)$ ). Kako je  $\Delta H = H_2 - H_1$ , iz

dobija se:

$$\Delta(\Delta H) = \sqrt{\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial H_2} \Delta H_2\right]^2 + \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial H_1} \Delta H_1\right]^2}$$

$$\Delta(\Delta H) = \sqrt{(\Delta H_2)^2 + (\Delta H_1)^2}$$

Veličine  $\Delta H_2$  i  $\Delta H_1$  čemo odrediti sa grafika IV na već poznat način kao kod formule /14/. Prema tome možemo pisati da je:

$$\Delta H_2 = \sqrt{\left(\frac{H_2''}{n_c} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{n}{n_c} \Delta H_2''\right)^2} \quad /16/$$

Sa grafika IV nalazimo da je:  $n = n_c = 150$  i  $H_2'' = H_2 = 0,500 \cdot 10^4$  Ga.

Sa teslametra je vrednost  $H_2''$  očitana uz grešku od  $\Delta H_2'' = 100$  Ga za razliku od vrednosti  $H_1''$  koja je, kao u prethodnim slučajevima, očitana uz grešku od  $\Delta H_1'' = 25$  Ga, pošto je očitana na osetljivijoj skali teslametra. Prema tome, dobićemo da je:  $\Delta H_2 = 100$  Ga

Slično će se za  $H_1$  preko formule

$$\Delta H_1 = \sqrt{\left(\frac{H_1''}{n_c} \Delta n\right)^2 + \left(\frac{n}{n_c} \Delta H_1''\right)^2} \quad /17/$$

dobija da je:  $\Delta H_1 = 29,06$  Ga. Tako će se dobiti da je  $(\Delta H) = 104,14$  Ga

Da bi se iz /15/ izračunalo  $(\frac{dH}{dx})$  potrebno je još izračunati  $\Delta(\Delta x)$ . Istim postupkom kao malopre dobićemo i grešku  $(\Delta x)$ . Nju ćemo izračunati iz formule

$$\Delta(\Delta x) = \sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2} \quad /18/$$

Konačno se dobija da je  $\Delta(\Delta x) = 1,55 \cdot 10^{-2}$  cm, pa je

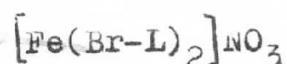
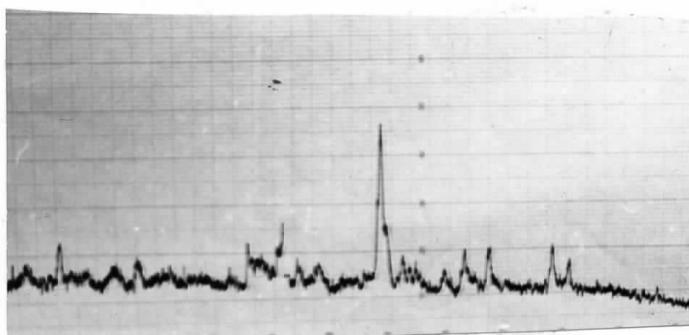
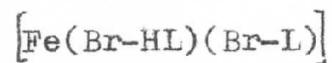
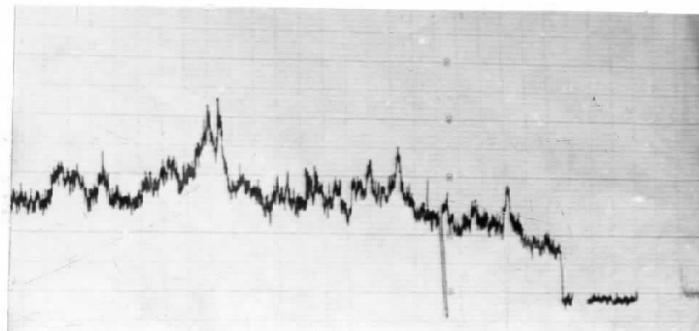
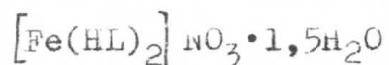
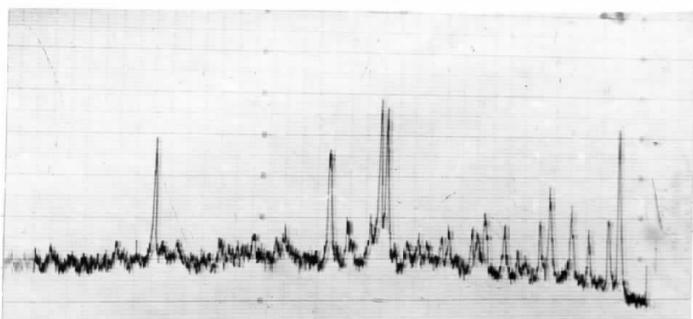
$\Delta(\frac{dH}{dx}) = 72,3198$  Ga/cm. Iz formule /12/ se tako dobija:

$$\Delta \chi = 0,030 \cdot 10^{-6}$$

te se konačni rezultat može pisati u obliku:

$$\underline{\chi = -(1,279 \pm 0,030) \cdot 10^{-6}}$$

Pre nego što izložimo rezultate merenja za tri kompleksa čiji je centralni jon  $\text{Fe}(\text{III})$ , prikazaćemo fotografije rezulta dobijenih snimanjem sva tri praha metodom rentgenske difrakcije, bez ikakvog posebnog zadržavanja i tumačenja ovih rezultata. Za nas je bitno da su sva tri praha kristali, što svedoče pikovi na fotografijama:



Pošto smo na primeru bizmuta izveli ceo postupak po kome se dolazi do rezultata, za ispitivanja tri kompleksa daćemo samo tabele i izmerene vrednosti, kao i naznačene rezultate. Na graficima će biti naznačene vrednosti koje se zamenjuju u već poznate formule od /1/ do /18/ i pomoću kojih su navedeni rezultati izračunati.

[Fe(Br-HL)(Br-L)]

Guieva metoda (donji deo uzorka je na mestu gde je polje maksimalno).

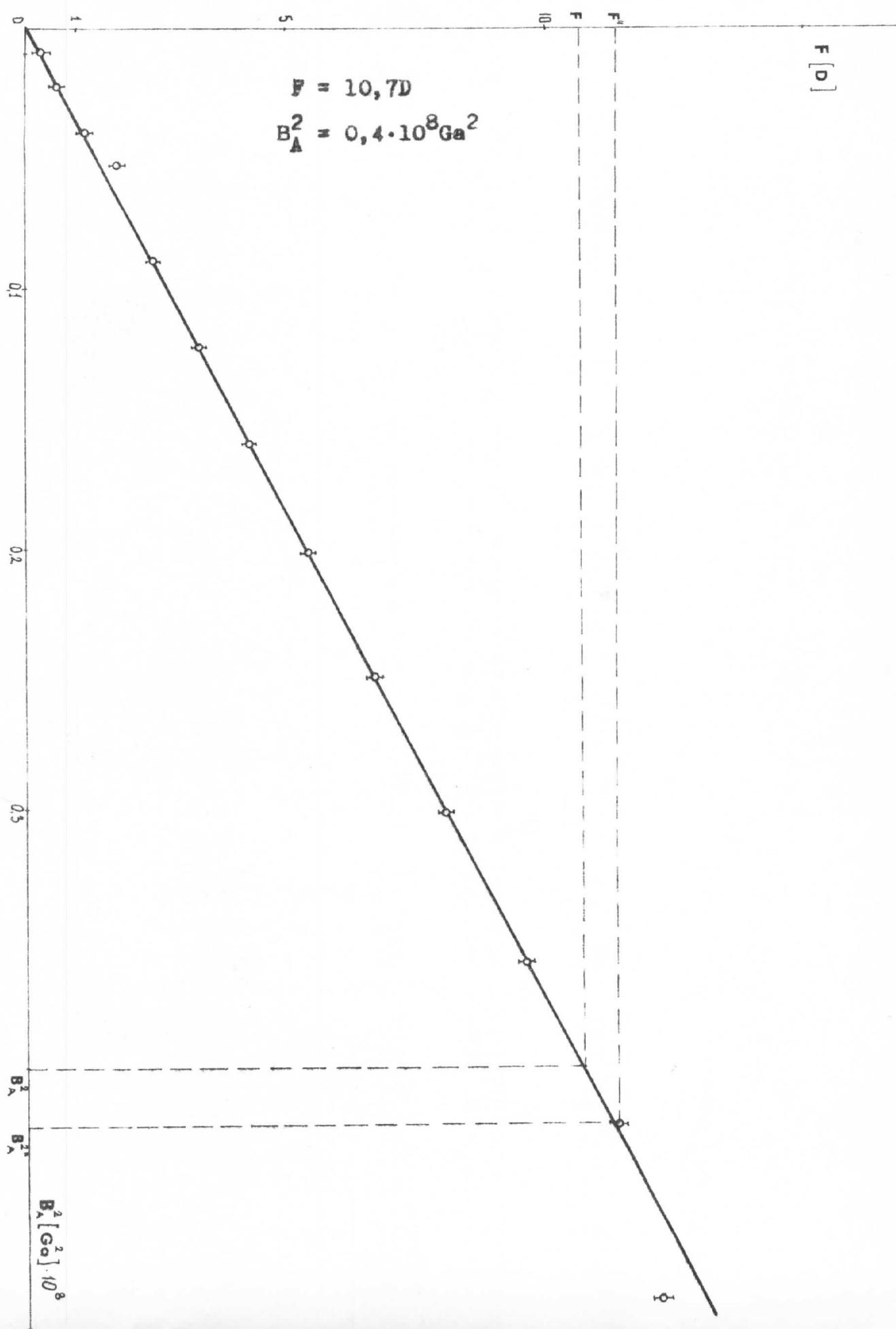
Tabela br.5

REDNI BR. NO.	$m_{ST}[g]$	$F_{sr}[P] \cdot 10^4$	$m_1[g]$	$F_1[P] \cdot 10^{-3}$	$F[P] \cdot 10^3$	$F[D]$	$B_1[G_0] \cdot 10^4$	$B_2[G_0] \cdot 10^4$
1	12,327180	0	12,482430	0	0	0	0	0
2	12,327190	-0,1	12,482455	0,015	0,005	0,0049	0,05	0,0025
3	12,327050	1,3	12,482585	0,155	0,285	0,279585	0,10	0,0100
4	12,327050	1,3	12,482950	0,520	0,65	0,63765	0,15	0,0225
5	12,326955	2,25	12,483390	0,960	1,185	1,162485	0,20	0,0400
6	12,326810	3,7	12,483900	1,470	1,84	1,805040	0,25	0,0625
7	12,326760	4,2	12,484550	2,120	2,54	2,491740	0,30	0,0900
8	12,326645	5,35	12,485325	2,895	3,43	3,364830	0,35	0,1225
9	12,326545	6,35	12,486170	3,740	4,375	4,291875	0,40	0,1600
10	12,326445	7,35	12,487225	4,795	5,53	5,424930	0,45	0,2025
11	12,326250	9,30	12,488290	5,860	6,79	6,66099	0,50	0,2500
12	12,326090	10,90	12,488185	7,155	8,245	8,088345	0,55	0,3025
13	12,325935	12,45	12,491000	8,570	9,815	9,628515	0,60	0,3600
14	12,325765	14,15	12,492645	10,215	11,63	11,40903	0,65	0,4225
15	12,325725	14,55	12,494605	12,175	13,63	13,37103	0,70	0,4900

Izmerena je gustina  $\rho = 0,4804 \text{ g/cm}^3$  (za obe Guieve metode).

Na poznati način dobijamo da je:

$$\chi = (22,7 \pm 1,63) \cdot 10^{-6}$$



Guieva metoda za  $[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]$  (metod dvojne ampule)

Tabela br. 6

REDNI BRZI	$m [g]$	$F(p) \cdot 10^{-3}$	$F(D)$	$B_A [G_a] \cdot 10^4$	$B_a^2 [G_a^2] \cdot 10^4$
1	12,476980	0	0	0	0
2	12,476930	0,05	0,04905	0,05	0,0025
3	12,476680	0,3	0,2943	0,10	0,00100
4	12,476350	6,3	0,61803	0,15	0,0225
5	12,475810	1,17	1,14777	0,20	0,0400
6	12,475250	1,73	1,69713	0,25	0,0625
7	12,474380	2,60	2,5506	0,30	0,0900
8	12,473350	3,48	3,41388	0,35	0,1225
9	12,472455	4,525	4,439025	0,40	0,1600
10	12,471295	5,685	5,57698	0,45	0,2025
11	12,469995	6,985	6,85228	0,50	0,2500
12	12,468480	8,50	8,33850	0,55	0,3025
13	12,466750	10,23	10,03563	0,60	0,3600
14	12,465150	11,83	11,60523	0,65	0,4225
15	12,463115	13,865	13,601565	0,70	0,4900
16	12,461120	15,86	15,55866	0,75	0,5625

Na poznati način dobija se:

$$\chi = (23,3 \pm 1,63) \cdot 10^{-6}$$

Faradejeva metoda za  $[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]$

U delu 3.1.b. objašnjeno je šta znače veličine  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $m_4$ ,  $x_0$  i  $x_1$ , tako da će ovde biti izneti samo rezultati:

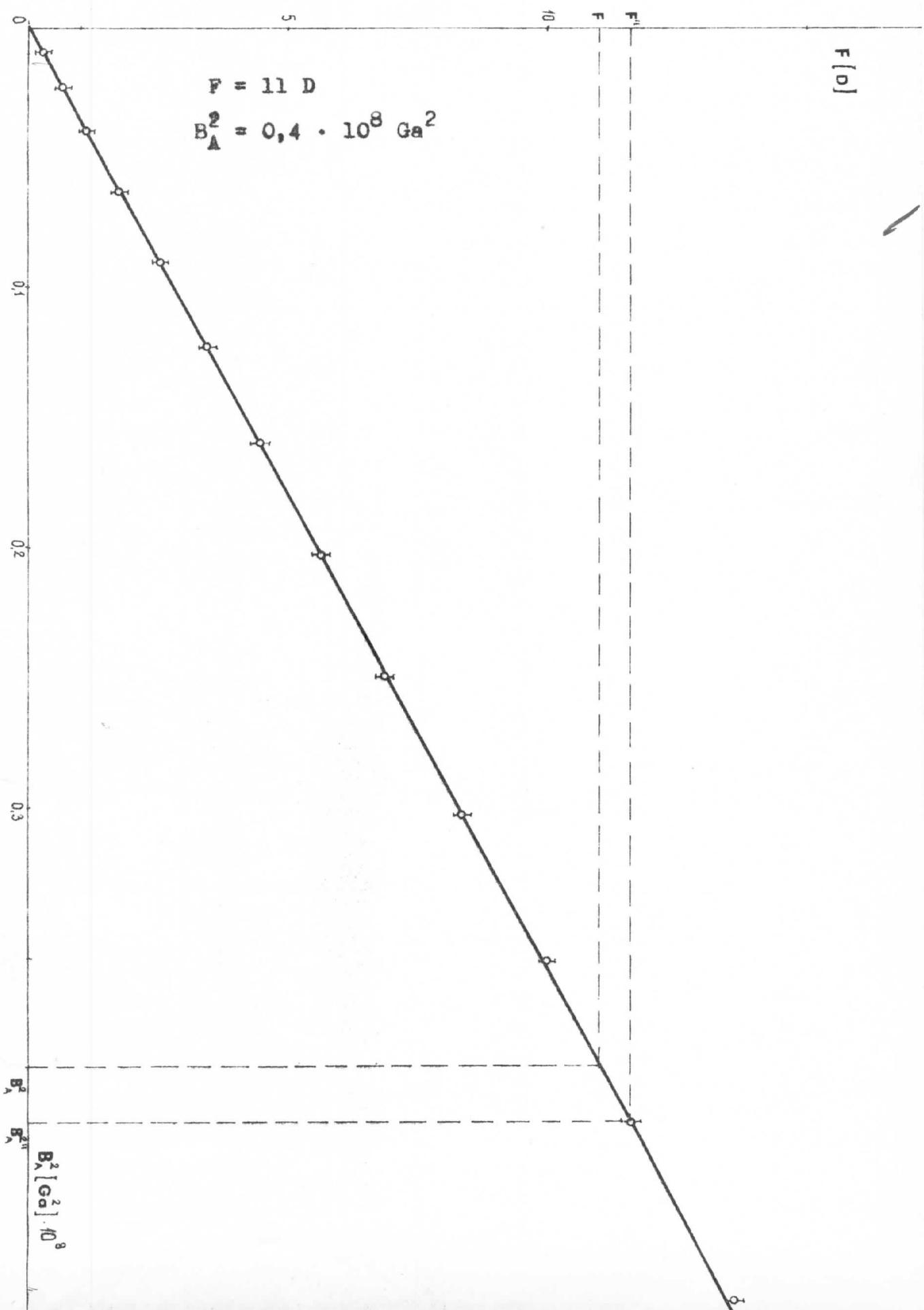
$$m_1=9,936295g, m_2=9,936240g, m_3=9,938815g, m_4=9,939285g$$

$$x_0=59,060\text{cm} \text{ i } x_1=60,075\text{cm}$$

Iz ovih podataka, kao i iz podataka sa grafika IV dobija se:

$$\chi = (23,44 \pm 0,88) \cdot 10^{-6}$$

Grafik VI



[Fe(Br-HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>

Guieva metoda za [Fe(Br-HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> (donji deo uzorka je na mestu gde je polje maksimalno)

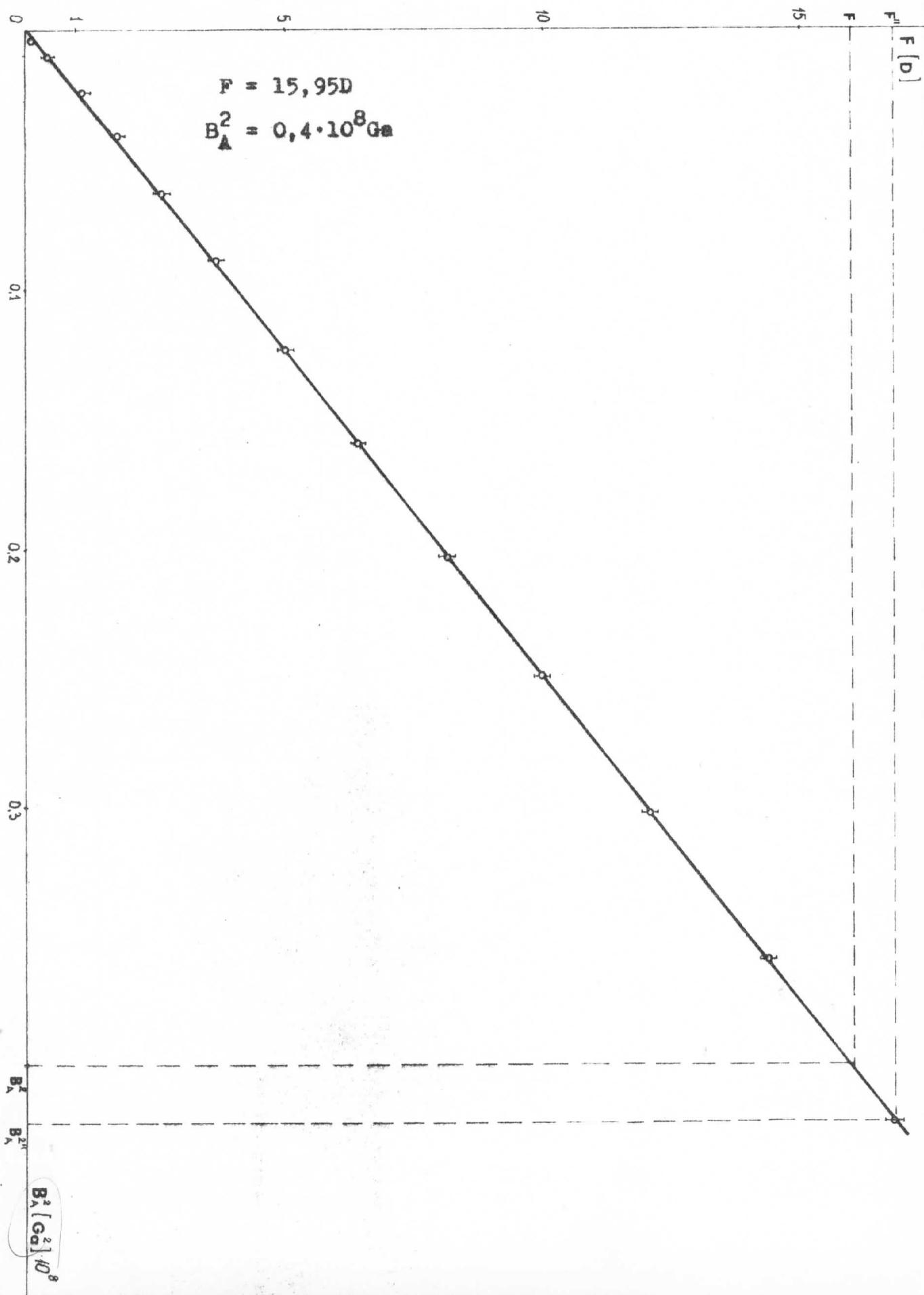
Tabela br.7

	m <sub>ST</sub> [g]	F <sub>sr</sub> [p] · 10 <sup>-4</sup>	m <sub>2</sub> [g]	F <sub>2</sub> [p] · 10 <sup>-3</sup>	F [p] · 10 <sup>-3</sup>	F [D]	B <sub>A</sub> [Ga] · 10 <sup>4</sup>	B <sub>A</sub> <sup>2</sup> [Ga] <sup>2</sup> · 10 <sup>8</sup>
1	12,317200	0	12,609050	0	0	0	0	0
2	12,317200	0	12,609150	0,1	0,1	0,098	0,05	0,0025
3	12,317200	0	12,609465	0,415	0,415	0,407	0,10	0,0100
4	12,317000	2	12,610000	0,95	1,15	1,128	0,15	0,0225
5	12,317000	2	12,610650	1,6	1,8	1,766	0,20	0,0400
6	12,316990	2,1	12,611530	2,48	2,69	2,639	0,25	0,0625
7	12,316875	3,25	12,612460	3,41	3,735	3,664	0,30	0,0900
8	12,316690	5,1	12,613660	4,61	5,12	5,023	0,35	0,1225
9	12,316620	5,8	12,615000	5,95	6,53	6,406	0,40	0,1600
10	12,316395	8,05	12,616555	7,505	8,31	8,152	0,45	0,2025
11	12,316250	9,5	12,618275	9,225	10,175	9,982	0,50	0,2500
12	12,316100	11	12,620295	11,245	12,345	12,110	0,55	0,3025
13	12,315970	12,3	12,622450	13,40	14,63	14,352	0,60	0,3600
14	12,315665	15,35	12,624710	15,66	17,195	16,868	0,65	0,4225

Izmerena je gustina:  $\rho=0,8367 \text{ g/cm}^3$  (za obe Guiove metode)

Na poznati način dobijamo:

$$\chi = (19,42 \pm 0,93) \cdot 10^{-6}$$



Guieva metoda za  $[\text{Fe}(\text{Br}-\text{HL})_2]\text{NO}_3$  (metod dvojne ampule)

Tabela br.8

REDNI BROJ	$m[\text{g}]$	$F[\text{P}] \cdot 10^3$	$F[\text{D}]$	$B_A[\text{G}a] \cdot 10^4$	$B_A^2[\text{G}a^2] \cdot 10^3$
1	12,613360	0	0	0	0
2	12,613160	0,2	0,196	0,05	0,0025
3	12,612750	0,61	0,598	0,10	0,0100
4	12,612170	1,19	1,167	0,15	0,0225
5	12,611350	2,01	1,972	0,20	0,0400
6	12,610390	2,97	2,914	0,25	0,0625
7	12,609180	4,18	4,100	0,30	0,0900
8	12,607670	5,69	5,582	0,35	0,1225
9	12,606000	7,36	7,220	0,40	0,1600
10	12,604135	9,225	9,050	0,45	0,2025
11	12,601850	11,51	11,291	0,50	0,2500
12	12,599380	13,97	13,704	0,55	0,3025
13	12,596740	16,62	16,304	0,60	0,3600
14	12,593940	19,42	19,051	0,65	0,4225
15	12,590850	22,51	22,082	0,70	0,4900
16	12,587465	25,895	25,403	0,75	0,5625

$$\chi = (21,91 \pm 1,12) \cdot 10^{-6}$$

Faradejeva metoda za  $[\text{Fe}(\text{Br}-\text{HL})_2]\text{NO}_3$

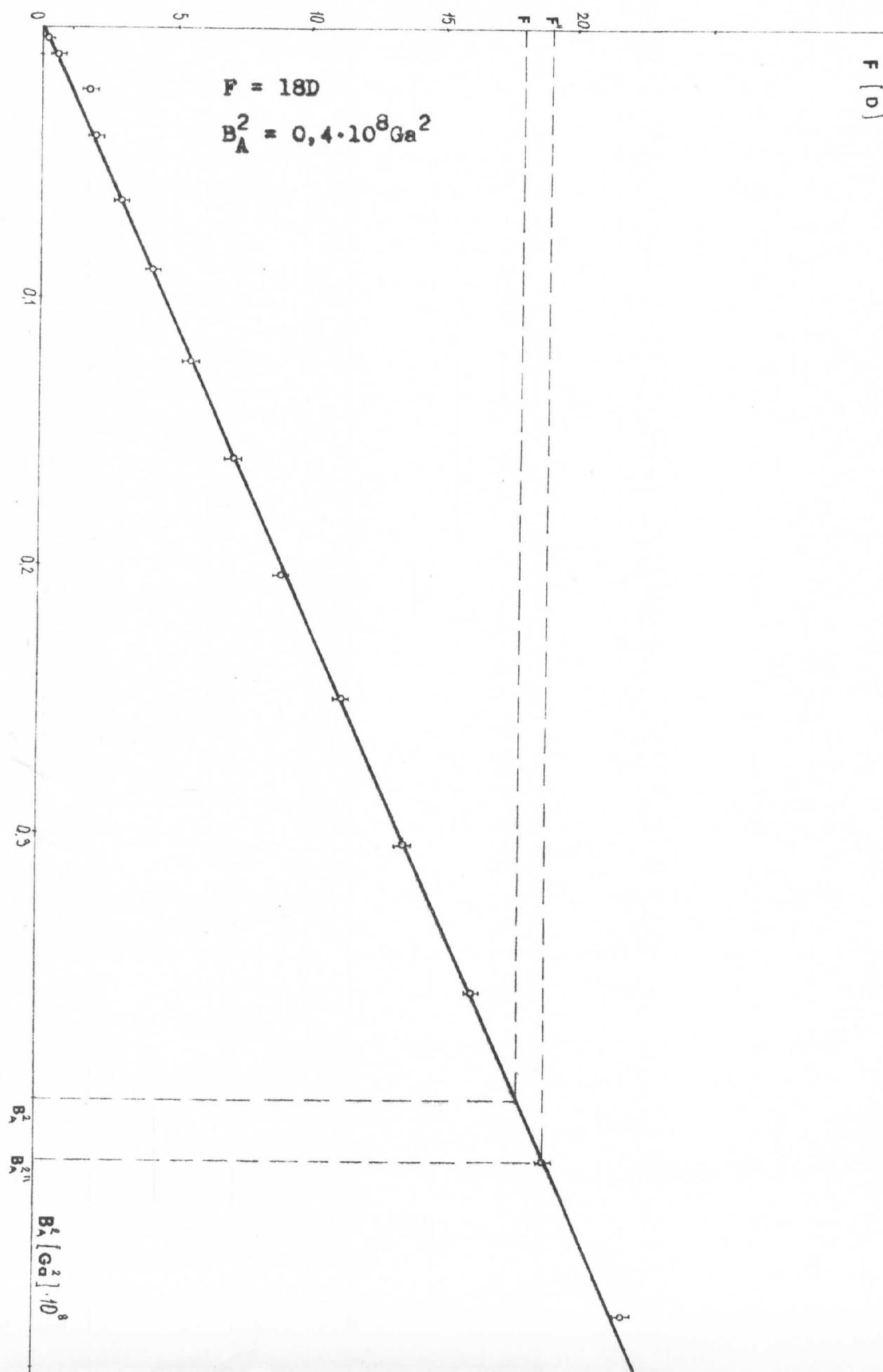
Izmerene su vrednosti:  $m_1=9,928940\text{g}$ ,  $m_2=9,928910\text{g}$ ,  $m_3=9,939140\text{g}$ ,

$m_4=9,940990\text{g}$

$x_0=59,300\text{cm}$ ,  $x_1=60,315\text{cm}$ , pa se dobija da

je:

$$\chi = (20,74 \pm 0,75) \cdot 10^{-6}$$



[Fe(HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>•1,5H<sub>2</sub>O

Guieva metoda za [Fe(HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>•1,5H<sub>2</sub>O, kada je donji deo uzorka na mestu gde je magnetno polje maksimalno, nije mogla biti primenjena, pošto se epruveta sa uzorkom pod uticajem magnetnog polja "lepila" za polove magneta

Guieva metoda za [Fe(HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>•1,5H<sub>2</sub>O (metoda dvojne ampule)

Tabela br.9

REDNI BROJ	m[g]	F[p]10 <sup>-3</sup>	F[D]	B <sub>A</sub> [Ga]10 <sup>4</sup>	B <sub>A</sub> <sup>2</sup> [Ga] <sup>2</sup> 10 <sup>8</sup>
1	12,539000	0	0	0	0
2	12,538780	0,220	0,216	0,05	0,0025
3	12,538565	0,435	0,427	0,10	0,0100
4	12,538000	1,0	0,981	0,15	0,0225
5	12,537170	1,83	1,795	0,20	0,0400
6	12,536155	2,845	2,791	0,25	0,0625
7	12,535125	3,875	3,801	0,30	0,0900
8	12,533590	5,41	5,307	0,35	0,1225
9	12,531960	7,04	6,906	0,40	0,1600
10	12,530000	9,00	8,829	0,45	0,2025
11	12,528010	10,99	10,781	0,50	0,2500
12	12,525650	13,35	13,096	0,55	0,3025
13	12,523140	15,86	15,559	0,60	0,3600
14	12,520300	18,7	18,345	0,65	0,4225
15	12,517410	21,59	21,180	0,70	0,4900
16	12,513980	25,02	24,545	0,75	0,5625

Izmerena je gustina:  $\rho=0,5766\text{g/cm}^3$ , a dobija se da je susceptibilnost:

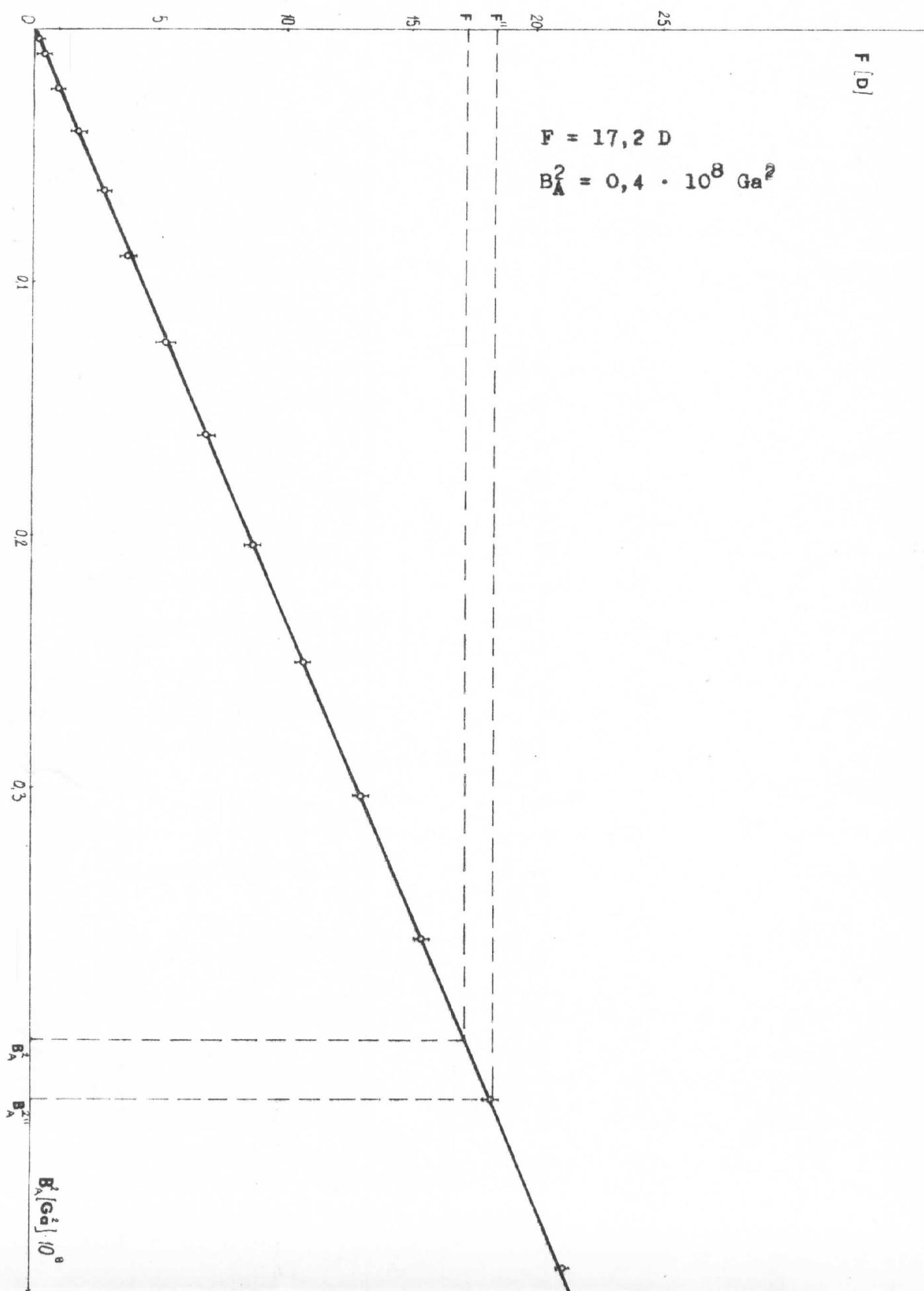
$$\underline{\chi=(30,38\pm 1,56)\cdot 10^{-6}}$$

Faradejeva metoda za [Fe(HL)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>•1,5H<sub>2</sub>O

Izmerene su sledeće vrednosti:  $m_1=9,927390\text{g}$ ,  $m_2=9,927330\text{g}$ ,

$m_3=9,929090\text{g}$ ,  $m_4=9,929495\text{g}$ ,  $x_0=58985\text{cm}$ ,  $x_1=60,000\text{cm}$ , pa se dobija da je:

$$\underline{\chi=(30,78\pm 1,20)\cdot 10^{-6}}$$



3.3. Obrada dobijenih rezultata: dijamagnetska korekcija i efektivni broj magnetona

Govoreći u delu 2.2.b. o prevodjenju magnetnog momenta na efektivan broj magnetona, videli smo da u izrazu za efektivni magnetni momenat ( $M_{ef}$ ) figuriše i molarni magnetni susceptibilitet ( $\chi_M$ ):

$$M_{ef} = 2,828 \sqrt{\chi_M \cdot T} \text{ Borovih magnetona} \quad /21$$

Pošto se molarni magnetni susceptibilitet može predstaviti (2) kao:

$$\chi_M = \chi \cdot M \quad /22$$

gde je M molekulska težina supstance, vidimo da će biti potrebno izračunati molekulske težine sva tri ispitivana uzorka.

Izračunaćemo prvo molekulsku težinu i molarni susceptibilitet za  $[Fe(Br-HL)(Br-L)]$

Ako sa A i M označimo atomsku i molekulsku težinu supstance koja je napisana u indeksu, tada se molekulska težina  $[Fe(Br-HL)(Br-L)]$  može pisati u obliku:

$$M_{[Fe(Br-HL)(Br-L)]} = A_{Fe} + 2A_{Br} + M_{HL} + M_L$$

Kako su atomske težine gvožđa i broma poznate:

$$A_{Fe} = 55,847 \text{ i } A_{Br} = 79,904$$

ostaje nam još da odredimo  $M_{HL}$  i  $M_L$

Iz formula za HL i L u delu 2.1.a. vidimo da se molekulske težine ovih S-metiltiosemikarbazona mogu izračunati preko sledećih izraza:

$$M_{HL} = 9A_C + 10A_H + A_S + 3A_N + A_O$$

$$M_L = 9A_C + 9A_H + A_S + 3A_N + A_O$$

Kako su atomske težine ugljenika, vodonika, sumpora, kiseonika i azota:

$$A_C = 12,011, A_H = 1,008, A_S = 32,064, A_O = 15,999, A_N = 14,007$$

izlazi da je:

$$M_{HL} = 208,263 \text{ i}$$

$$M_L = 207,255$$

(67)  
18

Konačno se dobija, uvrštavanjem potrebnih vrednosti, da je molekulska težina  $[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]$  jednaka:

$$M_{[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]} = 631,173$$

a iz (22) sledi da je za  $[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]$  molarni susceptibilitet

$$\chi_M = 14601,135 \cdot 10^{-6}$$

jer smo za  $\chi$  uzeli srednju vrednost ( $\chi = 23,13 \cdot 10^{-6}$ ) od tri izmerene ( $\chi = 22,7 \cdot 10^{-6}, \chi = 23,3 \cdot 10^{-6}, \chi = 23,4 \cdot 10^{-6}$ )

Ova vrednost za  $\chi_M$  neće ući u formulu (21) pri izračunavanju efektivnog magnetnog momenta, jer smo još u delu 2.2.a. rekli da je dijamagnetizam opšte svojstvo materije i da će kao takav uticati da se kod merenja susceptibiliteta paramagnetička, dobiju manje vrednosti od stvarnih. Stoga se mora izvršiti dijamagnetska korekcija, odnosno mora se videti koliki je dijamagnetski doprinos svakog atoma koji se nalazi u jedinjenju. Iz literature (13) su poznate vrednosti dijamagnetskog doprinosa za pojedine atome. Tako naprimjer za ugljenik on unosi:  $-6,00 \cdot 10^{-6}$ , odnosno za svih 18 atoma ugljenika koliko se nalazi u molekulu  $[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]$  iznosice  $18 \cdot (-6,00 \cdot 10^{-6}) = -108 \cdot 10^{-6}$

Da bi se mogla izvršiti dijamagnetska korekcija, daćemo njene vrednosti za atome koji ulaze u sastav naših ispitivanih uzoraka

H	$-2,93 \cdot 10^{-6}$
C	$-6,00 \cdot 10^{-6}$
N	$-4,61 \cdot 10^{-6}$
O	$-3,36 \cdot 10^{-6}$
Br	$-30,6 \cdot 10^{-6}$
S	$-15 \cdot 10^{-6}$

Wyze 7 bell  
Cebek afanue hve  
berurue ?

Sad možemo izračunati iz formule (21), tj. možemo izračunati paramagnetski prilog jona Fe(III) u ukupnom susceptibilitetu uzorka.

Iz formule  $[\text{Fe}(\text{Br-HL})(\text{Br-L})]$  vidi se da ovaj molekul sadrži 18 atoma ugljenika, 19 atoma vodonika, 2 atoma sumpora, 6 atoma azota, 2 atoma broma i 2 atoma kiseonika.

Prema tome, možemo pisati da je paramagnetski prilog jona Fe(III) u ukupnom susceptibilitetu uzorka dat sa:

$$\chi_M(\text{Fe(III)}) = 14601,135 \cdot 10^{-6} - (-18 \cdot 6 - 19 \cdot 2,93 - 2 \cdot 15 - 6 \cdot 4,61 - 2 \cdot 30,6 - 2 \cdot 3,36) \cdot 10^{-6} \text{ ili posle sredjivanja:}$$

$$\chi_M(\text{Fe(III)}) = 14893,745 \cdot 10^{-6}$$

Ovu vrednost bi trebalo korigovati i zbog uticaja veza medju atomima, ali te su vrednosti male, tako da se u računu mogu zanemariti. Neke od ovih vrednosti koje se mogu naći u literaturi (12, 13) navešćemo radi ilustracije:

$$C = C + 0,8 \cdot 10^{-6}$$

$$\begin{array}{ll} C = N-R & +1,6 \cdot 10^{-6} \\ \text{O} & -1,4 \cdot 10^{-6} \end{array} \quad (\text{R je radikal})$$

$$C = CH_2 + 4,5 \cdot 10^{-6}$$

Pošto su merenja vršena  $T=293^{\circ}\text{K}$ , iz (21) se konačno dobija

$$\underline{M_{ef}} = 5,91 \text{ Borovih magnetona}$$

Sada ćemo potpuno isti postupak primeniti i na drugi uzorak, tj. na  $[\text{Fe(Br-HL)}_2]\text{NO}_3$

Za molekulsku težinu se dobija da je

$$\underline{M}[\text{Fe(Br-HL)}_2]\text{NO}_3 = 694,184$$

U delu 3.2.b. dobili smo iz tri merenja tri vrednosti za  $\chi (19,42 \cdot 10^{-6}, 21,91 \cdot 10^{-6} \text{ i } 20,74 \cdot 10^{-6})$  pa ćemo njihovu srednju vrednost uzeti za u formuli (22). Pošto je tako dobijeno

$$\chi = 20,69 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{iz (22) sledi } \chi_M = 14362,666 \cdot 10^{-6}$$

Posle izvršene dijamagnetske korekcije (na isti način kao u prethodnom slučaju):

$$\chi_M(\text{Fe(III)}) = 14362,666 \cdot 10^{-6} - (-18 \cdot 6,00 - 20 \cdot 2,93 - 2 \cdot 15 - 7 \cdot 4,61 - 2 \cdot 30,6 - 3 \cdot 3,36) \cdot 10^{-6} \text{ dobija se}$$

$$\chi_M(\text{Fe(III)}) = 14662,816 \cdot 10^{-6}$$

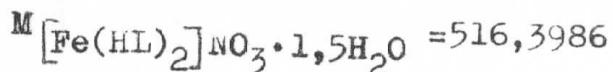
Ako se ova vrednost uvrsti (21) ( $T=293^{\circ}\text{K}$ ) dobija se:

$$\underline{M_{ef}} = 5,86 \text{ Borovih magnetona}$$

Preostao je još da se odredi efektivni magnetni moment centralnog jona Fe(III) u trećem uzorku, tj. u uzorku

$$[\text{Fe(HL)}_2]\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$$

Na isti način kao u prethodna dva slučaja dobijamo da je:



Ako  $\chi$  uzmemmo kao srednju vrednost dva merenja za uzorak  $[\text{Fe(HL)}_2\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}]$  prikazana u 3.2.b. ( $\chi = 30,38 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi = 30,78 \cdot 10^{-6}$ ) dobicemo:

$$\chi = 30,58 \cdot 10^{-6}$$

pa iz (22) sledi da je

$$\chi_M = 15791,45 \cdot 10^{-6}$$

Kad se izvrši dijamagnetska korekcija:

$$(\text{Fe(III)}) = 15791,45 \cdot 10^{-6} - (-18 \cdot 6,00 - 23 \cdot 2,93 - 2 \cdot 15 - 7 \cdot 4,61 - 6,5 \cdot 3,36) \cdot 10^{-6} \quad \text{odnosno}$$

$$\chi_M(\text{Fe(III)}) = 16050,95 \cdot 10^{-6}$$

Ako se ova vrednost uvrsti u (21) ( $T = 293^{\circ}\text{K}$ ) dobija se

$$M_{\text{ef}} = 6,13 \text{ Borovih magnetona}$$

### 3.4. Interpretacija dobijenih rezultata

U delu 2.2.b. napomenuto je da paramagnetizam jona prelaznih metala, u koje spada i gvoždje, potiče uglavnom samo od elektronskog spina nesparenih elektrona. U tablici (u istom delu) mogu se naći vrednosti za spinski magnetni moment koji odgovara slučaju kad centralni jon ima jedan, dva, tri, četiri, pet, šest ili sedam nesparenih elektrona. Odatle se vidi da spinski magnetni momenat  $M_S = 5,92$  odgovara jonu koji ima pet nesprenih elektrona.

Mereći magnetne susceptibilitete i računajući efektivne magnetne momente centralnog jona gvoždja u sva tri kompleksa, videli smo da se dobijene vrednosti za efektivni magnetni moment dobro slažu sa čistospinskom vrednošću  $M_S = 5,92$ . Ovo nas navodi na zaključak da gvoždje u ovim kompleksima ima konfiguraciju elektrona  $3d^5$ , odnosno da je trovalentno (6).

Pogledamo li način na koji su ispitivani kompleksi sintetizovani (deo 2.1.d.), videćemo da je gvoždje u kompleksu zadržalo oksidacioni broj 3, koji je imalo i u jedinjenjima od kojih je sintetizovano ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ). Dakle, u sva tri kompleksa gvoždje se nalazi u oksidacionom stanju  $\text{Fe(III)}$ .

Poznato je (1, 2, 6) da je za oksidaciono stanje  $\text{Fe(III)}$  karakteristično oktaedarsko okruženje ( $K_B=6$ ). Ranije je rečeno da se S-metiltiosemikarbazon salicilaldehida u kompleksima sa jonima prelaznih metala ponaša kao tridentantni ligand i s obzirom da na jedan ion  $\text{Fe(III)}$  dolaze dva ostatka ovog liganda, može se zaključiti da izolovani kompleksi imaju oktaedarsku strukturu.

Uzimajući u obzir da se kod sva tri kompleksa vrednosti za efektivni magnetni moment kreću oko 5,92 borovih magnetona, dolazimo do zaključka da su ovi kompleksi visokospinski, odnosno da ligandi spadaju u grupu slabijih liganda (liganada slabog ligandnog polja).

#### IV ZAKLJUČCI SA ANALIZOM NEDOSTATAKA PRIMENJENIH METODA I SUGESTIJAMA ZA PRECIZNIJA MERENJA

Još u uvodu je rečeno da postoji veliki broj različitih metoda za određivanje kristalne strukture materijala. Jedna od tih metoda je i merenje magnetnog susceptibiliteta, ali nikako se ne može, samo na osnovu nje, tvrditi da kristal ima određenu strukturu.

Dobijeni rezultati u ovom radu mogu koristiti kao dopunski podaci u detaljnijim i širim merenjima i tek zajedno sa tako dobijenim podacima mogu dati čvrste i precizne zaključke o koordinaciji, odnosno o strukturi kompleksa.

Do zaključka da ispitivani kompleksi imaju oktaedarsku koordinaciju, došli smo merenjem magnetnog susceptibiliteta, ali i u velikoj meri oslanjajući se na literaturu iz ove oblasti (1, 2, 6, 7, 8), što je samo dokaz da su ova merenja, sama za sebe, nedovoljna da bi se sa sigurnošću mogla odrediti struktura.

Mada se dobijeni rezultati za sva tri kompleksa slažu sa očekivanim i poznatim (1) rezultatima, uvek treba imati na umu da se opisana merenja mogu uraditi mnogo tačnije i sa manjom greškom, ali tada i aparatura i metod rada moraju biti poboljšani.

Merenja bi bila mnogo pouzdanija da je umesto korištenog elektromagneta korišten dobar permanentni magnet. Na taj način bi se izbegle promene u jačini magnetnog polja na koje se nije moglo uticati, a koje su bile prouzrokovane različitim uzrocima (nestabilisani napon električne struje, zagrevanje elektromagneta i opadanje jačine magnetnog polja i mnogi drugi uslovi).

Pošto uzorak u magnetnom polju nije bio izolovan od okoline, to je najmanje strujanje vazduha u njegovoj blizini prouzrokovalo ljuštanje uzorka, te se on više nije nalazio u željenom delu magnetnog polja, niti je skala na analitičkoj vagi mirovala, što opet unosi grešku u merenja.

Polni nastavci magneta nisu omogućavali da gradijent magnetnog polja  $\frac{dH}{dx}$  ima konstantnu vrednost duž većeg opsega x, jer im ni oblik nije bio onakav kakav je opisan u 3.1.a. Visina kapsule sa malim uzorkom (Faradejeva metoda) je merena u trenutku kada je polje medju polovima jednako nuli, ali s obzirom da pri uključenju magnetnog polja ono uvlači uzorak u polje, ni visina neće biti ista. Stoga bi bilo pogodnije koristiti nultu metodu

merenja, odnosno uzorak vratiti na izmerenu visinu i onda meriti silu koja deluje na njega. Konstrukcija korištene aparature ovo nije omogućavala, te su i stoga merenja za isti uzorak davała rezultate koji se medjusobno ne slažu u potpunosti.

Rezultati dobijeni Guievom metodom, pri ponovljenim merenjima, bolje su se slagali medjusobno, ali je ovde pravljena greška pri merenju gustine uzorka, odnosno njegove mase i zavremene epruvete (način merenja je opisan u 3.l.b.).

Ipak i na osnovu ovakvih merenja, uzimajući u obzir sve o čemu je napred govorenog, može se doći do zadovoljavajućih zaključaka u vezi koordinacije centralnog jona Fe(III).



## LITERATURA

1. V.Leovac: Sinteza i ispitivanje koordinacionih jedinjenja 3d elemenata sa S-metiltiosemikarbazidom i S-metiltiosemikarbazonima, Univerzitet u Novom Sadu 1978.
2. D.Grdenić: Molekule i kristali, "Školska knjiga", Zagreb, 1973.
3. Č.Kitel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, 1970.
4. J.G.Dorfman: Magnitnije svojstva i strojenie veščestva, Gosudarstvenoe izdatelstvo tehniko-teoretičeskoj literaturi, Moskva, 1955.
5. R.Bozort: Feromagnetizm, Izdatelstvo inostranoj literaturi, Moskva, 1956.
6. A.S.Marfunin: Vvedenije v fiziku mineralov, Izdatelstvo "Nedra", Moskva, 1974.
7. G.I.Malinovskij: Kristalohimija neorganičeskikh soedinenij, Izdatelstvo "Štinica", Kišinjev, 1976.
8. A.B.Neiding: Magnetohimija kompleksnih soedinenij perehodnih metalov, Moskva, 1970.
9. Fizičeskij enciklopedičeskij slovar
10. B.Ribar,D.Petrović: Praktikum eksperimentalnih vežbi iz elektriciteta, Novi Sad, 1975.
11. S.E.Friš,A.V.Timorjeva: Kurs opšte fizike, knjiga II, Zavod za izdavanje udžbenika Socijalističke Republike Srbije, Beograd
12. G.Foëx: Constantes selectionnées diamagnetisme et paramagnétisme, Paris, 1957.
13. P.W.Selwood: Magnetochemistry, Interscience publishers, INC., NEW YORK, 1956.