

PRIRODNO MATEMATIČKI FAKULTET - NOVI SAD

RENTGENSKA ANALIZA TERMIČKE DEKOMPOZICIJE

KRISTALA VIVIJANITA $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

- Diplomski rad -

Kandidat:

Preradović Radivoj

Radjeno u: Zavodu za fiziku i matematiku.

Novi Sad - 1973.

S A D R Ž A J

1. Uvod	1
2. Termička oštećenja na kristalu	2
3. Termička merenja	6
4. DTG merenja	10
5. Difrakcionalna merenja	13
6. Tehnika fotometriranja	20
7. Ispitivani uzorak	23
8. Rezultati merenja	24
9. Rezultati difrakcionih merenja	27
10. Zaključak	41
11. Literatura	42

Итоги заседания коллегии 9. III. 1973 г.
для консультации

- 1) Dr. Стоддарк Курбев (мемор)
- 2) Dr. Насар Ахраников (израсход.)
- 3) Григорьев Михаил (расп.)

Коллегия рекомендует оставить рабочую
группу 8 (оцак.)

4 б. Ссыг 9. III. 73.

Меллыгашев.

U V O D

Kristali po svojoj gradji i uredjenju predstavljaju tvorevinu savršenog poretka i oblika postojanja udruženih atoma i molekula. Nada se reč "kristal" u početku odnosila samo na kvarc, danas taj pojam ima šire značenje i podrazumeva sva ona čvrsta tela čiji sastavni elementi zauzimaju pravilan raspored i međusobni odnos u prostoru. Svaki od atoma koji se u nekom kristalu nalazi ima određeno mesto i određen odnos sa drugim atomima. Ti odnosi proizilaze iz osnovnih zakona hemije i nazivamo ih stehiometrijskim odnosima. U kristalu kao makroskopskoj veličini koja je sastavljena od ogromnog broja atoma često nastaju odstupanja od ovih stehiometrijskih odnosa. Ni jedan realan kristal na temperaturi iznad apsolutne nule nije savršeno uređen. U njegovoј unutrašnjosti pojaviće se odstupanja od idealnog stanja periodične uredjenosti, javiće se nestehiometrijski odnosi. Ovakva su područja uvek interesantna za ispitivanje, jer ukazuju na mogućnost izmene posmatranih osobina kristala, i pokazuju kakvi se sve procesi mogu dogadjati kada su molekuli udruženi u kristal, a koji bi bili fizički i hemijski nemogući na pojedinačnim molekulima.

Jedan od načina stvaranja nestehiometrijskih odnosa u kristalima je njihova termička dekompozicija. Zagrevanjem kristala povećava se intenzitet oscilovanja atoma, jona ili molekula (motivi kristalne rešetke) oko svojih ravnotežnih položaja, na račun uložene toplotne energije. Intenzitet oscilovanja može da se poveća do te mere da prevaziđe vezivnu energiju. Tada atomi, joni ili pak čitavi molekuli napuštaju svoja mesta, svoj ravnotežni položaj u čvoru kristalne rešetke. U takvim slučajevima kristalna rešetka se oštećuje, kristalna struktura se narušava. Cilj ovoga rada je bio da se na jedinjenju (vivijanita ($\text{Fe}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) odredi temperaturni dijapazon unutar kojeg

se kristal nalazi u nestehiometrijskom stanju, i kada dolazi do prekristalizacije, tj. nastajanja nekog novog (energetski različitog) stehiometrijskog odnosa. Ovo je radjeno u cilju da se precizno odrede područja za dalja ispitivanja. Način rada sadrži u osnovi dve metode:

- a) Termička obrada uzorka
- b) Rentgenografsko praćenje promena u kristalografskoj strukturi.

TERMIČKA OŠTECENJA NA KRISTALU

Kristalno telo možemo najprostije zamisliti kao skup malih kuglica koje su pravilno rasporedjene na čvorovima kristalne rešetke. Međusobno su povezane spiralnim oprugama koje predstavljaju elastične sile koje deluju između njih. Polazeci od takvog uprošćenog modela možemo izvesti sledeći zaključak: Elementi gradje kristala atomi, joni, molekuli, tako se rasporedjuju u prostoru da zauzimaju ravnotežni položaj u odnosu na susedne, a to je upravo čvor kristalne rešetke. To važi i za ostala čvrsta tela samo za razliku od kristala, kod kojih su ti ravnotežni položaji (čvorovi rešetke) pravilno rasporedjeni, kod amorfnih tela raspored je nepravilan. Međutim, raspored atoma, jona i molekula nije statički. Oni ne miruju u svojim ravnotežnim položajima, nego vrše oscilovanje oko njih. Te oscilacije se dešavaju u prostoru, što uslovljava da atomi poseduju tri stepena slobode. Te oscilacije oko ravnotežnog položaja nisu stalnog intenziteta nego su funkcija temperature. Ovo je razumljivo, jer znamo da postoji srazmernost između kinetičke energije čestica i njihove temperature. Dakle, amplitude oscilovanja se povećavaju sa porastom temperature (čestice stiču sve veću i veću kinetičku energiju). Tako, sa porastom temperature, u jednom trenutku energija oscilovanja (kinetička energija) premašuje energiju veze i u tom trenutku čestice (atomi, joni, molekuli) napuštaju svoj ravnotežni položaj (čvorovi rešetke) i uredjenost kristala se narušava. Naravno, čitav ovaj proces

narušavanja uredjenosti kristala nije ni približno tako prost. Atomi, pre svega, nisu kuglice, zatim nismo uzeli u razmatranje što se dešava sa elektronskim emotačem itd. Njim se ipak koristimo radi slikovitijeg prikazivanja i boljeg razumevanja procesa što je na ovom nivou i dovoljno. Polazeći od ovog prostog modela možemo lako naslutiti da zagrevanjem nekog kristala, tj. povišenjem njegove temperature doći će do njegovog termičkog oštećenja. Ta oštećenja se mogu ispoljiti u nekoliko vidova, ali nas će interesovati samo jedan vid: nastajanje vakancija ili šupljina. Šupljina nastaje ako neki atom ili molekul, uz utrošak odredjene energije (u ovom slučaju toplotne) odstranimo sa njegovog mesta u kristalnoj rešetki na površinu ili van kristala. Ova pojava se naziva i "defekt po Schottky -ju". Drugi tip vakantnog defekta je "defekt po Frenkelu" kod koga je jedan atom premešten sa svog položaja u intersticijski položaj - položaj koji normalno nije zauzet nekim drugim atomom (Slika 1).

Uredjenost i struktura nekog kristala može se prikazati kao funkcija termodinamičke ravnoteže, koja je odredjena minimumom slobodne energije F prikazane relacijom:

$$F = E - TS \quad (1)$$

gde je E energija sistema T - temperatura a S entropija sistema. Iz ovoga sledi da u toplotnoj ravnoteži kristala uvek postoji određen broj vakancija - pošto je entropija povećana porastom neuredjenosti u strukturi. Isto tako za povećanjem temperature kristala neuredjenost se povećava, jer entropija raste, a smanjuje se slobodna energija i stabilnost sistema. Na ovaj način sa čisto termodinamičkog stanovišta možemo objasniti proces termičkog oštećenja na kristalu.

Pošto su veze u kristalu izmedju atoma i molekula energetski strogo definisane, to povećanje neuredjenosti usled povišenja temperature može dovesti do dva krajnja rezultata:

a) Ukoliko su sve veze istog tipa, ostvaruje se prost fazni prelaz prve vrste u obliku prelaska kristala u tečno ili

gasovito stanje, tj. kristal se topi ili sublimiše.

b) ukoliko veze u kristalu nisu izoenergetske, može doći do složenijih faznih prelaza koji će samo parcijalno zahvatiti elemente gradje kristala, te u tom slučaju čvrsta faza (kristal) i tečna ili gasovita faza nisu hemijski identične. U takvim slučajevima kažemo da dolazi do hemijskog razlaganja, odnosno do termičke dekompozicije.

Prelaz: kristalno - amorfno stanje

Pošto i vivijanit ($\text{Fe}_3 (\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) spada u heteroatomne kristale kod njega će, kao i kod drugih heteroatomnih kristala, usled zagrevanja nastupiti proces parcijalne termičke dekompozicije. Tom prilikom kristalni parametri se bitno ne oštećuju. Do parcijalne dekompozicije dolazi zbog toga što je kod takvih kristala energija veze pojedinih atoma različita. Zbog toga će iz kristala najpre biti odstranjeni lakše vezani atomi a potom oni kod kojih je energija veze veća. Čitav ovaj proces termičke dekompozicije može se predstaviti jednačinom:



gde je S_1 početno kristalno stanje, S^* kristalno stanje koje nastaje kada se jedan deo atoma u S_1 dovede u aktivirano stanje utroškom topotne energije, S_2 je kristalno stanje koje nastaje iz S_1 kada deo aktiviranih atoma napusti kristal u obliku gasa G ; q_1 i q_2 su topote potrebne za ove procese. Reakcija

$\text{S}_1 \rightarrow \text{S}^*$ predstavlja proces stvaranja neuredjenosti u kristalu, te se ona može kontrolisati rentgenografski. Prelaz $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2$ predstavlja hemijsku reakciju i pošto je ona skopčana sa promenom mase (deo mase koja se ispari u obliku gasa) ovaj deo reakcije može se kontrolisati gravimetrijski.

Prelaz $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}^*$ može da bude i povratan, ako snizimo nazad temperaturu. Realno on uvek teče pri povišenju temperature u naznačenom smeru, te i pri sniženju temperature jedan deo atoma

ostaje u stanju S^* zamrznut. Prelaz $S^* \rightarrow S_2 + G^\uparrow$ je po svojoj prirodi nepovratan. Oba ova procesa se hladjenjem mogu konzervirati što je veoma pogodna okolnost koja omogućuje da se difrakcionim merenjem ispitaju takva stanja.

Uslovi nastajanja nestehiometrijskih stanja

Ako imamo jedan heteroatomni stehiometrijski kristal čije je početno stanje S_1 određeno formulom.

$$A_{n_1}, B_{n_2}, C_{n_3} \quad (3)$$

gde su A, B, C komponente, a n_1 i n_3 i n_2 celi brojevi koji određuju stehiometrijski odnos. Zagrevanjem takvog kristala ostvaruje se prelaz iz stanja S_1 u stanje S_2 . Ovo stanje u bilo kom momentu pre kraja reakcije možemo prikazati formulom

$$A_{(n_1-x)}, B_{(n_2-y)}, C_{(n_3-z)} \quad (4)$$

gde su x, y, z bilo koje vrednosti od 0 do n_1 , n_2 i n_3 . Za određene vrednosti x, y i z jedinjenje S_2 još može zadržati sve odlike prethodnog jedinjenja S_1 . U zavisnosti od rasporeda i vrste atoma, jačine veza i brzine reakcije u kojima se stvaraju vakancije x, y, z, može se dogoditi da nastanu uslovi za fazni skok (proces rekristalizacije) kojim bi se postojeće vakancije eliminisale. Novo jedinjenje bi mogli prikazati jednačinom:

$$A_{n'_1}, B_{n'_2}, C_{n'_3}, \quad (5)$$

U nekim slučajevima može se dogoditi da procesi stvaranja šupljina budu energetski dosta različiti i brzine reakcija kojima se stvaraju dovoljno različite, pa da u jednom širokom temperaturnom intervalu, za zнатне iznose x, y, z ne bude ostvarena mogućnost kombinacije prelaza $(n_1, n_2, n_3) \rightarrow (n'_1, n'_2, n'_3) \dots$

Taj kristal nije više stehiometrijski u klasičnom smislu, jer je u njemu putem termičke dekompozicije stvoren velik broj šupljina. Narušava se ranije strogo definisano energetsko stanje kristala. Usled toga od prvobitnih atoma jedan deo i dalje ostaje u svojim ranijim položajima (čvorovi kristalne rešetke) dok ostali atomi ne rasporedjuju se više periodično nego je to više haotična raspodela. U stvari sve atome predjašnjeg nezagrevanog kristala ($A_{n_1} B_{n_2} C_{n_3}$) možemo podeliti u dve grupe. Prva grupa atoma usled zagrevanja neće steći dovoljno energije da napusti ravnotežni položaj i oni će ostati nosioci prvobitne kristalne strukture. Drugi deo atoma koji je stekao dovoljno energije da napusti svoje mesto doživljava trojaku sudbinu:

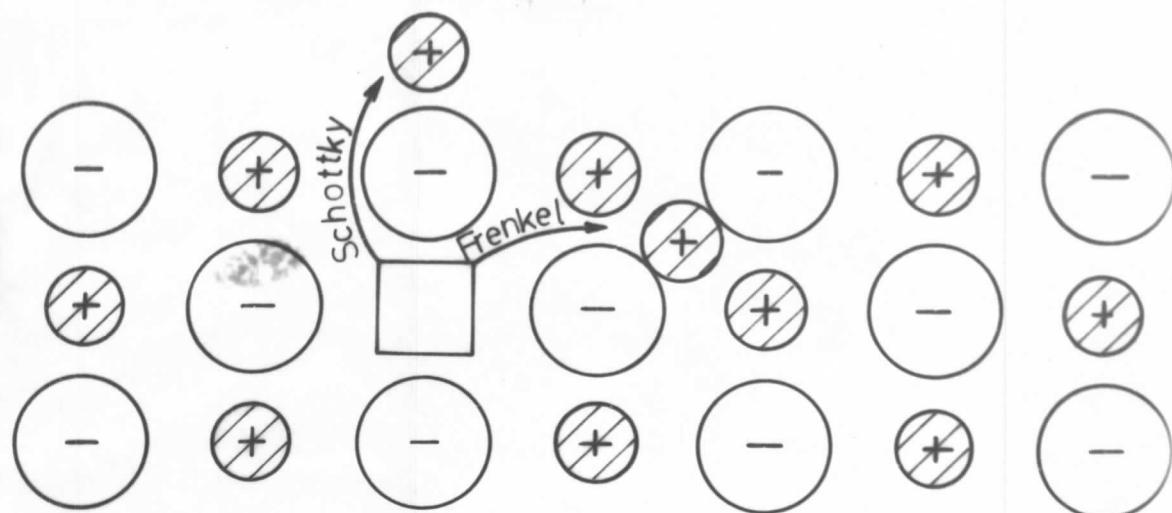
- jedan deo (n_g) napustiće kristal, tj. ispariće u obliku gasa ostavljajući šupljine
- drugi deo koji je ostao u kristalu (n_{pu}) rekombinuje se sa vakancijama i pređe u grupu uredjenih atoma (to je u stvari povratan proces nasuprot procesu stvaranja vakancija)
- treći deo (n_{pd}) ostaće u intersticijalnim položajima u manje ili više neuredjenom stanju uz egzistenciju odgovarajuće šupljine. Na taj način nastaje jedan par: šupljina - poremećeni atom.

Usled ovoga, kao sekundarni proces može nastati pomeranje i ostalih atoma u rešetki koje može biti ili periodično ili slučajno.

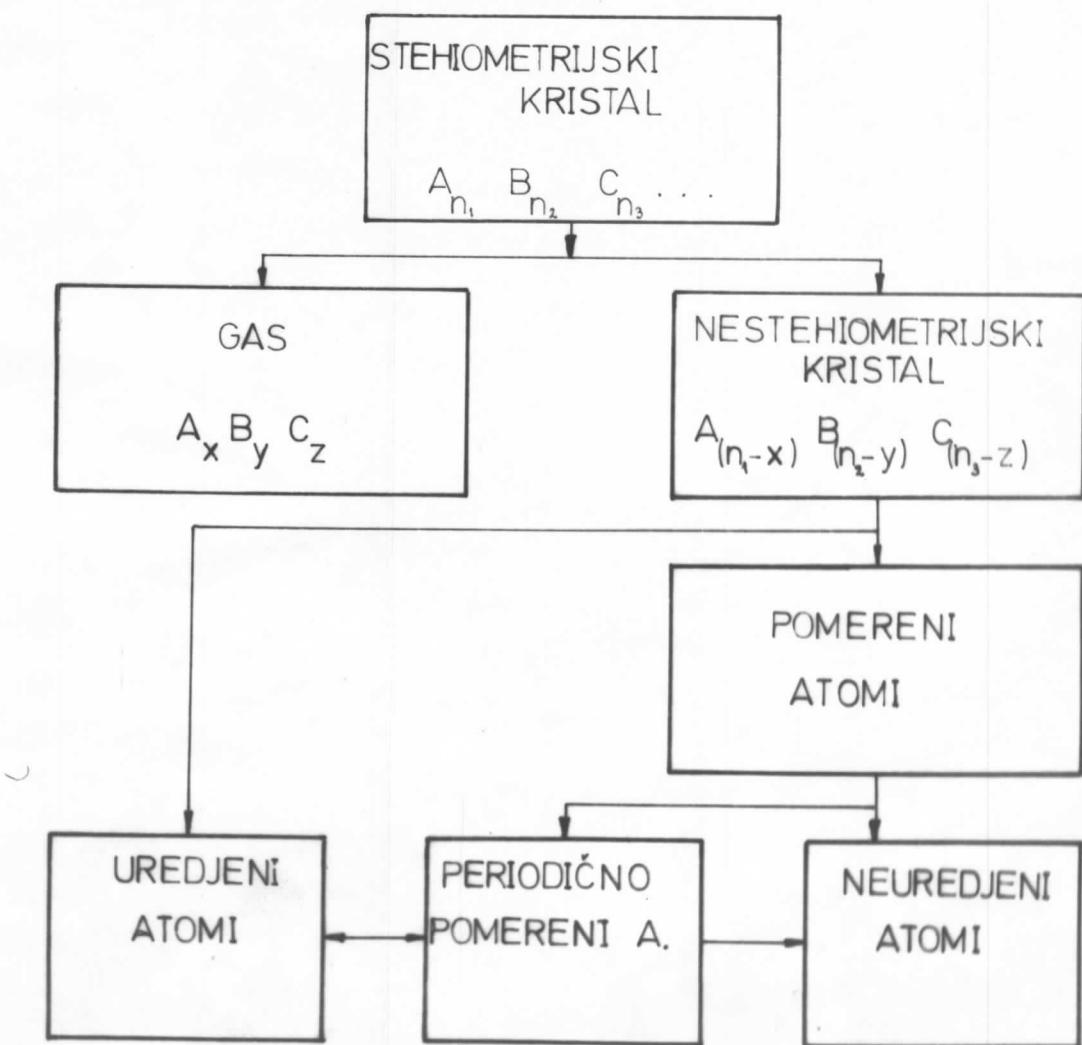
Šematski se čita ovaj proces može prikazati kao na slici br.2.

Kao što je već ranije rečeno, termodinamički je povoljnije da u kristalu, na temperaturi iznad absolutne nule, postoji izvestan broj šupljina, nego da je on idealno uredjen. To sledi sa čisto energetskog stanovišta. Ukupan broj nastalih defekata (šupljina) može se prikazati jednačinom:

$$n = N e^{-\frac{\varphi}{kT}} \quad (6)$$



sl. 1



sl. 2

gde je n broj defekata, N ukupan broj mesta u kristalu, Ψ energija potrebna za stvaranje vakancije ili para vakancija - intersticijalni atom, T absolutna temperatura i k - Boltzman-ova konstanta. Ova jednačina važi pod uslovom da je $n \ll N$ i da je $\Psi = \text{const.}$ Če sa porastom broja n , tj. sa povećanjem oštećenja kristala da opada. To je i razumljivo, jer zbog stvaranja velikeg broja bliskih šupljina nepomereni atom će biti slabije vezan u čvoru kristalne rešetke, pa ga je lakše i odstraniti. Tako sa porastom koncentracije defekata, taj proces oštećenja usled smanjenja energije Ψ može naglo da se ubrza, što znači da postojeći defekti deluju povratno.

TERMICKA MERENJA

Pri zagrevanju kristala može doći, kao što je već rečeno, do odstranjivanja pojedinih atoma i molekula, što uslovjava promenu njegove mase. Ova pojava se i koristi pri proučavanju i objašnjavanju procesa termičke dekompozicije. Prateći promenu mase kristala (uzorka) u funkciji temperature u stanju smo dati odgovor (naravno ne uvek) na neka bitna pitanja termičke dekompozicije: koji atomi ili molekuli napuštaju kristal (misli se na vrstu), dolazili do prekristalizacije, kolika je termička stabilnost kristala, kolike su energije veze, koji atomi su slabije a koji jače vezani itd. Proučavanje takvih procesa je predmet termogravimetrije. TG merenja su u suštini jednostavna merenja, ali daju začudjujući dobre rezultate. Naime, bez obzira na različitu geometriju eksperimenta, ako je reč o istoj supstanci slaganje rezultata je izvanredno. Suštinski TG merenja sastoje se u sledećem: Uzorak koji želimo ispitati prethodno se precizno izmeri pogodno pakuje i stavlja u peć za prženje. Uzorak je najčešće u obliku praha, pored ostalog i zato što se on nakon merenja može upotrebiti i za difrakciona merenja. Zatim se taj uzorak prži neko vreme na konstantnoj temperaturi, a potom se vadi iz peći i meri njegova masa preciznom vagom. Postupak se zatim ponavlja. Iz rezultata ovih merenja konstruiše se potom TG kriva, na taj način što se na opscisu nanosi promena temperature, a na ordinatu promena mase. Ovo je najstariji, verovatno

najmanje tačan, ali i najjednostavniji način TG merenja. U nedostatku preciznijih uredjaja merenja vršena za ovaj rad takođe su radjena na ovaj način. Naravno, danas se ovaj metod retko koristi, jer postoji mnogo savremeniji i precizniji uređaji takozvane termo-vage sa automatskim pisačem. Postupak merenja kod ovih uredjaja potpuno je automatizovano. Uzorak se stavlja u peć na jedan krak termo-vage i počinje njegovo zagrevanje. Vaga je povezana sa pisačem, tako da on registruje svaku promenu mase, bilo u funkciji temperature, ili vremena grejanja. Tako da bez vadjenja uzorka iz peći uz pomoć pisača odmah dobijamo TG krivu.

Da vidimo kakve sve podatke možemo dobiti sa TG krive. Za tu svrhu analizirajmo TG krivu $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (slika 3). Sa krive vidimo da je on stabilan do $160^{\circ}C$ gde počinje njegova dehidratacija. Prva stepenica TG krive za $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ molekulske težine 182,76 prema procentnom računu odgovara dehidrataciji oksalata. Dva molekula kristalne vode sačinjavaju 19,6% ukupne mase što potvrđuje prva horizontala TG krive. Ova počinje na oko $210^{\circ}C$ i proteže se do $265^{\circ}C$; gde imamo naglo spuštanje krive. Nova horizontala se dostiže na temperaturi od $285 - 290^{\circ}C$; što odgovara gubitku mase od 58%. Poslednja vertikala ukazuje na raspadanje organske komponente oksalata, tj. obrazovanje ugljen monoksida (15,3%) i ugljen dioksida (24%). Ova dva procesa su veoma brza, odigravaju se u uskom temperaturnom intervalu i zato na krivama nisu razdvojeni. Nikl oksid predstavlja 31,1% od nikl oksalata, pa možemo zaključiti da je krajni stabilan proizvod dekompozicije NiO . Sa krive se da još zaključiti da na proces termičke dekompozicije utiče i vreme grejanja. Duže vreme grejanja (isprekidana kriva) snižava energetski nivo reakcije.

Jedno je opšte važeće pravilo pri analizi TG krivi: Horizontalni delovi krive odgovaraju stalnim kristalnim stanjima, dok prelazi između horizontala odgovaraju procesu dekompozicije. Na taj način dobijamo temperaturni interval dekompozicije, koji je neophodan za kasnija defrakciona merenja.

DTG MERENJA

Kao dopuna TG merenjima koriste se DTG merenja koja ponekad i ne moraju da budu merenja u klasičnom smislu, nego se mogu izvesti grafičkim putem iz TG krive. Cilj ove metode je da odredi brzinu promene neke reakcije. Dok se kod TG merenja traži:

$$m = \int (T \text{ ili } t) \quad (7)$$

dotle se kod DTG merenja traži:

$$\frac{dm}{dt} = \int (T \text{ ili } t) \quad (8)$$

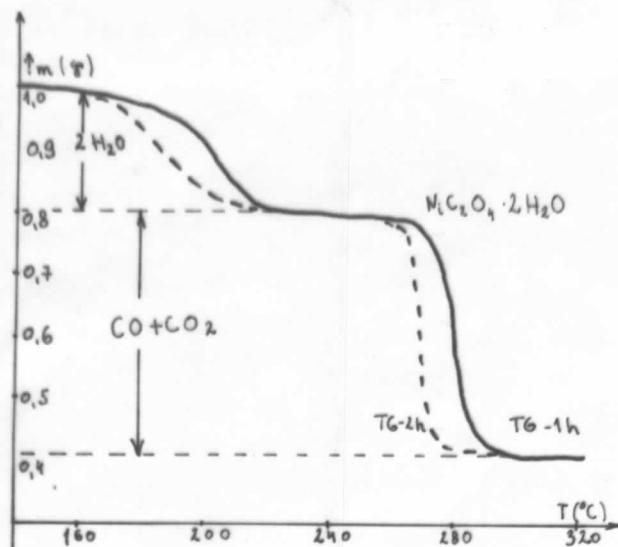
gde je m masa uzorka, T absolutna temperatura i t vreme grejanja. Iz gornjeg sledi da DTG krivu možemo dobiti i iz TG krive grafičkom derivacijom tj. tražeći za jednake temperaturske intervale promenu mase $\frac{dm}{dt}$ (u radu je korišćen ovaj postupak). Tačno se u mnogome povećava ako se vrši instrumentalna derivacija TG krive. To se može postići koristeći pojavu elektromagnetske indukcije. Principijska šema uređaja prikazana je na slici (slika 4). U solenoidu se indukuje elektromotorna sila čiji je intenzitet srazmeran brzini pomeranja kraka vase, tj. brzini promene mase. Pošto je brzina promene mase srazmerna temperaturi $\frac{dm}{dt} \sim (T)$; ako temperaturu ravnomerno povisujemo brzina promene mase je proporcionalna derivatu TG krive.

Informacije koje se dobijaju iz DTG krive su sledeće:

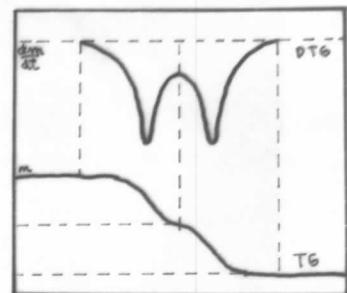
1) Maksimumi određuju na kojoj je temperaturi brzina odgovarajućih procesa najveća.

2) Ako se pojedine reakcije delimično poklapaju teško te iz TG krive ustanoviti kolika promena mase odgovara jednoj, a kolika drugoj reakciji. DTG kriva završetak jedne i početak druge reakcije označava minimumom. (Slika 5)

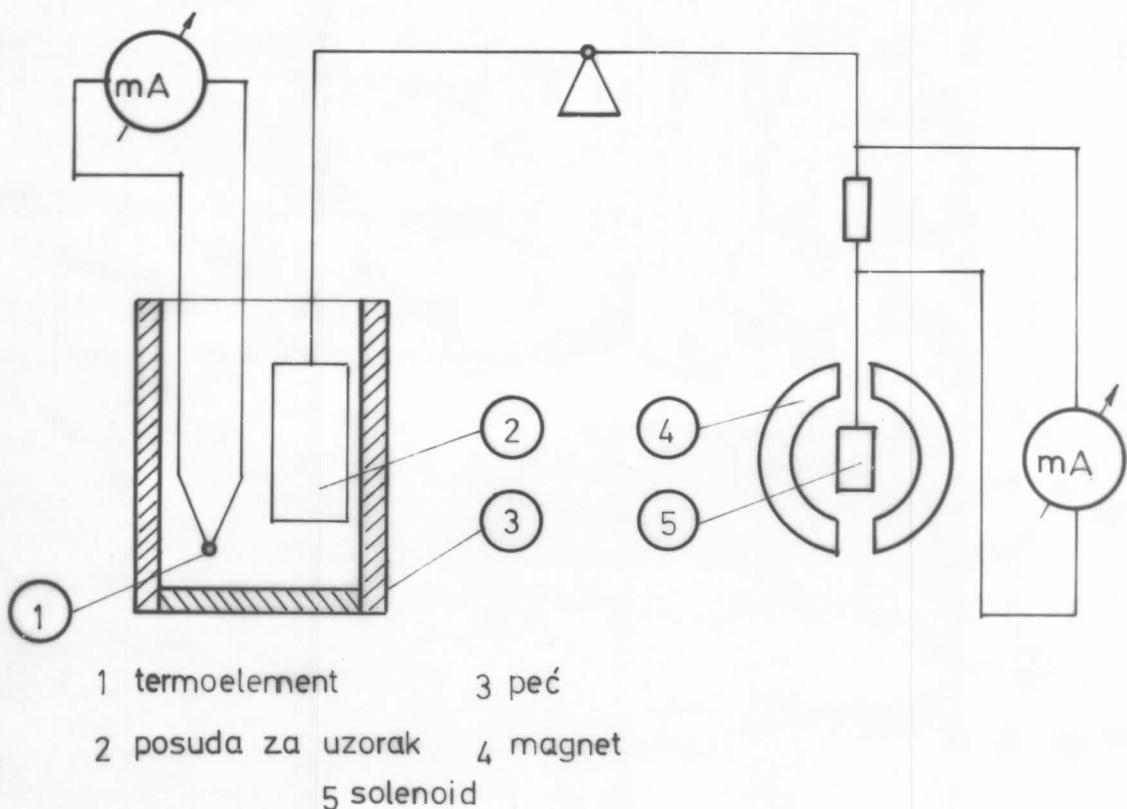
Radi dobijanja što tačnijih rezultata kod ovih termičkih merenja neophodno je voditi računa o izvesnim faktorima koji mogu da utiču na rezultat. Ti faktori mogu biti dvojakog karaktera:



sl. 3



sl. 5



sl. 4

- a) Instrumentalni faktori
- b) Faktori koji potiču od karakteristike uzorka.

Ova prva grupa faktora odnosi se na karakteristiku aparature sa kojom se vrše merenja. Tako na rezultat merenja utiče brzina zagrevanja peći ($100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ili $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$). Ustvari u našem slučaju to je vreme zagrevanja na nekoj konstantnoj temperaturi (0,5 h, 1 h, 2 h itd.). Ukoliko je vreme zagrevanja duže reakcije se dešava na nižoj temperaturi. Zatim u ovu grupu faktora spada još geometrija držača uzorka, sastav i gradja držača uzorka, atmosfera peći, osetljivost pisača itd.

Pod pojmom karakteristike uzorka podrazumeva se sledeće: količina uzorka, veličina komada uzorka, pakovanje uzorka, priroda uzorka, termička provodljivost, rastvorljivost gasova u uzorku, toplota reakcije idrugo.

Sve te faktore treba uzeti u obzir i uskladiti ih za dobijanje što tačnijih rezultata. U merenjima koja su radjena za ovaj rad zbog prilične zastarelosti uređaja za merenje o mnogim tim faktorima nije se moglo voditi računa, što je svakako uticalo na tačnost merenja.

Termička merenja osvetljuju proces termičke dekompozicije samo s jednog aspekta, pa su zbog toga i nedovoljna. Stoga se pristupa i drugim merenjima, koja služe za što potpunije razumevanje spomenutog procesa. Naime, u toku dekompozicije menjaju se mnoge osobine kristala. Menja se njegova električna provodljivost, njegove optičke i magnetne osobine itd. Merenjem ovih osobina može se još više rasvetliti proces dekompozicije. Međutim, sve ove fizičke osobine su funkcije elektronskog stanja u kristalu, a ne direktno rasporeda atoma. Poredak atoma, odnosno strukturu kristalne rešetke najbolje odražavaju difrakcione metode. Razvijene su metode neutronске difrakcije, elektronske difrakcije i difrakcije X-zraka. Ova poslednja korišćena je u ovom radu za praćenje promena kristalnog stanja usled termičke dekompozicije.

DIFRAKCIJONA MERENJA

Za difrakciona merenja koristi se opšte poznata pojava da elektro-magnetno zračenje interaguje sa sredinama kroz koje prolazi. Naročito je ova metoda pogodna za ispitivanje kristala kao strogo uredjenih tvorevina. Naime kristali se prema el.mag. zracima (ako su oni pogodnih talasnih dužina) ponašati kao što se ponaša optička rešetka prema svetlosti: doći će do pojave difrakcije. Elektro-magnetno zračenje mora da zadovoljava jedan uslov: talasna dužina zračenja mora da bude reda veličine rastojanja među atomima, dvorovima kristalne rešetke. Ispostavilo se da pogodno el.magnetno zračenje za difrakciju na kristalu je X- zračenje, ako mu je talasna dužina λ reda veličine 1A° jer su to baš najčešća rastojanja među atomima u kristalu. Dobijanje X-zraka i njihova monohromatizacija je jedan od preduslova za difrakciona merenja. Pošto su ovi procesi u literaturi često i detaljno opisani, smatraćemo ih poznatim i neće biti detaljno prikazani.

Da bi smo što bolje razumeli pojave vezane za difrakciju X-zaraka na kristalima spomenimo Braggov zakon. Ovim zakonom, radi preglednosti i boljeg razumevanja, difrakcija je svedena na refleksiju. V.L. Bragg je pružio jedno jednostavno objašnjenje za uglove koji su bili zapaženi pri difrakciji zrakova na kristalu. Pretpostavio je da se upadni talasi pravilno reflektuju od paralelnih ravni atoma u kristalu, tako da svaka ravan reflektuje samo mali deo zračenja - kao kod sasvim slabog posrebreneog ogledala. Difrakcioni zraci se mogu uspostaviti samo kad zraci reflektovani od paralelnih ravni atoma, konstruktivno interferiraju. Tu se misli samo na elastično rasejanje, tako da se talasna dužina X-zraka ne menja.

Razmotrimo jedan niz paralelnih kristalografskih ravni međusobno udaljenih za d (slika 6). Razlika u putevima zrakova reflektovanih od susednih ravnih je $2d \sin \theta$. Konstruktivna interferencija zračenja, reflektovanog od uzastopnih ravnih, dešava se kad god je razlika puteva jednaka celerbrojnom umnošku

talasne dužine

$$\Delta S = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (9)$$

Braggova refleksija se može javiti samo za talasne dužine $\lambda \leq 2d$ i u tome je razlog što koristimo X-zračenje. Bitno je napomenuti da je ukupan ugao skretanja difraktovanog zraka $\beta = 2\theta$ što treba imati u vidu pri merenju Braggovih uglova (slika 7).

U zavisnosti od prirode uzorka difrakciona merenja mogu se podeliti u dve grupe:

- 1) difrakcija na monokristalu
- 2) difrakcija na kristalnom prahu

Kao što je napomenuto cilj rada je bio da se ispitaju oštećenja kristalnih struktura, kao i nastajanje jedne i obrazovanja druge strukture, dakle posmatranje kristala kao celine. Za takvu vrstu merenja, za posmatranje kristala kao celine koristi se ova i druga metoda - metoda kristalnog praha.

Metod kristalnog praha

Kod ovog metoda upadno monohromatsko zračenje pada na uzorak od finog kristalnog praha ili sitno zrnastih polukristaličnih uzorak, stavljen u kapilarnu cev tankih zidova (slika 8). Čak i u veoma malim količinama praha uvek će se naći dovoljno zrna čije će ravni (hkl) zaklapati sa pravcem X-zraka povoljni ugao θ koji će dati refleks. Takvi kristalići će biti ravnomerno raspoređeni oko pravca X-zraka, kao ose. Na taj način pri prostiranju monohromatskog X-zračenja kroz kristalni prah, nastupiće pojava difrakcije i na zakonu ili filmu dobićemo niz koncentričnih krugova (ili lukova ukoliko je film uzan). Jedan od najpogodnijih metoda kristalnog praha je Debye - Scherer-ova metoda. Ona se sastoji u tome da se uzorak koji se nalazi u kapilarnoj cevčici, postavi u centar metalnog cilindra, unutar koga se nalazi film (Slika 8). Radi ujednačenja apsorbacije i radi obezbeđenja daće sve orijentacije kristaliča biti zastupljene, uzorak

se obrće oko ose koja je istovremeno i osa cilindra. Slika koju dobijamo predstavlja prođor konusa difrakcije kroz cilindar (slika 9). Ako pogledamo sliku 10 vidimo da se Braggovi uglovi kojima odgovara maksimalna interferencija mogu meriti kao dužine na ispruženom filmu. Dužina luka S odgovara konusu otvora 4θ pa je stoga:

$$4\theta = \frac{S}{R} \quad \Rightarrow \quad \theta = \frac{S}{4R} \quad (10)$$

R je poluprečnik kamere. Da bi pojednostavili račun a ujedno i sam eksperiment biraju se pogodni poluprečnici kamere (tj. pogodan obim filma). Korišćena kamera imala je obim 190 mm (obim filma) što na osnovu malo predjačnjih na 1 Braggov ugao dolazia 1 mm filma. Iz Braggovog zakona sledi da položaj difrakcione linije na snimku praha zavisi interretikularnog rastojanja d . Za svaku familiju ravni imaćemo po jednu liniju. Nezgoda je u tome, što ako imamo dve ili više porodica ravni sa bliskim interretikularnim rastojanjem linije koje potiču od njih ne možemo razdvojiti ni vizuelno, ni mikrofotometrom.

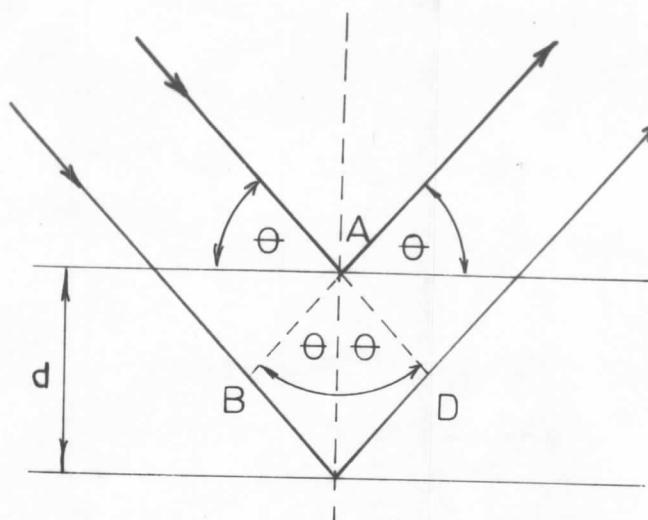
Individualnost svake kristalne strukture može biti obeležena jedino intenzitetom refleksa. Intenzitet refleksa zavisi:

1) Od vrste atoma. Pošto X-zraci difraktuju na elektronima sposobnost rasejanja nekog atoma je funkcija rednog broja Z .

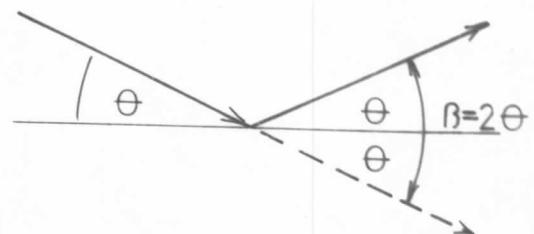
2) Intenzitet refleksa zavisi i od rasporeda atoma u kristalu, odnosno od geometrije same kristalne rešetke. Naime, pošto je kristal sastavljen od motiva, a oni se najčešće sastoje od više atoma, nastaje fazni pomeraj difraktovanog zračenja. Taj fazni pomeraj i te kako utiče na ukupan intenzitet difrakcije (refleksije) tako da intenzitet linije zavisi i od ovog faktora.

Difrakcioni efekti X-zraka na oštećenim uzorcima

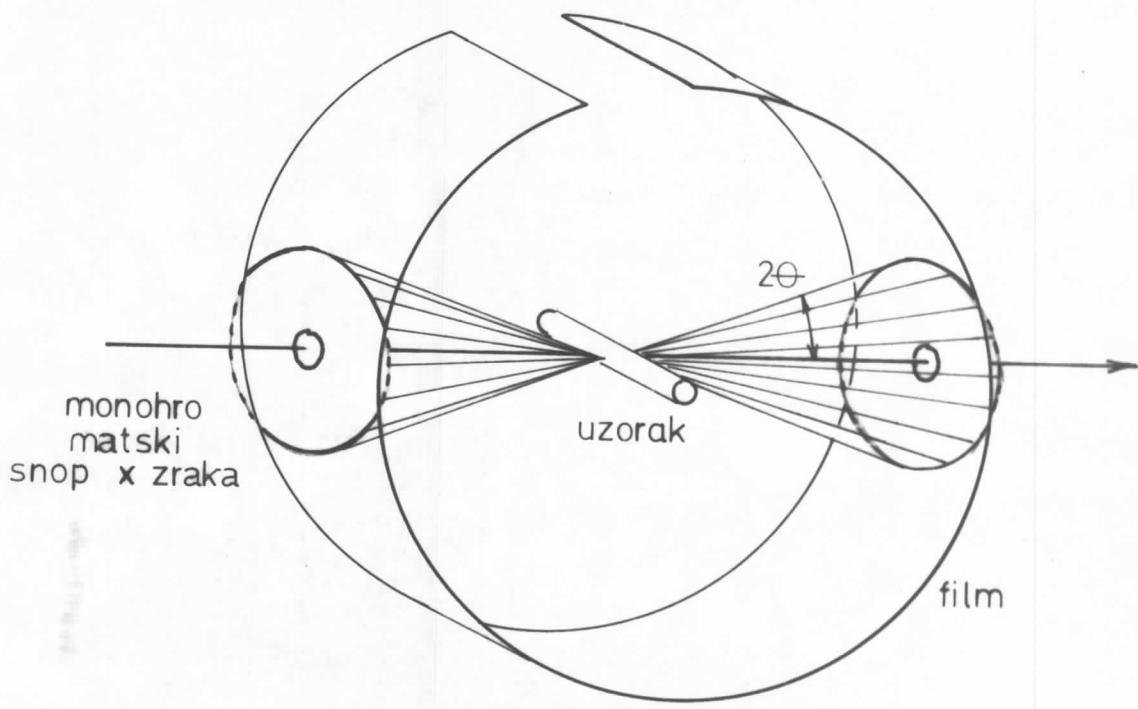
Razmatrajući pojam termičke dekompozicije videli smo da posle delimičnog isparavanja gasne komponente u nestehiometrijskom kristalu imamo tri grupe atoma različite po svojoj uređjenosti (Slika 2). Prve dve grupe: uredjeni i periodično pome-



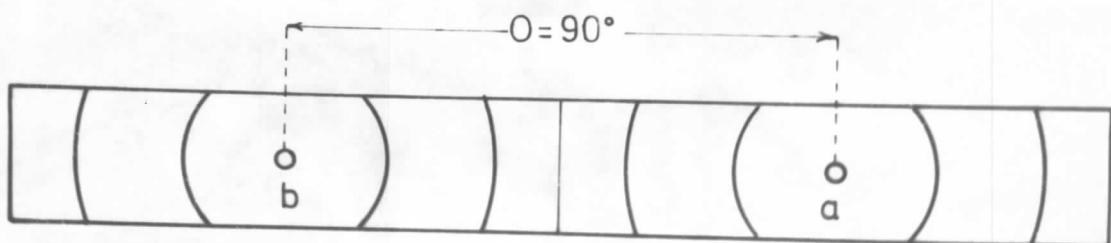
sl. 6



sl. 7



sl. 8



sl. 9

reni atomi svrstaćemo zajedno pošto se oni pokoravaju Braggovom zakonu dajući difrakcione linije (bilo stare ili nove). Obeležimo ove uredjene atome sa n_{pu} . Preostalu grupu sačinjavaju neuredjeni atomi i njih obeležimo sa n_{pd} . Tada na nekoj temperaturi važi relacija:

$$n_{pt} = n_{pu} + n_{pd} \quad (11)$$

Ukoliko je proces dekompozicije temperaturno dovoljno razdvojen, tako da zahvata samo jednu grupu atoma, tada je n_{pu} grupa sačinjena od jednog broja atoma koji na datoј temperaturi podležu parcijalnoj dekompoziciji, ali su se rekombinovali sa vakancijama i od njih tj. svih atoma koji na datoј temperaturi nisu započeli prelaz u gasovito stanje.

$$n_{pu} = n_{p1} (1 - e^{-\frac{\varphi}{kT}}) + \sum_{i=2}^m n_{pu_i} \quad (12)$$

Ovo sledi iz jednačine (6) i važi u idealnom slučaju. U intersticijalnom položaju će prema tome ostati:

$$n_{pd} = n_{p1} e^{-\frac{\varphi}{kT}} \quad (13)$$

Koristeći rezultate eksperimenata i poznavanjem termo-dinamičkih konstanti ove se vrednosti mogu izračunati, pa se mogu koristiti u interpretaciji difrakcionih efekata.

Analizirajmo sada, koristeći prethodno datu blok-šemu termičke dekompozicije, efekte koji nastaju pri difrakciji na tako oštećenim kristalima. Jedno možemo odmah zaključiti: disperziona moć oštećenog kristala opada. To je i razumljivo, ako se zna da su za disperziju X-zraka odgovorni elektroni, a njihov se broj po jedinici zapreminе zbog nastalih vakancija smanjuje. Znači da totalni intenzitet rasipanja X-zraka (linija+fon) opada.

- Kao što se na šemi vidi u nestehiometrijskom kristalu biće atoma čija periodična uredjenost nije promenjena. Takvi atomi davaće difrakcionu sliku koja je identična kao i kod neoštećenog uzorka.

- Nastali defekti mogu izazvati periodično pomeranje atoma što dovodi do variranja medjuravanskog rastojanja d za

neku vrednost $\pm k$. Varijacije medjuravanskog rastojanja izazivaju odgovarajuću varijaciju ugla difrakcije θ za $\pm d\theta$. Ukoliko za neku familiju ravni (hkl) oštećenja izazivaju periodično pomeranje tada će se pored difrakcione linije pojaviti sa strane krilca, čiji intenzitet zavisi od dužine perioda na kojem se javljuju odstupanja ($\pm k$) u odnosu na osnovni period d .

- Ukoliko izbađeni ili pomereni atomi zauzimaju neuredjen haotičan raspored, oni i dalje задржавају svoju moć difrakcije. Zbog neuredjenog rasporeda izazvaće ne interferentno rasejanje X-zraka i povećaće kontinuirani fon.

Jedan od glavnih ciljeva difrakcionih merenja je bio da da odgovor na pitanje: u kojoj meri je u oštećenom kristalu задржано поčetno stanje S_1 , odnosno koliko je još posle određenog procesa dekompozicije naša supstanca kristal?

Polazna tačka je postavka da je difuzna moć jednog mnoštva atoma konstantna (pod uslovom da je elektronska gustina konstantna) a da raspodela na interferentnu i neinterferentnu difuziju zavisi prvenstveno od uredjenosti tega mnoštva. Potpuno uredjeno mnoštvo u obliku idealnog kristala daje koherentnu interferentnu difuziju, koja se pokorava Braggovom zakonu. Neuredjeno mnoštvo (model gasa) daje koherentnu neinterferentnu difuziju. U oba slučaja, ako želimo tačan proračun imamo superpoziciju i nekoherentne difuzije koja nije vezana za uredjenje mnoštva i koja se mora korigovati.

Totalni intenzitet meren na filmu mogao bi se definisati sledećim izrazom:

$$I_T = I_L + I_F (I_{\Delta z} - I_n) \quad (14)$$

gde je I_T totalni intenzitet, I_L integralni intenzitet svih difrakcionih linija, I_F integralni intenzitet kontinuiranog fona, I_n korekcija na nekoherentno rasejanje, $I_{\Delta z}$ korekcija na umanjenje elektronske gustine. Ova zadnja korekcija takođe je neophodna, pošto izvestan broj atoma u toku termičke rekompozicije napušta kristal u obliku gasa što dovedi do smanjenja broja elektrona u jedinici zapremine. Ova formula, iako je pri-

lično jasna, nije direktno primenljiva, jer zahteva apsolutiziranje svih vrednosti, što nije lako izvesti. Zbog toga se vrši modifikacija ovog izraza u neki pogodniji.

Medjutim, princip obračunavanja eksperimentalno mernih rezultata sa difrakcionih snimaka je u suštini prost. U analogiji sa postupkom Hermansa i Vajdingera koji uspostavljaju proporcije između intenziteta linija i korigovanog tona, primjenjeni postupak se razlikovao utoliko, što su svi intenziteti i korekcije određivani integralno, a ne prema visini i polusirini linije.

Određivanje procenta neuredjenosti

Ako se podje od već spomenutih činjenica, da uredjeni atomi daju difraciju Braggovog tipa, a neuredjeni ili haotično rasporedjeni atomi pak kontinuirani fon dobijemo merilo za određivanje procenta uredjenosti. Smatrajući da je nezagrevan kristal sa 100% uredjen možemo u odnosu na njega odrediti procenat uredjenosti zagrevanog kristala u funkciji temperature. Kao što je rečeno mera za uredjenost će biti odnos L_o/L_t i F_o/F_t . Gde je L_o integralni intenzitet linija nezagrevanog uzorka, L_t integralni intenzitet linija zagrevanog uzorka, F_o integralni intenzitet kontinuiranog fona nezagrevanog uzorka, F_t integralni intenzitet kontinuiranog fona zagrevanog uzorka. Kako ovi odnosi nisu baš jasno merilo za određivanje neuredjenosti, koristi se njihova kombinacija

$$X_t = \frac{1 - \frac{F_0/F_t}{L_o/L_t - F_0/F_t}}{(15)}$$

gde X_t označava procenat uredjenosti uzorka grejanog na $t^{\circ}\text{C}$ u odnosu na nezagrevani koji je uzet za 100% uredjen.

Da bi difrakcioni snimci dobijeni na Rö-filmu mogli da se analiziraju, da se odredi položaj linija, njihov intenzitet, da se odredi procenat neuredjenosti neophodno je izvršiti njihovo foto-metrimanj.

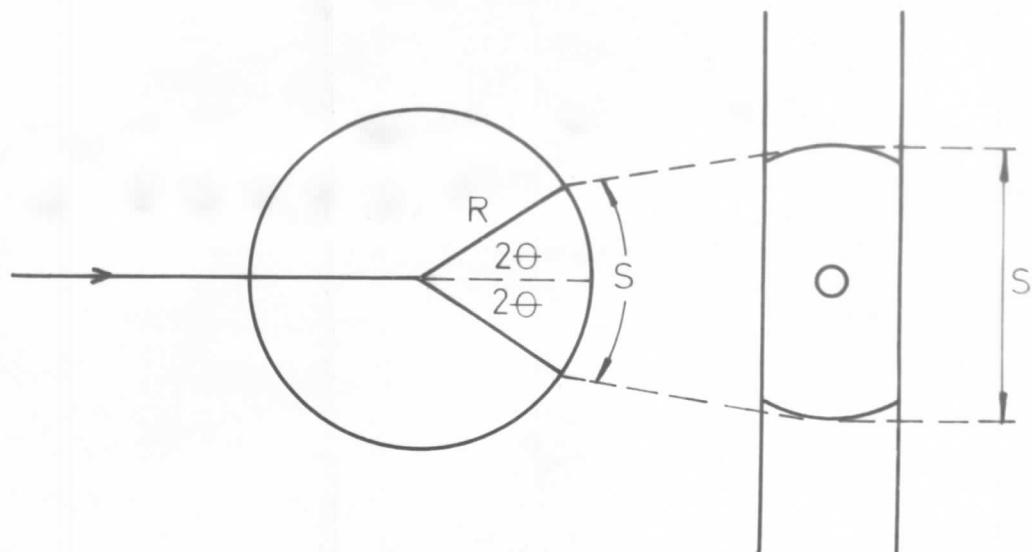
TEHNIKA FOTOMETRIRANJA

Pod pojmom fotometriranje podrazumevamo određivanje intenziteta linija fotometrom. U osnovi to je uređaj za merenje transparencije filma. On se sastoji od sledećih delova: (Slika 11). Svetlosni izvor (I) sa kondenzorom (KS) za osvetljavanje filma. Normalno, na put svetlosnih zraka ostavljen je stočić za film (S) koji može da se pomera i snabdeven je skalom za očitavanje pomeranja. Propusteni zrak prihvata projekciono sočivo (PS) i fokusira ga na podesivnu pukotinu (B). Iza pukotine se nalazi sivi klin, čijim pomeranjem se može podešavati ukupni intenzitet svetlosti. Na kraju optičkog puta se nalazi detektor D (fotočelija) sa koga možemo voditi signal na galvanometar (G) ili na pisač (R). Posle prolaska svetlosti kroz film, svetlo se obično kreće u horizontalu pomoću prizme ili ogledala (P). Najčešće se oko pukotine (B) nalazi i projekcioni ekran koji služi za posmatranje linija čiji intenzitet merimo. Galvanometar je takođe sa projekcionom skalom. Najčešće su to dve skale. Jedna je linearна sa podelom od 0-100 ili od 0 - 1000. Pomoću nje merimo transparenciju (T). Druga je logaritamska i pomoću nje merimo denzitet $D = \log_{10} \frac{1}{T}$. Pisač ima linearnu skalu. Kod boljih uređaja postoji još čitav niz pomoćnih uređaja. Naprimjer kod Zeiss-ovog mikrofotometra imamo uređaj za ručno i automatsko pomeranje postolja, osim siveg kline za kontinuiranu promenu intenziteta imamo i sivi filter za skokovitu promenu intenziteta. Za merenje galvanometrom imamo ugradjenu selensku foto-čeliju kao detektor, a za merenje pisačem imamo gasnu cezijumsku foto-čeliju.

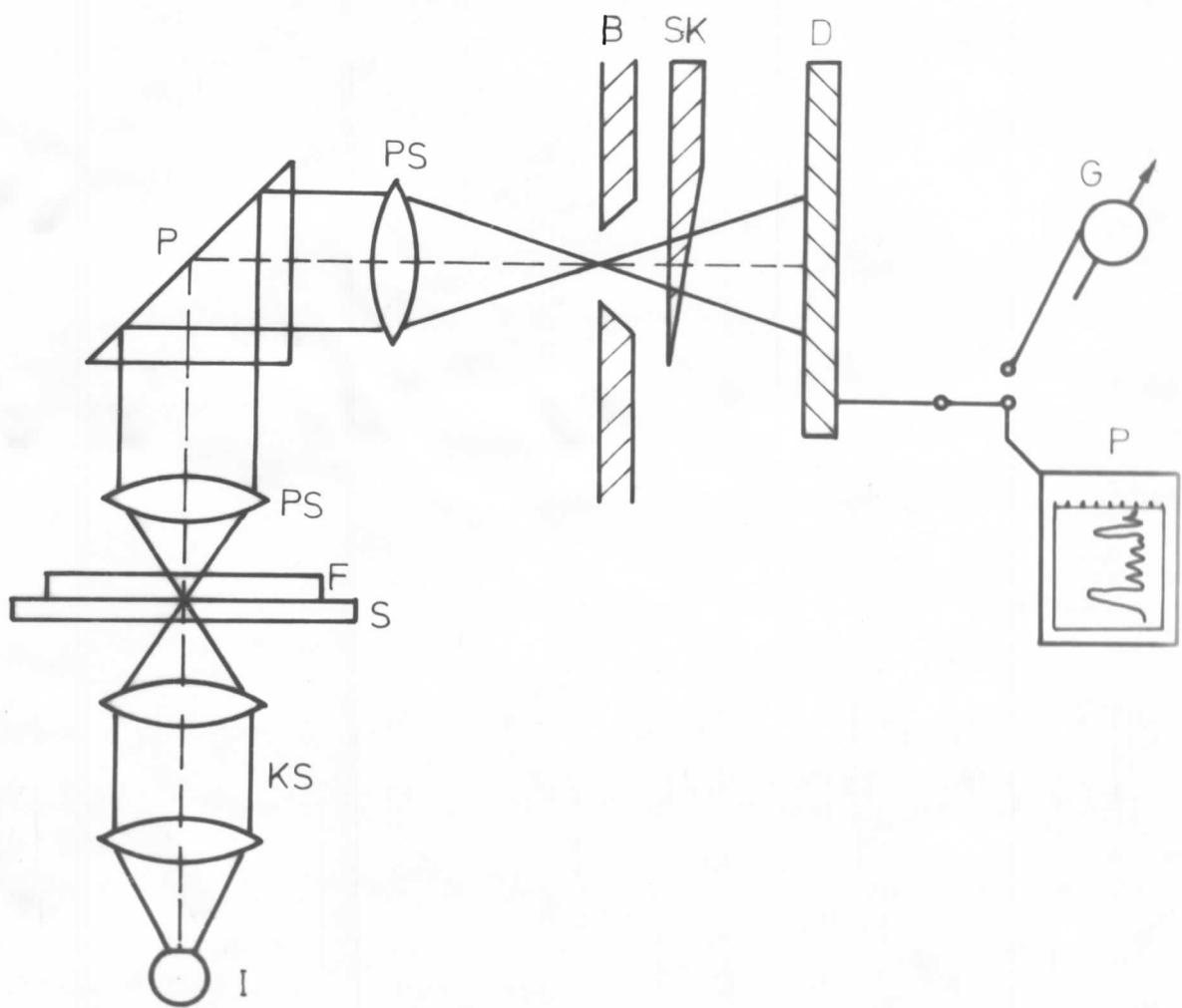
Određivanje intenziteta difrakcionih linija

Kao što je dobro poznato X-zraci imaju fotohemisko dejstvo na fotografsku emulziju, te izazivaju razlaganje srebromvida na njoj. Posle obrade filma pogodjena mesta su zacrnjena. Zacrnjenje filma zavisiće, ne samo od intenziteta X-zračenja, nego i od vremena delovanja. Na osnovu toga može se definisati pojam ekspozicije E.

- 21 -



sl. 10



sl. 11

$$E = I \cdot t$$

(16)

gde je I intenzitet zračenja, a t vreme delovanja. Za filmsku emulziju važi zakon reciprocite, tj. jednaki proizvodi intenziteta i vremena delovanja daju isti efekat, bez obzira na pojedinačne vrednosti I i t . Na snimku praha intenzitet linija, pošto je vreme delovanja za sve njih isto, zavisiće od intenziteta difraktovanog X-zračenja, što je veoma bitna činjenica.

Neka je i_0 intenzitet svetlosti koji pada na film, a i_t intenzitet koji prodje kroz film. (ne treba mešati sa intenzitetom difraktovanog zraka I). Definišimo pomoću njih sledeće dve veličine: transparenciju T .

$$T = \frac{i_t}{i_0} \quad \text{ili} \quad T \% = \frac{i_t}{i_0} \cdot 100 \quad (17)$$

i opacitet Θ

$$\Theta = \frac{1}{T} = \frac{i_0}{i_t} \quad (18)$$

Takođe se može definisati i stepen zacrnjenja ili denzitet D kao:

$$D = \log_{10} \Theta = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{i_0}{i_t} \quad (19)$$

Za nas je važno sledeće: naći vezu između merenja koja se vrše fotometrom i intenziteta difraktovanog X-zračenja. Da bi se ova veza našla određuje se najčešće karakteristika filma u obliku krive $D = f(\log E)$. Za malu fotohemiju efikasnost X-zraka ta veza je prilično prosta i data jednačinom:

$$D = k E + D_0 \quad (20)$$

gde je D_0 denzitet ne eksponiranog ali razvijenog i fiksiranog filma, a k koeficijent srazmernosti. Iz relacije se vidi da je veza između D i E linearna. Uzimajući u obzir ranije uspostavljene veze između D , E , I i T možemo lako naći relaciju za intenzitet difraktovanog zraka.

$$I = k' \log_{10} \frac{T_b}{T_{1+b}} \quad (21)$$

gde je T_b transparencija filma u blizini linije tj. transparen-
cija fona, T_{L+b} je transparencija linije i fona zajedno. Loga-
ritmi i jedne i druge veličine čitaju se direktno na logaritam-
skoj skali. Ukoliko se očitavaju direktno transparencije, onda
se njihov količnik mora logaritmovati. Zbog toga za određivanje
položaja linija i njihovog relativnog intenziteta pogodnija je
linearna skala, jer se fotometriranje vrši automatski uz pomoć
pisača. Za određivanje procenta neuredjenosti mora se koristiti
logaritamska skala i vršiti ručno fotometriranje.

ISPITIVANI UZORAK

Vivijanit ($\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) je kristal koji pripada
monokliničnom sistemu sa parametrima elementarne celije $a = 10,039$,
 $b = 13,388$, $c = 4,687$ (kX). Monoklinični ugao $\beta = 104^\circ 18'$.
Utvrđeno je da po elementarnoj celiji kristala vivijanita otpada
dva molekula. Kristali su najčešće prizmatične forme, a često ne
izrasta ravan (010) te su vrlo tanke pločice. U svežem stanju je
bezbojan, ali brzo, kao posledica oksidacije gvožđja, prelazi u
plavu ili zelenkasto plavu boju, pa čak i sasvim potamni. Dobija
se pri zagrebanju fosfata gvožđja u rastvoru natriumovog fosfata.

REZULTATI MERENJA

Aparature i uredjaji

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

1) Aparature i uredjaji na kojima su vršena termogravimetrijska merenja.

2) Aparature i uredjaji za rentgenska merenja.

1.a. Termička obrada uzorka vršena je pomoću labaratorijski adaptirane peći snage 200 W, a merenje i regulacija temperature pomoću mosta sa automatskom pozicionom regulacijom i pisačem ruske proizvodnje tipa McPl - 1 - 02. Kontrola i provera podešene temperature vršena je običnim živinim termometrom.

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

2.a. Snimanja difrakcionih dijagrama vršena su na Rö-aparatu Philips; tipa PW 1008. Da bi se izbegla fluorescencija (uzorak sadrži Fe) a i linije da bi bile razmaknutije na snimcima, korišćena je Rö cev tipa 25626/62 sa kobaltnom antikatodom ($\lambda_{Co} = 1,79021 \text{ \AA}$). Režim rada cevi: Napon cevi 27,5 kv; Anodna struja 17 mA. Korišćena je Debye - Scherrer-ova kamera Philips; tipa PW 1026; dijametra 57,54 mm sa manjim kolimatorom otvora 05 mm.

b. Obrada Debye - Scherrer-ovih snimaka vršena je na mikrofotometru Zeiss (Schnellfotometer Carl Zeiss Jena) tipa G III sa kompenzacionim pisačem GIBI (Standard-Compensation-Schreiber). Za rentgen-dijagram se koristi optika ahromat 3X.

Rezultati termogravimetrijskih merenja

TG merenja vršena su naznačenim aparaturama na način koji je već opisan. U mali stakleni tanjirić stavljaju se uzorak u prahu celom širinom u rastresitom stanju i u tankom sloju.

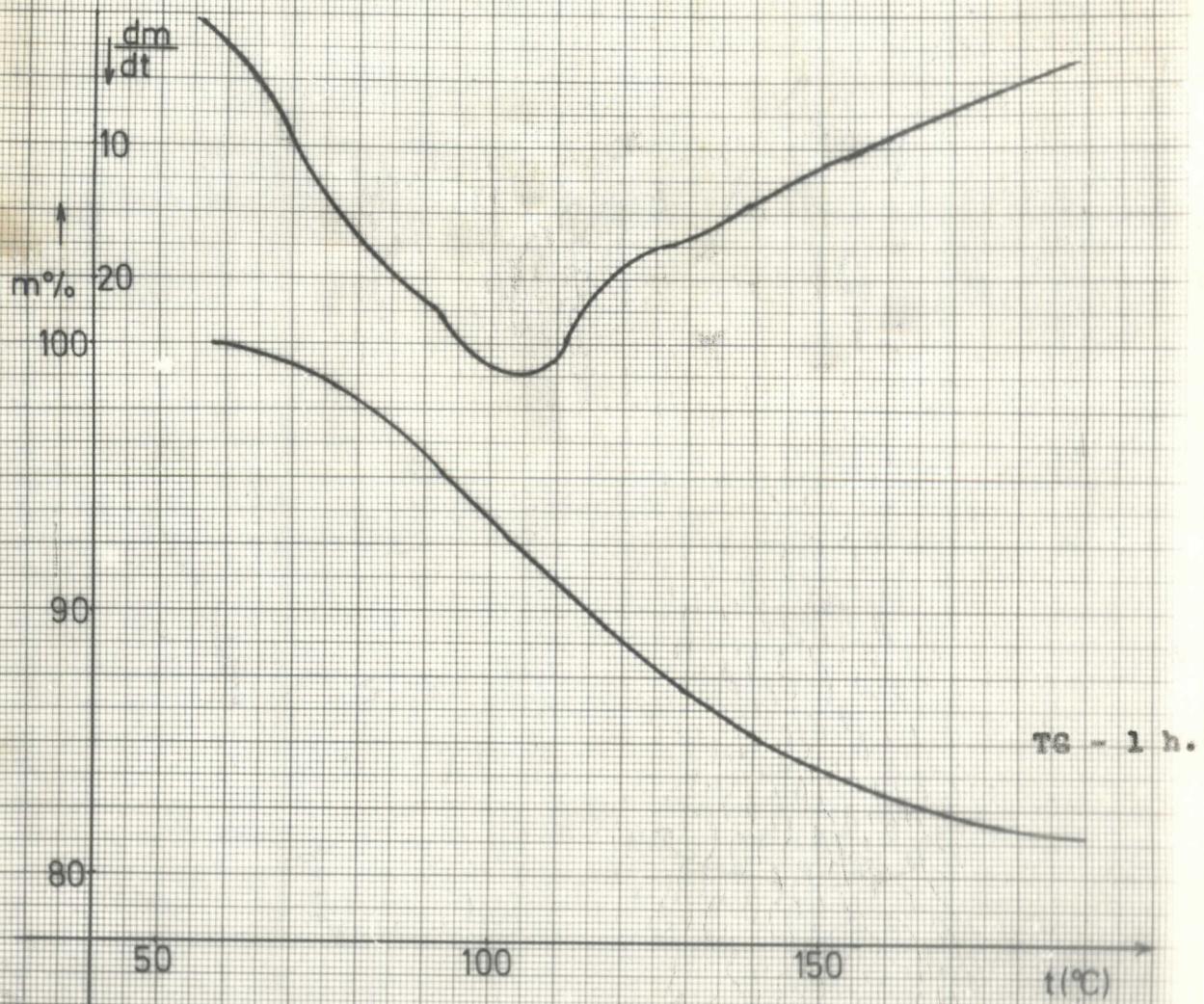
Zatim se vrši precizno merenje staklenog tanjirića sa uzorkom. Potom se sve to stavlja u peć, u kojoj je već ustaljena temperatura i prvi jedan čas. Tanjirić sa uzorkom se zatim vadi iz peći i meri njegova masa. Nakon merenja tanjirić sa uzorkom враћa se nazad u peć i ceo postupak se ponavlja. Masa uzorka se kretala od 0,3 - 0,5 grama. Rezultati merenja nanose se na grafik. Na apcisu koordinatnog sistema nanosi se promena temperature, a na ordinatu masa uzorka tim što se početna masa normira na 100%. DTG kriva dobija se grafičkom derivacijom TG krive. Postupak marenja ponavljani su nekoliko puta stišto se menjalo vreme prženja i temperaturski skok. U jednom slučaju vreme prženja je bilo 1 h, a temperaturski skok 10°C . U drugom slučaju vreme prženja je bilo pola časa a temperaturski skok 5°C . I to je ponavljano nekoliko puta. Međutim, odstupanja su bila neznatna. Kao ilustracija data je TG i DTG kriva gde je vreme prženja bilo 1 h a temperaturski skok 10°C . (Slika 12).

Analizirajući dobijene rezultate vidimo da su oni pomalo neočekivani i da je TG kriva prilično nepravilna. Posmatrajući krivu vidimo da je proces dekompozicije u jednom širokom temperaturnom intervalu od 60°C pa do 190°C , i dalje. Začudjuje da u tako širokom temperaturnom intervalu nema stabilnih stanja, (nema horizontalnih delova krive). Na osnovu ranijih merenja kod drugih kristala očekivalo se da će proces termičke dekompozicije biti u intervalu od $20\text{-}30^{\circ}\text{C}$, međutim, on se proteže u intervalu veće od 100°C (od $60\text{-}190^{\circ}\text{C}$). Sa DTG krive vidimo da je gubljenje mase najintenzivnije na 100°C . TG i DTG kriva baš zbog ovih neobičnih rezultata pružaju nam male podataka i mogućnosti da se utvrdi koji se tu procesi dešavaju i koji molekuli bivaju odstranjeni iz ovog složenog jedinjenja (vivijanit). Počazna pretpostavka da se pri dekompoziciji izdvajaju molekuli kristalne vode, pošto su oni i najslabije vezani. Ako podjemo od hemijske formule vivijanita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ lako je odrediti njegovu molekulsku težinu koja iznosi 502. Računskim putem dobijamo sledeće podatke: 1 molekul vode čini 3,585% od ukupne molekulske mase vivijanita, dva molekula H_2O - 7,17%, 3 molekula H_2O - 10,75%, 4 molekula H_2O - 14,34%, 5 molekula H_2O - 17,925%

TG i DTG kriva

$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

DTG - 1 h.



Slika 12.

6 molekula H_2O - 21,51%, 8 molekula H_2O - 24,68%, grupa PO_2 - 9,36%, PO_4 - 18,92%, O_2 6,37%. Naime, to su molekuli koji eventualno napuštaju kristal u vidu gasa u procesu termičke dekompozicije. Od svih ovih grupa molekula kao što je spomenuto najlakše s je vezana kristalna voda, pa je najverovatnije da se u toku prženja dešava dehidratacija kristala. To možemo zaključiti i po tome što približno izgubljena masa u toku prženja iznosi oko 20%. Ako pogledamo prethodno navedene podatke, vidimo da to odprilike odgovara masi od 6 molekula vode. Naravno, ne isključuje se i mogućnost otpuštanja kiseonika, PO_2 ili PO_4 grupa ali su oni manje verovatni. Uopštavajući rezultate analize, možemo zaključiti sledeće: Pri termičkoj dekompoziciji kristala vivijanita vrši se njegova dehidratacija. Proces dekompozicije počinje na temperaturi iznad $65^{\circ}C$ (što je prilično niska temperatura, odnosno mala energija veze) i najintenzivniji je u intervalu $65 - 170^{\circ}C$. Proces se zatim usporava, ali ne prestaje (gornja granica nije nadjena). Najverovatnije da on traje sve do potpunog gubitka kristalne vode (24,68%). Pošto na tako širokom temperaturnom intervalu nema horizontalnih delova krive znači da nije došlo do prekristalizacije, nego se celo vreme vrši oštećenje stare kristalne strukture.

REZULTATI DIFRAKCIJONIH MERENJA

Difrakciona merenja vršena su na opisan način. Napomenimo neke podatke koji se specijalno odnose na slučaj vivijanita. Uzorak je stavljan u kapilarnu cevčicu specijalno namenjenu za tu svrhu. Time se postiže homogenost debljine po celoj dužini i onemogućuje preterana apsorbcija X-zraka. Preparat se u toku snimanja obrtao elektromotorom oko horizontalne ose brzinom od jednog obrta u minutu. Pošto je vreme snimanja iznosilo 7-8 časova preparat je izvršio 420-480 obrta. Snimak je razvijan u R razvijaču 4-5 minuta, zatim fiksiran u običnom fiksiru 10-15 minuta, pran i sušen na sobnoj temperaturi.

Fotometriranje, kao što je već rečeno, vršeno je na fotometru Zeiss automatski sa pisačem i ručno. Ulazna blenda za fotočeliju bila je $0,45 \times 3$ mm a uvećanje snimka na pisaču 10 puta. Na snimcima koji su dobijeni sa pisačem vršena je korekcija na fon, pa su ertani novi dijagrami svakog fotometrijskog dijagrama sa uvećanjem 5 puta. (1 mm na filmu 5 mm na grafiku). Razlika je i u tome što je linija najjačeg intenziteta normirana na 100 i prema njoj obračunavana intenzitet ostalih difrakcionih linija. Priloženi snimci prilikom fotografisanja umanjeni su zajedno sa koordinatnim sistemom.

Koristeći rezultate TG analize jedan od zadataka je bio i da se potvrdi gore izneta pretpostavka: nema prekristalizacije, već se celo vreme vrši oštećenje stare kristalne strukture. TG analiza nam je takođe dala i temperaturni interval za difrakcione merenja. Načinjeno je 9 difrakcionih snimaka sa različitim temperaturom do koje je uzorak bio grejan (1 čas je vreme grajanja). Temperature grejanja imale su sledeće vrednosti: 25°C (nezagrevan), 75°C , 80°C , 85°C , 92°C , 97°C , 108°C , 115°C i 124°C . Difrakcioni snimci, kao i njihovi fotometrijski dijagrami su priloženi. Na svakom dijagramu je naznačena temperatura, do koje je uzorak grejan. Takođe je dat i uporedni fotometrijski dijagram. Na slici 13 su dati rentgenski snimci uzorka, dok slike 14, 15, 16, 17 i 18 predstavljaju fotometrijske dijagrame uzorka.

Analiza dijagrama

Analizirajući priložene dijagrame vidimo da je bila ispravna pretpostavka načinjena prilikom obrade TG merenja. Difrakcioni dijagrami potvrđuju da u toku termičke dekompozicije nije stvorena nova kristalna struktura. Položaj difrakcioneh linija nije se menjao što je neosporan dokaz da se odrijava stara kristalna struktura. Na snimcima vidimo da intenzitet izvesnih linija sukcesivno slabi ukoliko je temperatura grejanja sve viša. Takođe, zapažamo da izvesne linije isčezaaju, da dolazi do stapanja pojedinih linija (linije između 16-20 Braggovih stepeni). Sa povećanjem temperature cela konfiguracija snimka dobija jedan uprošćen izgled. Ako bi smo u krajnjoj lini-



$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Nezagrevan



$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 76°C - 1 h.



$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 80°C - 1 h.



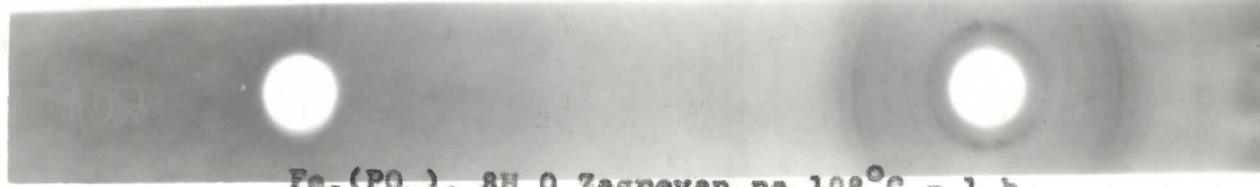
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 85°C - 1 h.



$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 92°C - 1 h.



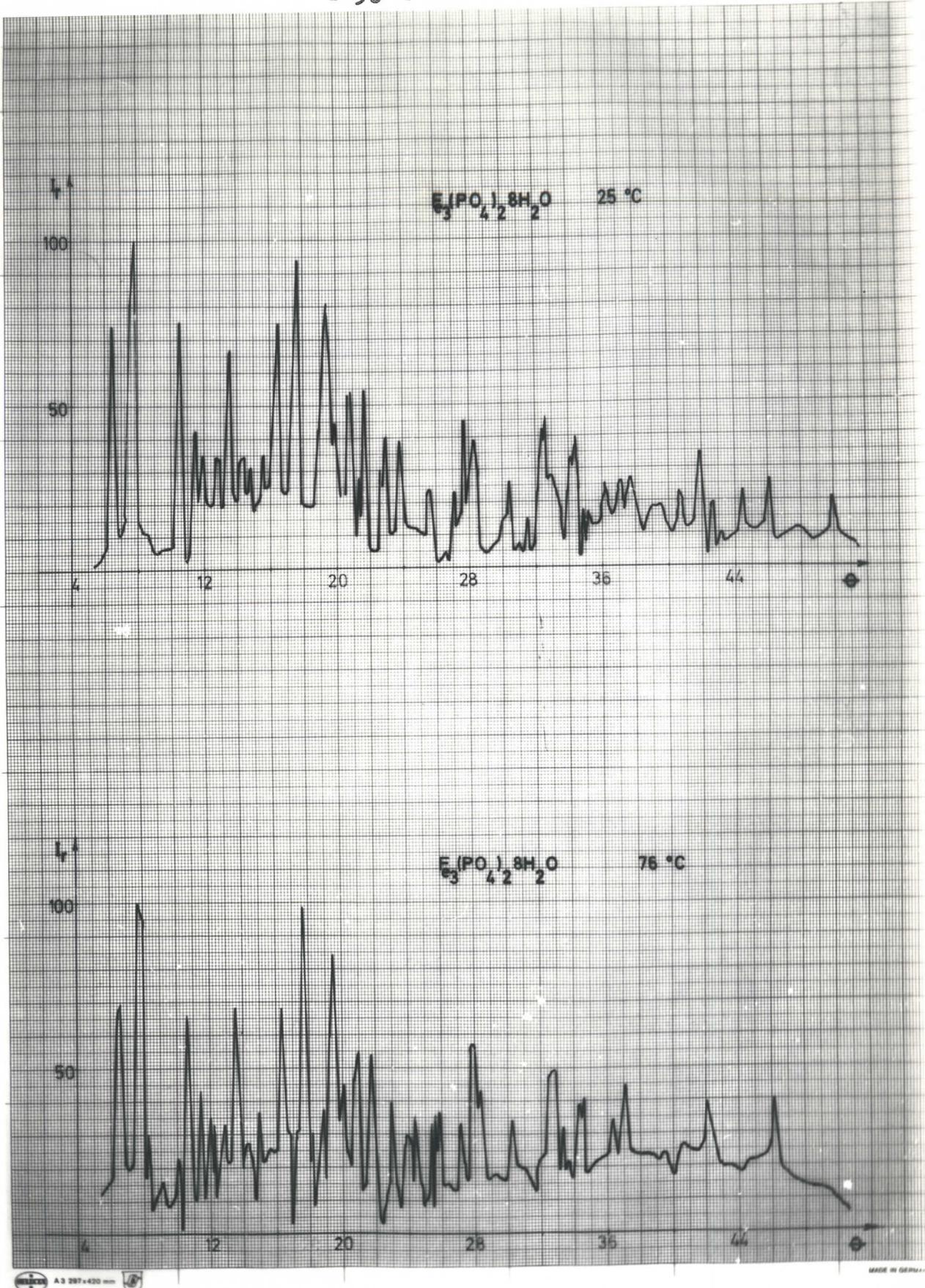
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 97°C - 1 h.



$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 108°C - 1 h.



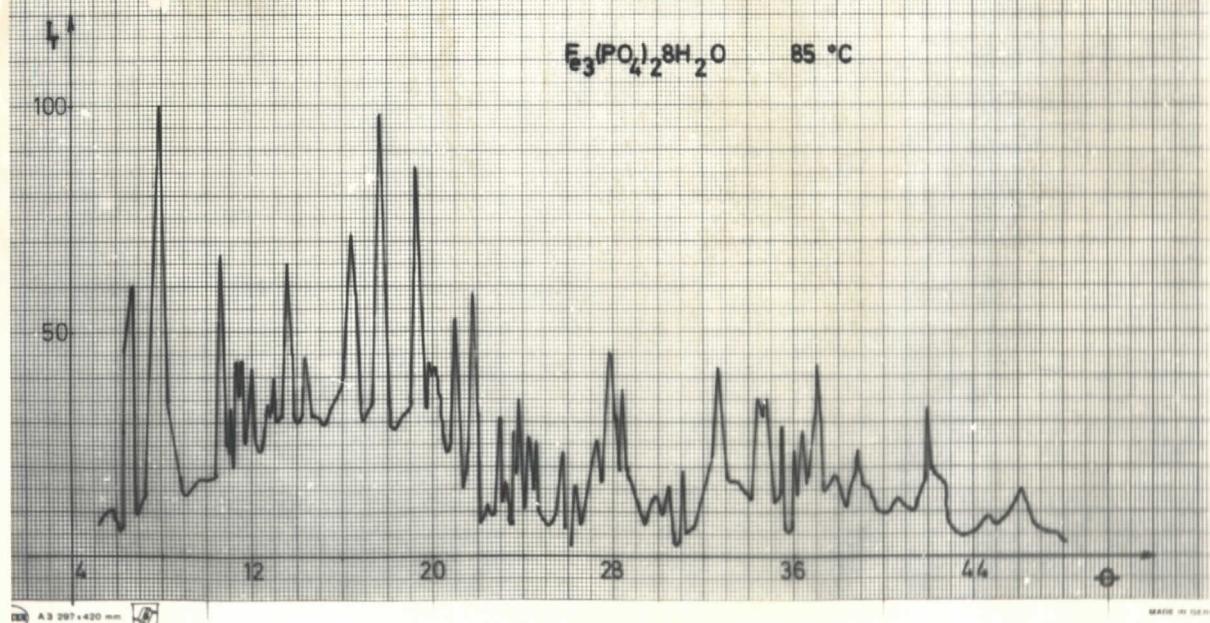
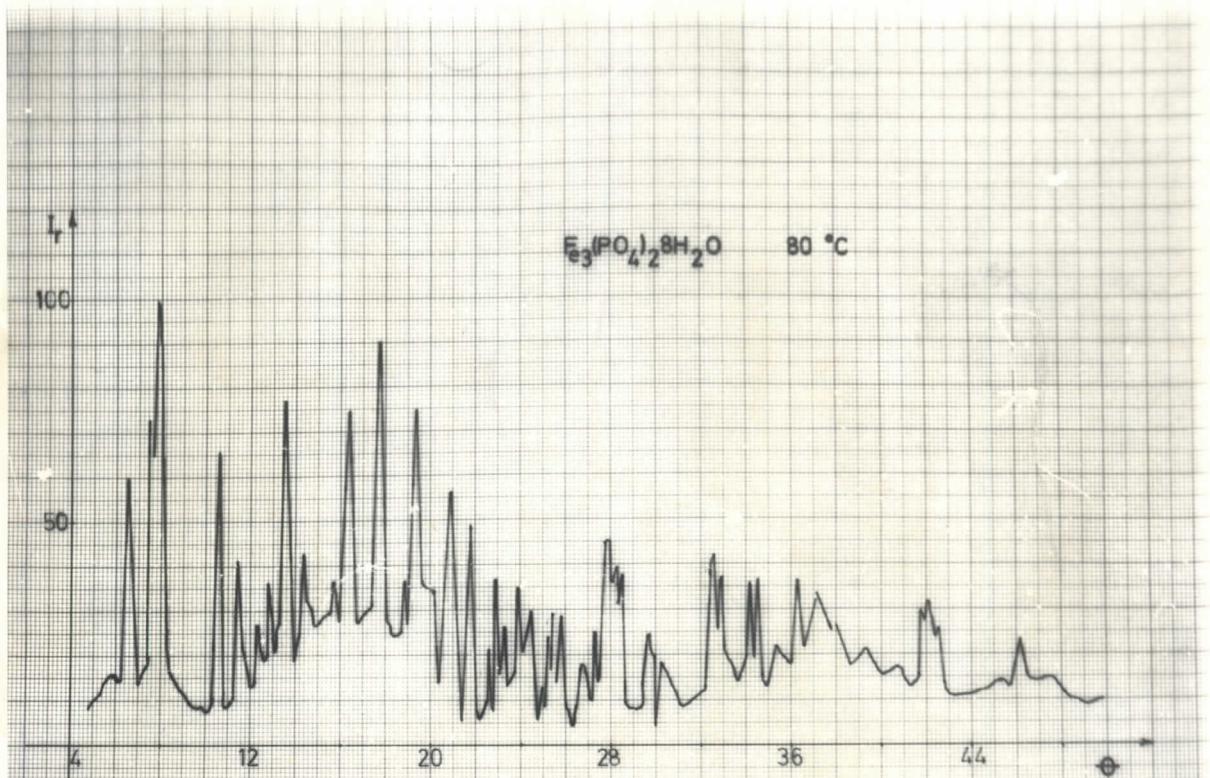
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Zagrevan na 124°C - 1 h.



A3 297x420 mm

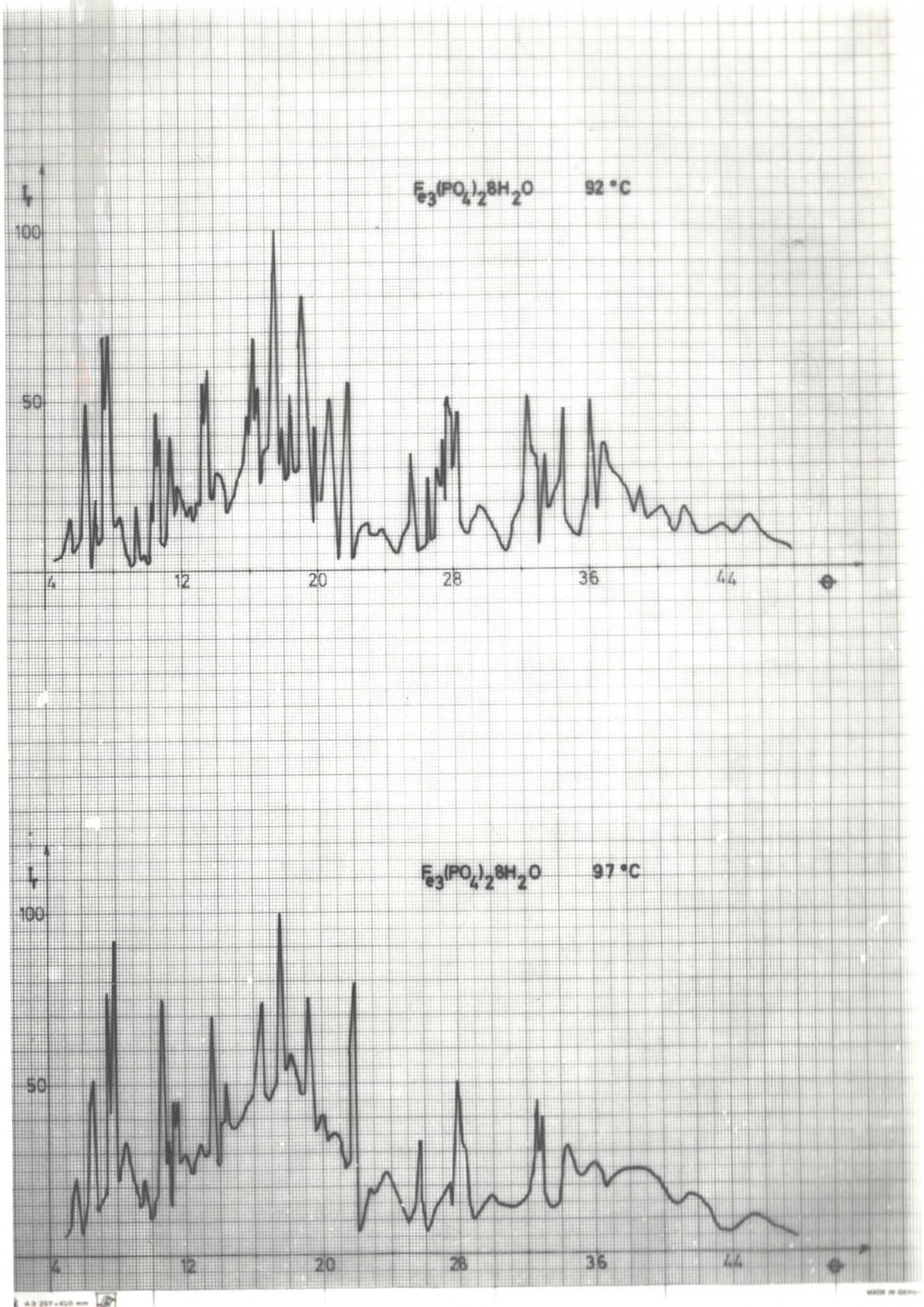
MADE IN GERMANY

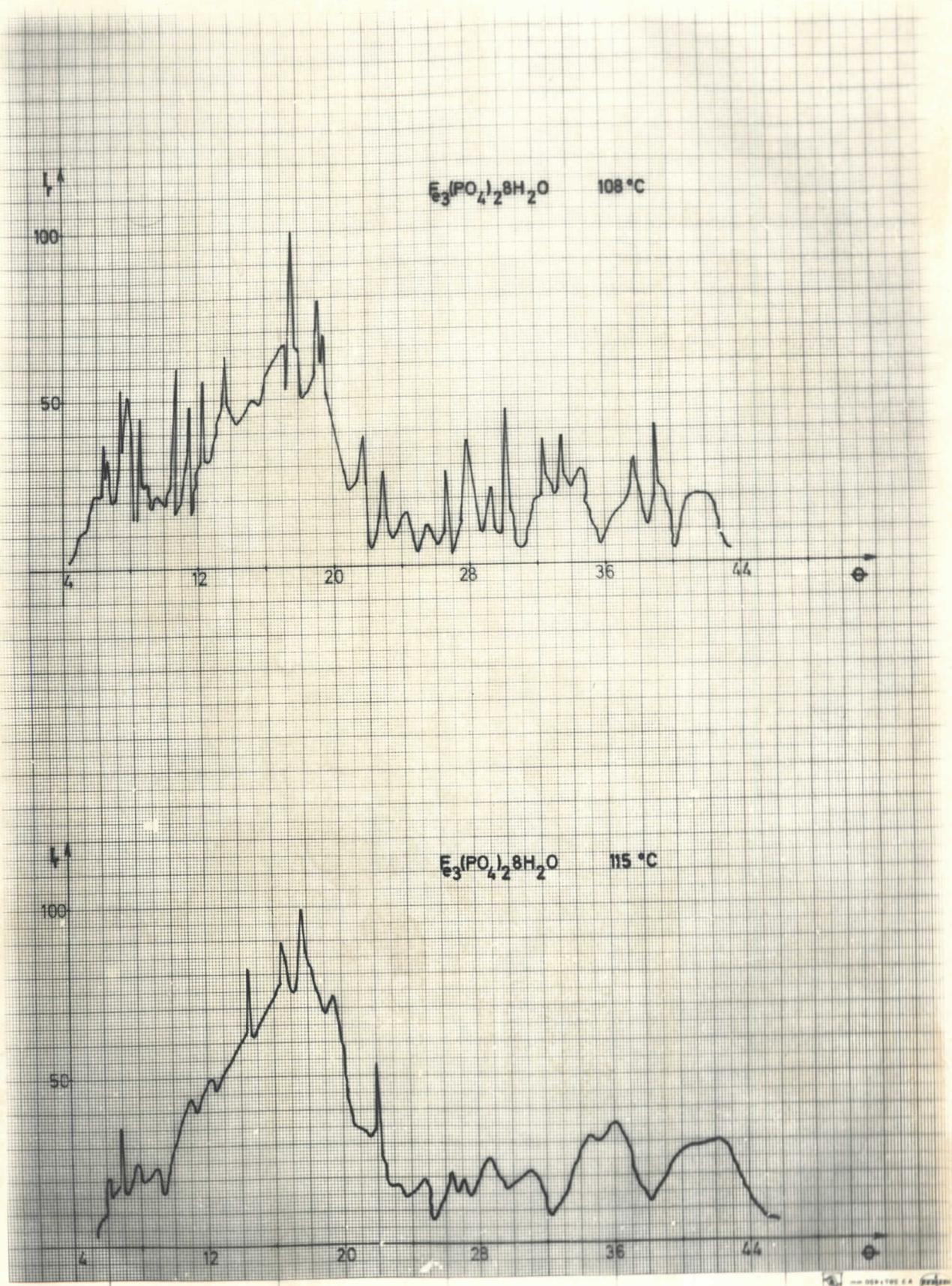
- 31 -



sl. 15

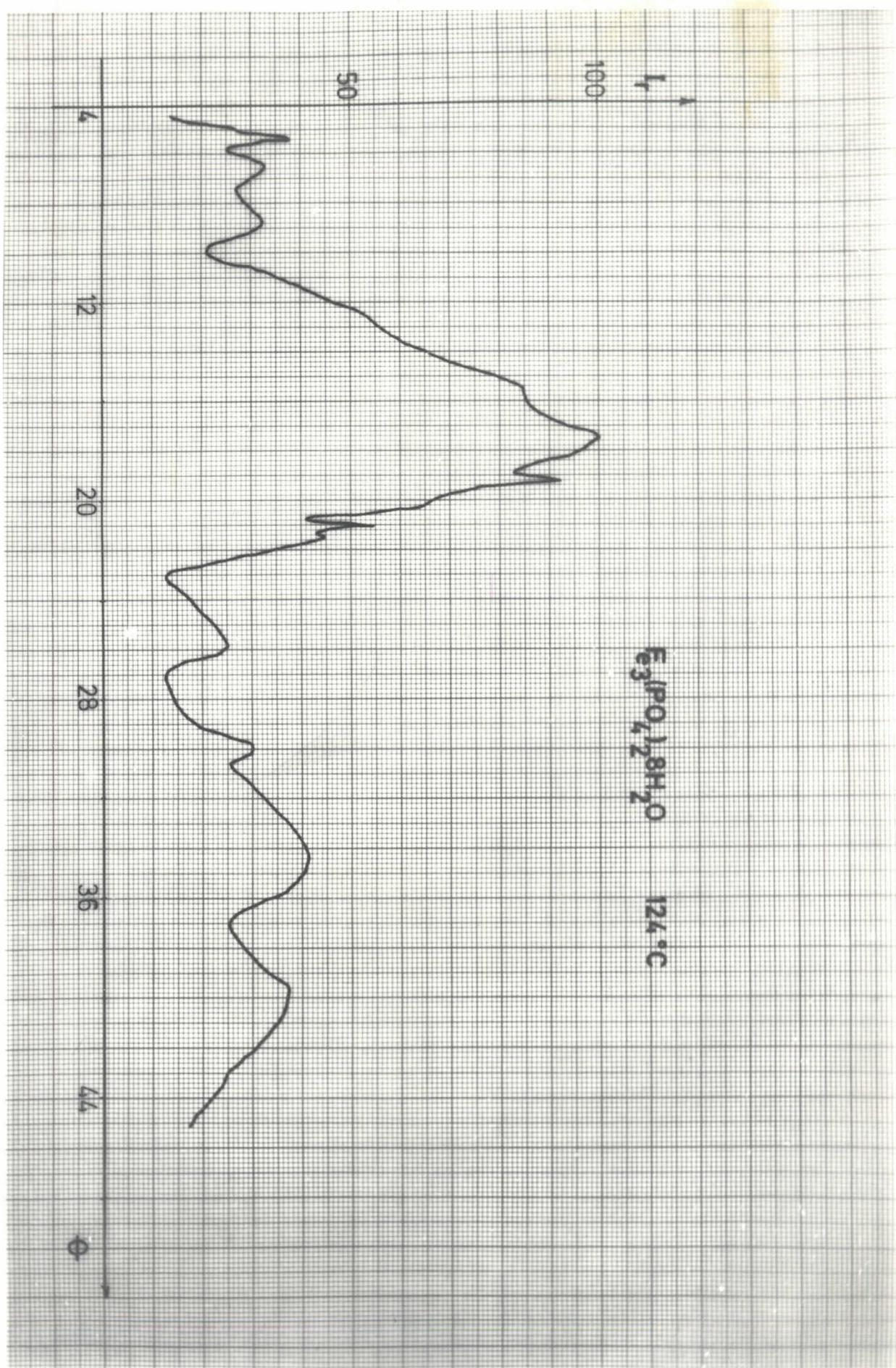
15

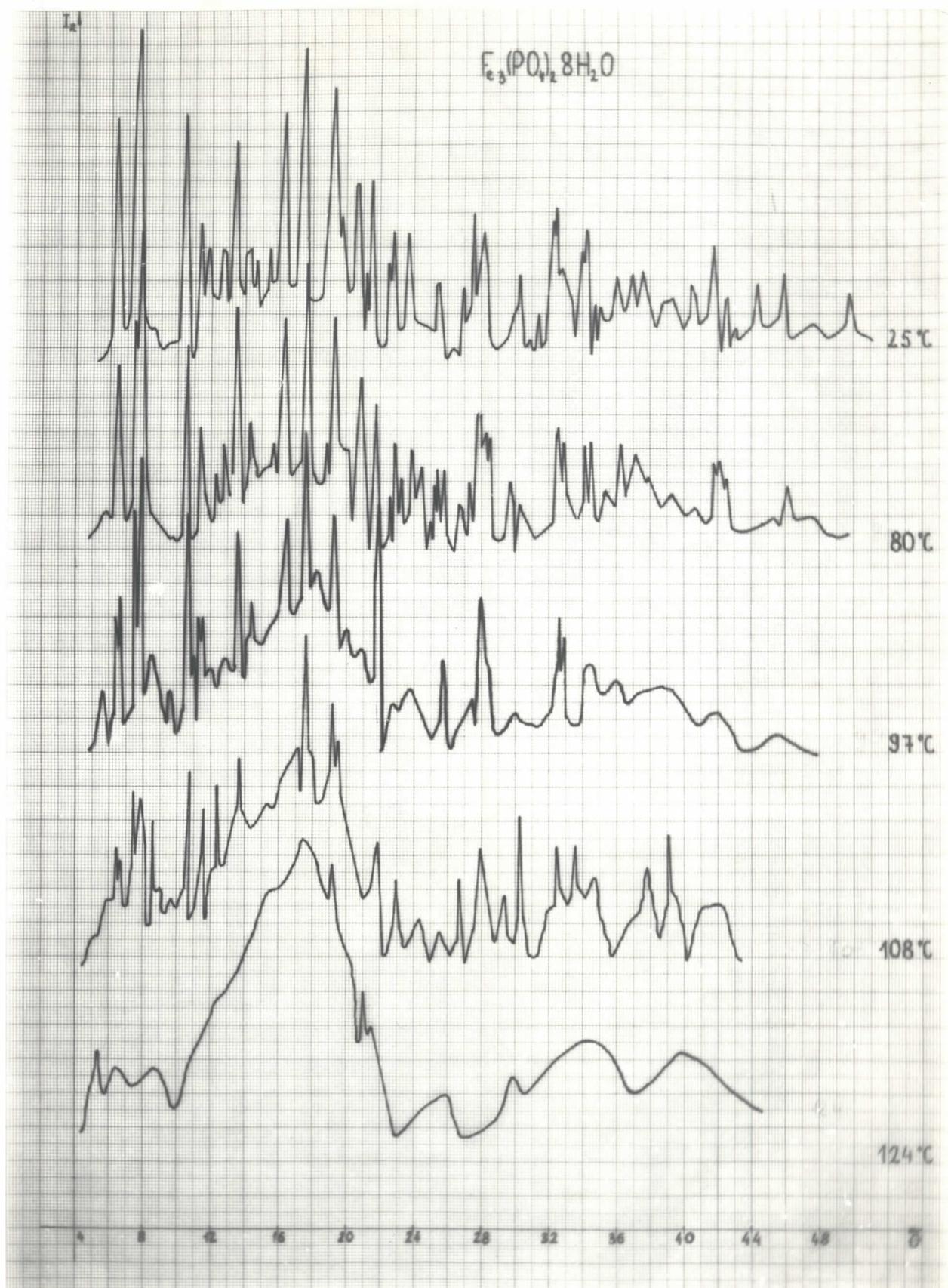




THANKED IR SOAM

— DOROTHY C. —





Uporedni fotometrijski dijagram

ji uporedjivali sumu apsolutnih vrednosti intenziteta difrakovanog X-zračenja, videli bismo da ona opada, jer difrakciona moć celog kristala opada, ali relativni odnos jednih linija prema drugima pokazuje porast. Takođe na temperaturi iznad 80°C neke linije počinju da se cepaju. Ova pojava je posledica periodičnog pomeranja atoma. Linije su manje definisane (misli se na njihov položaj, razmazuju se i povećava se fon. Ova pojava proizilazi usled odstranjanja pojedinih atoma. Preostali atomi nenapuštaju svoj ravnotežni položaj, ali stiču više slobode i rasporeduju se oko tih položaja sa tolerancijom koja je sada veća nego u neoštećenom kristalu. I najmanje pomeranje reda veličine 10^{-3} \AA mogu da izazovu primetne promene u intenzitetu.

Znajući da je u toku dekompozicije jedini promenljivi faktor - strukturni faktor, a koji je ujedno i odgovorni faktor za intenzitet pojedinih linija, može se vršiti računska analiza čitavog procesa. Računskim putem vršiti analizu strukturalnog faktora, eliminacijom ovog ili onog atoma i kakve bi te posledice imalo na intenzitet difrakcije. Na taj način koristeći eksperimentalne rezultate, može se tačno ustanoviti koji atomi i sa kog položaja su odstranjeni u toku dekompozicije. Naravno, to zahteva komplikovan računski postupak, a i prethodno poznavanje kristalne strukture.

Određivanje procenta uredjenosti

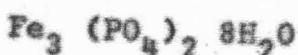
Difrakcioni snimci koji su pržene na temperaturi iznad 100°C toliko se pojednostavljaju da nedvosmisleno ukazuju na veliko oštećenje strukture. U tom cilju izvršena je analiza uredjenosti da se utvrdi u kojoj meri je došlo do oštećenja kristala. Radi toga, izvršena je još jednom fotometriranje snimaka ručno, jer pisač ne poseduje logaritamsku skalu. Svi intenziteti su na dijagramu obračunati tako da je intenzitet najjače, ali nije zajedno sa fonom uzet za 100. Prethodno je izvršena korekcija za nulti fon. Nula fona jae određena tako, što je najniža tačka dijagrama uzeta za nulu (izmedju 30 i 32 stepena Braggovih). Intenziteti linija i fona mereni su integralno pomoću planimetra. Korekcija za nekoherentno zračenje nije vršena. Fon za vazduh

i kapilarnu cevčicu nije posebno korigovan, jer je zanemarljiv. Linija fona je vučena kontinuirano ispod difrakcionih linija, tako da su neidentifikovani mali maksimumi, koji se javljaju kao posledica defekata uračunati u intenzitet uredjene difrakcije. (Slike 19, 20, 21).

Kao rezultat merenja data su tri fotometrijska dijagrama na kojima je računat procenat neuredjenosti. Na svakom dijagramu naznačena je i temperatura grejanja (Slike 19, 20, 21). Rezultati merenja prikazani su tablično (tablica 1). Procenat uređenosti računat je pomoću ranije b) objašnjene formule

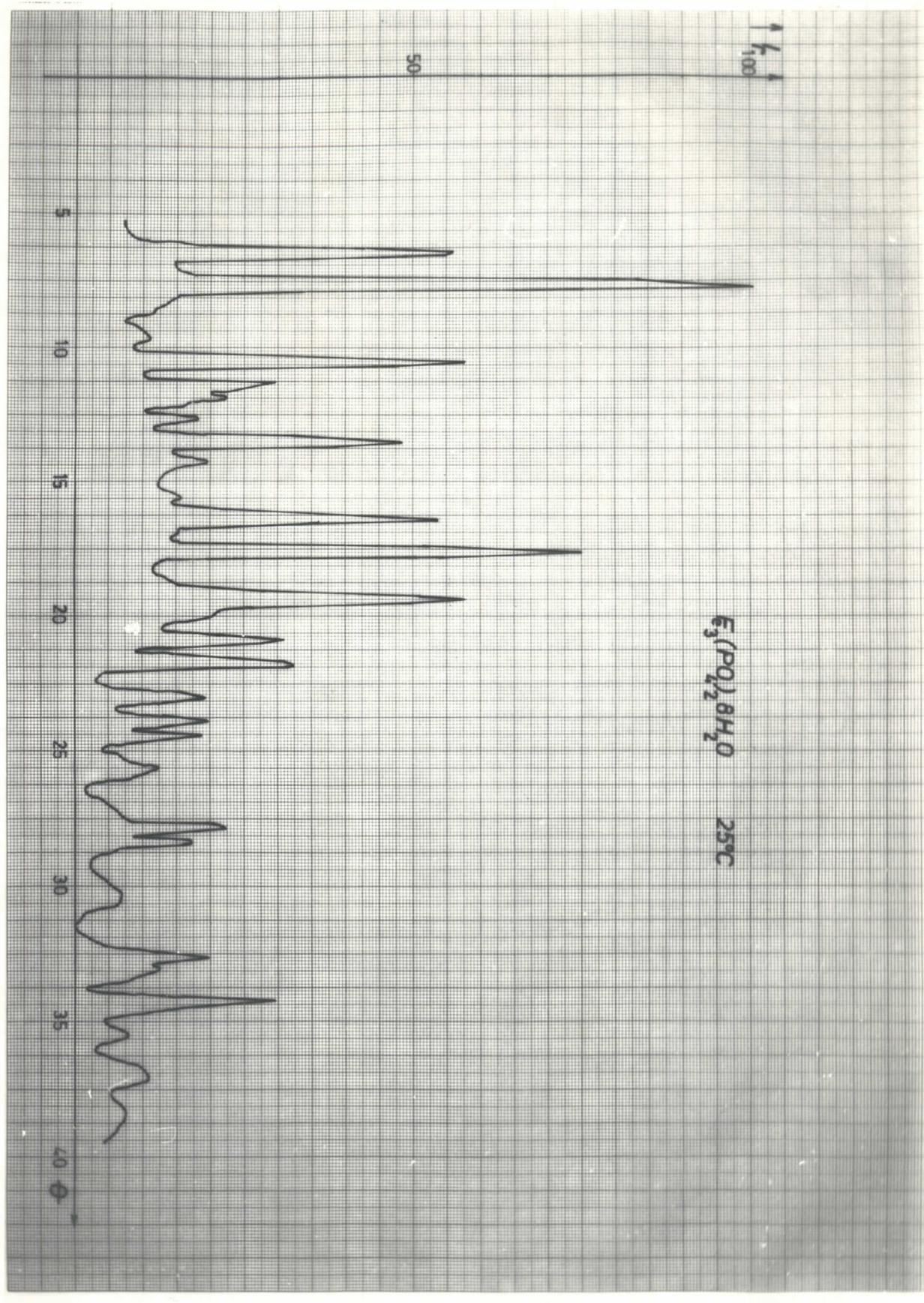
$$x_t = \frac{1 - F_o / F_t}{L_o / L_t - F_o / F_t}$$

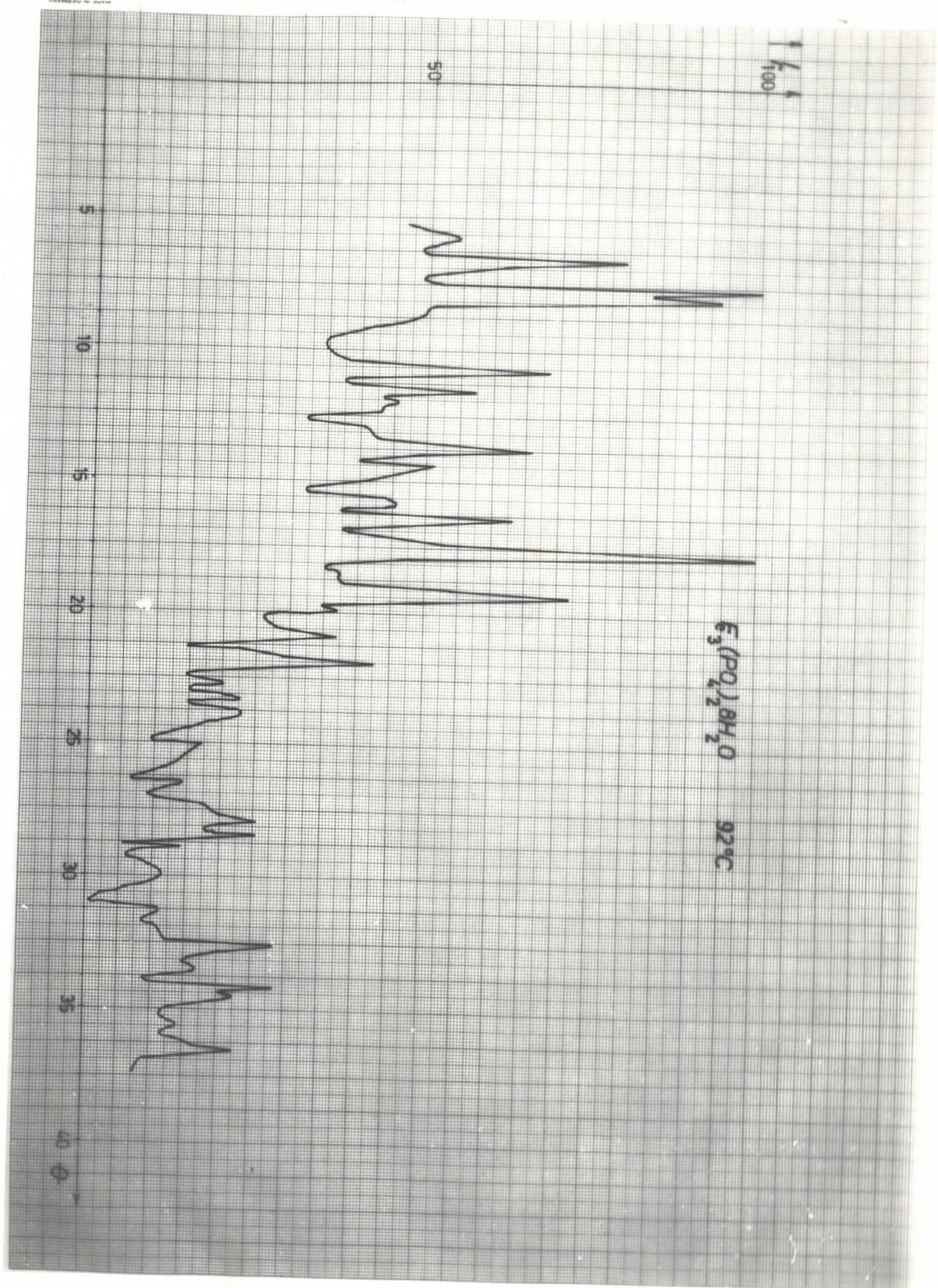
Tablica 1



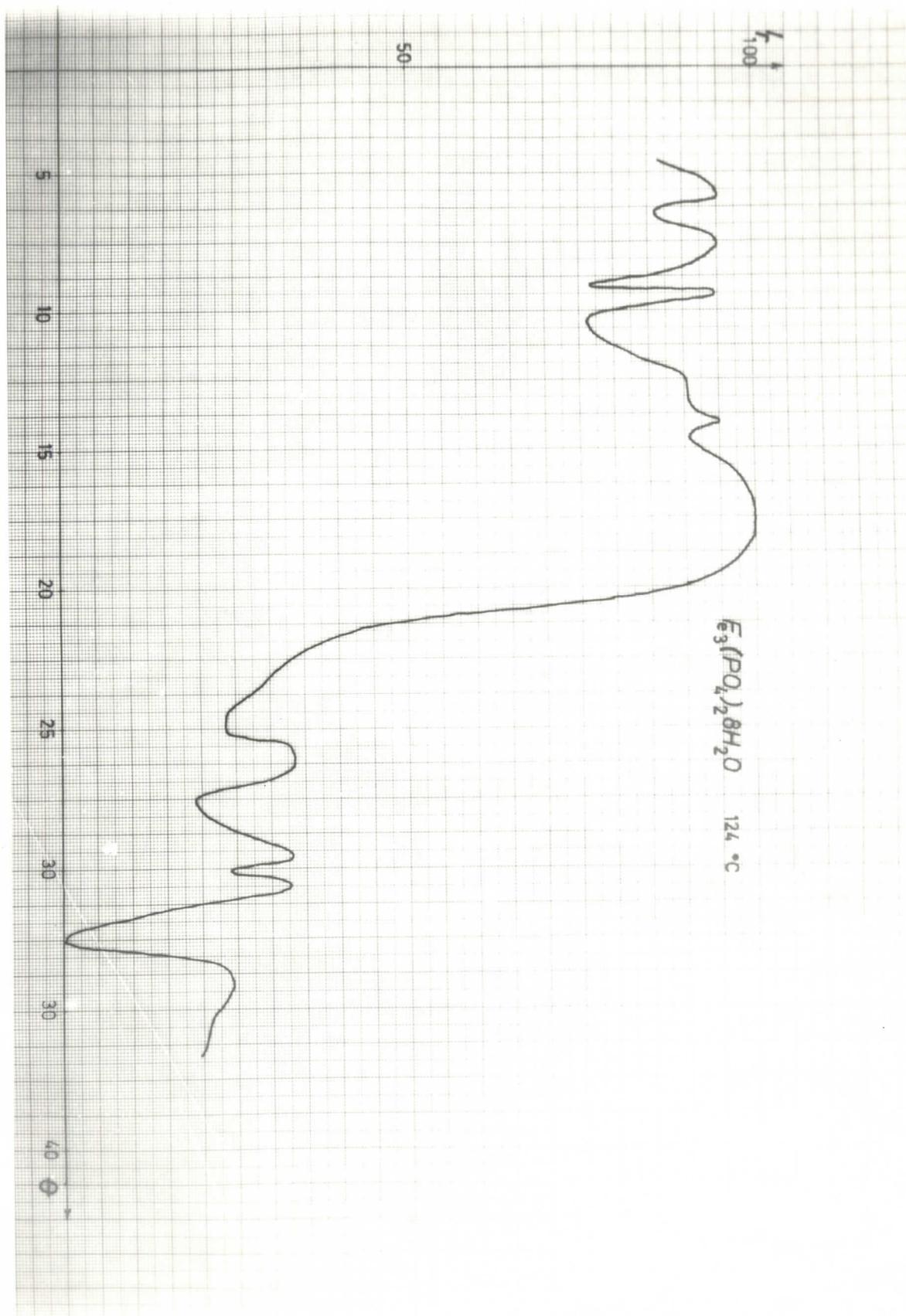
Uzorak t°C	L _n	F _n	L _o /L _t	F _o /F _t	x _t
25	73,88	26,12	1	1	100%
92	39,95	60,05	1,87	0,43	39,5%
124	30,88	69,12	2,39	0,38	30,8%

Dobijene rezultate za procenat uredjenosti ne treba shvatiti formalno. Ako imamo na primer kristal koji je 50% oštećen, možemo reći da iz procanta proizilazi da je svaki drugi motiv oštećen, no ništa dalje. Suštinski posmatrajući, možemo zaključiti da je raspored oštećenih motiva daleko komplikovaniji od prostog rasporeda po sistemu svaki drugi. Naime, jedan isti motiv koji je oštećen može biti u jednoj ravni, koja je po svojim vezama energetski visoka, tek svaki deseti, a u drugoj ravni, koja kroz taj motiv prolazi, to može biti svaki, što bi odgovaralo oštećenju od loč. Broj ravnih koje mogu biti pogodjene za jednu odredjenu temperaturu ipak je u nekoliko ograničen, ne može se u beskonačnost povećavati sa vremenom grejanja, ali procenat oštećenja pogodjenih ravnih svakako je i funkcija vremena.





- 40 -



Z A K L J U Č A K

Na osnovu prikazanih rezultata možemo zaključiti da zagrevanjem kristala vivijanita ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dolazi do njegovog termičkog oštećenja. Kristal je prilično nestabilan na temperaturu, jer njegovo oštećenje počinje već na 60°C . Znači, da su u pitanju male energije veze pojedinih motiva. Međutim, nasuprot očekivanju nije došlo do prekrystalizacije, iako se to realno očekivalo. Zbog toga TG merenja nisu u potpunosti dala odgovor na postavljena pitanja. Difrakciona merenja potvrdila su rezultate te TG analize i na osnovu njih upotpunili smo naše saznanje o procesu termičke dekompozicije. Rezultati analize, kako TG tako i difrakcione nisu dali tačan i precizan odgovor, šta se tačno dešava u toku dekompozicije. Koji atomi, sa kojih mesta, uz koliki uložak energije bivaju odstranjeni sa svojih mesta. Zato je potrebna dublja i komplikovana analiza. To ustvari i nije bio cilj ovoga rada. Njegova svrha je bila da se odredi temperaturni dijapazon izmedju kojih se formiraju nestabilna kristalna stanja sa nestehiometrijskim odnosima. Time on može da posluži kao uvodna priprema za dalja istraživanja.

- - - - -

LITERATURA

Dr.S. Carić: Neizotermni procesi parcijalne dekompozicije
kao mogućnost stvaranja vakancija u kristalu -
Slučaj termičke dekompozicije organskih soli
Fe, Co, Ni.
Godišnja Filozofskog fakulteta u N.Sadu; 1968.

Dr.S. Carić - Č.Loboda: Rendgenostruktурно praćenje parcijalne
neuredjenosti kristala kod nekih organskih soli;
Zbornik radova prirodno-matematičkog fakulteta;
Novi Sad; 1971.

Dr.S.Carić: Uvod u fiziku čvrstog stanja (skripta);
Novi Sad, 1969.

Č.Buranj: Promene kristalnog stanja nekih soli organskih kiselina
pri termičkoj dekompoziciji; Diplomski rad;
Novi Sad, 1968.

W.Eendlandt: Thermal methods of analysis; Interscience Publisher;
J.Wiley; New York; 1964.

C.Duval: Inorganic Thermogravimetric Analysis; Elsewhere Publishing
Company; Amsterdam, London, New York; 1963.

Ch.Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja; Savremena administracija;
Beograd; 1970.

Dr.L.Gillemot; Anyagszerkezettan és anyagvizsgálat: Tankönyvkiadó
Budapest 1967.