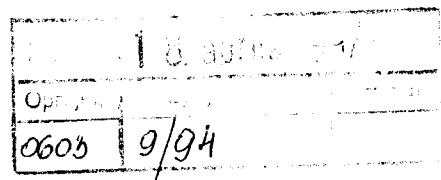


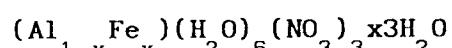
D-354

UNIVERZITET U NOVOM SADU
Pриродно-математички факултет



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

PROMENA NEKIH FIZIČKIH PARAMETARA U FUNKCIJI
KONCENTRACIJE X U ČVRSTIM RASTVORIMA



- diplomski rad -

Mentor:

Dr Agneš Kapor

Simović Renata

Novi Sad, 1997.

354



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

Ovim putem želim da izrazim svoju zahvalnost mentoru dr Agnes Kapor, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta za svestranu pomoć pri izradi diplomskog rada, kao i docentu dr Dušanu Lazaru, Milici Vučinić i svim članovima Laboratorije.

SADRŽAJ:

UVOD	2
1. TEORIJSKI DEO	3
1.1 Razmere atoma i jona	3
1.2 Potencijal jonizacije hemijskih elemenata	4
1.3 Afinitet ka elektronu i elektronegativnost elemenata	5
1.4 Jonska veza	5
1.5 Kristali sa jonskom vezom	6
1.6 Fizičke osobine jonskih kristala	7
1.7 Klasifikacija jonskih kristala	7
1.8 Voda u strukturama jonskih kristala	8
1.9 Polimorfizam	9
1.10 Polimorfizam gvožda	11
1.11 Izotipija, homeotipija i heterotipija	11
1.12 Izomorfizam	12
1.13 Čvrsti rastvori	14
1.14 Strukturne promene kod čvrstih tela i tečnosti u blizini temperature faznog prelaza	17
1.15 Čvrsti rastvori čije se komponente uzajamno neograničeno rastvaraju	18
1.16 Uticaj razmera i polarizacije jona na faznu ravnotežu	20
1.17 Izomorfizam $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	23
2. EKSPERIMENTALNI DEO	25
2.1 Određivanje gustine kristala	25
2.2 Kvalitativna analiza uzorka na osnovu difraktograma praha	27
2.3 Određivanje tačke topljenja	28
2.4 Određivanje parametara elementarne čeliјe kristala	30
3. ZAKLJUČAK	36
Literatura	37

UVOD

U ovom radu su ispitivani čvrsti rastvori koji su dobijeni mešanjem izomorfnih jedinjenja $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ u različitim molarnim odnosima. Ispitivane su promene nekih fizičkih parametara u zavisnosti od procentualnog sadržaja jednog izomorfognog jedinjenja u drugom. U tom cilju korištene su sledeće metode: za određivanje gustine metoda lebdenja i metoda piknometra, za određivanje tačke topljenja metoda temperaturskog praćenja X-ray difraktograma za prah, a za određivanje parametara elementarne čelije metode difrakcije X-zraka na monokristalu (oscilatorna i Vajsembergova metoda).

Pošto su u ovom radu ispitivani čvrsti rastvori sa jonskom vezom koji u svojoj strukturi sadrže vodu, u teorijskom delu su uopšteno razmatrani čvrsti rastvori, jonski kristali, njihove fizičke osobine i klasifikacija kao i voda u strukturama jonskih kristala. Takođe u radu su opisani izomorfizam, polimorfizam, izotipija, homeotipija i heterotipija. Dat je primer strukturne promene kod čvrstih tela u blizini temperature faznog prelaza. Razmatran je i uticaj razmera i polarizacije jona na faznu ravnotežu, kao i dijagram faznih ravnoteža za čvrste rastvore čije se komponente uzajamno neograničeno rastvaraju.

1. TEORIJSKI DEO

1.1 RAZMERE ATOMA I JONA

Svi atomi i joni zauzimaju određeni prostor. U prvoj aproksimaciji njihov oblik se može smatrati sfernim. Dimenzije atoma se mogu menjati u zavisnosti od uslova, naprimjer od broja susednih atoma. U vezi s tim radijusi atoma i jona se poimaju uslovno više kao dimenzijske sfere njihovih dejstava.

Rastojanje između katjona i anjona u kristalima se može odrediti pomoću rendgenostrukturne analize, ali je teško reći koji deo međujonskog rastojanja dolazi na katjon a koji na anjon. Međutim iz rendgenostrukturalnih podataka lako je odrediti razliku veličina jonskih radijusa, poređenjem međujonskih rastojanja struktura istog tipa u kojima je jedan element različit.

Lande (1920g) je predložio način proračuna veličine jonskih radijusa za strukture, koje su obrazovane od većih anjona i manjih katjona. U tom slučaju pakovanje je sazданo od anjona, i katjona koji se nalaze u praznom prostoru između anjona ne pokazujući uticaj na međujonsko rastojanje. U strukturama takvog tipa radius anjona se može izračunati kao polovina rastojanja između dva susedna anjona.

Magnezijum selenid kristališe u strukturu tipa NaCl. Iz geometrijskih razmatranja se može izračunati radius jona selena $r(\text{Se}) = (\sqrt{2})/4 = 1.92\text{\AA}$, a znajući dimenzije jednog jona mogu se izračunati ostali.

Goldšmit (1926g) je izračunao jonske radijuse skoro svih jona. On je uzeo za polazni ne radius jona selena kako je to radio Lande, nego jonske radijuse fluora (1.33\AA) i kiseonika (1.32\AA), koje je teorijski izračunao Vazašern (1923g) na osnovu refraktometrijskih podataka. Oba metoda su dala skoro jednake rezultate.

Veličina jonskih radijusa zavisi od koordinacionog broja jer se elektronski omotač deformiše pod uticajem susednih jona suprotnog znaka. Obično su jonski radijusi dati za koordinacioni broj 6. Izmena koordinacionog broja dovodi do izmene jonskog radijusa, za $k.b.=4$ jonski radius se smanjuje za 6%, za $k.b.=8$ se povećava za 3%.

Jonski radijusi zavise i od hemijske prirode okolnih jona suprotnog nai elektrisanja i od položaja elemenata u periodnom sistemu.

U grupama dimenzijskih jona se povećavaju sa porastom rednog broja, jer se u svakoj sledećoj periodi dešava popunjavanje nove elektronske ljeske.

U periodama radijusi jona se smanjuju sa rastom rednog broja. Povećanje pozitivnog naboja u tom slučaju dovodi ka veoma velikom sabiranju ljeski.

Anjoni su po pravilu veći od katjona jer upoređujući ih sa neutralnim atomima istog elementa imaju više elektrona.

Dva srodnna pravila, promena dimenzijskih jona sa povećanjem rednog broja (smanjenje u periodama i povećanje u grupama) objašnjava zašto joni nekih elemenata, koji leže na dijagonali (od levog gornjeg ugla do desnog donjeg) u periodnom sistemu, imaju približno jednake dimenzijske. To što joni različite valentnosti imaju jednake dimenzijske objašnjava pojavu uzajamne zamene jona u kristalnoj strukturi pri obrazovanju čvrstih rastvora.

Atomski radijusi se menjaju na analogni način, u grupama se povećavaju od vrha prema dole, u periodama se smanjuju sleva na desno.

Poznavanje dimenzijskih atoma i jona omogućava objašnjenje kristalohemijskih i fiziko-hemijskih pojava, na primer čvrstinu jedinjenja, temperaturu topljenja, ključanja itd. Međusobni odnos dimenzijskih katjona i anjona pokazuje znatan uticaj na tip kristalne strukture jonskog jedinjenja.

1.2 POTENCIJAL JONIZACIJE HEMIJSKIH ELEMENATA

Potencijal jonizacije je energija neophodna za otkidanje jednog elektrona od atoma i obično se izražava u elektron-voltima (eV). 1 eV je energija koju dobija elektron prolazeći kroz polje sa razlikom potencijala od 1 V.

Vrednost potencijala jonizacije zavisi od veličine radijusa atoma. Što je atom manji, ili što su valentni elektroni bliži jezgru tim je leže njihovo otkidanje.

U periodama maksimalnu vrednost potencijala jonizacije imaju inertni gasovi. Potencijal jonizacije slično radijusu atoma i jona je periodična funkcija rednog broja. Lakše otpuštaju elektrone atomi onih elemenata kod kojih je u spoljašnjem elektronskom sloju relativno malo

elektrona.

To su uglavnom elementi prve tri grupe periodnog sistema. Sa malim vrednostima potencijala povezana su takva svojstva kao što su visoka elektroprovodljivost i toplotna provodljivost, mogućnost fotoelektrične emisije pod dejstvom elektromagnetskih talasa.

1.3 AFINITET KA ELEKTRONU I ELEKTRONEGATIVNOST ELEMENTA

Afinitet ka elektronu je energija koja se oslobada pri vezivanju elektrona za atom. Ta energija je mera veze između atoma i vezanih elektrona. Što je atom manji elektron je jače vezan. Najveći afinitet ka elektronu imaju elementi, čiji atomi imaju spoljašnju ljudsku popunjenu a najmanju elementi sa delimično popunjenoj spoljašnjom ljudskom.

Sposobnost vezivanja atoma sa elektronima se naziva elektronegativnost. Poling je koristeći termodinamičke podatke za jedinjenja koja sadrže određeni element, predložio skalu elektronegativnosti. Sa porastom radijusa atoma tendencija ka vezivanju spoljašnjih elektrona se smanjuje. U periodama je elektronegativnost s tim veća što je više elektrona u spoljašnjoj ljudsci atoma.

Atomi metala prve grupe periodnog sistema otpuštaju jedini elektron koji se nalazi u spoljašnjoj ljudsci. U drugoj i trećoj grupi otpuštanje elektrona postaje teže, sa rastom pozitivnog nadelektrisanja i smanjenjem dimenzija atoma. Počev sa četvrtom grupom pojavljuje se tendencija ka primanju elektrona i izgradnje spoljnje ljudske do okteta plamenitog gasa ($s^2 p^6$). To objašnjava karakter promene svojstava elemenata u periodama: od elektropozitivnih metala do elektronegativnih nemetala.

1.4 JONSKA VEZA

Jonska (heteropolarna) veza je uzrokovana uzajamnim elektrostatičkim dejstvom suprotno nadelektrisanih jona. U saglasnosti sa Kulonovim zakonom joni se privlače silom proporcionalnoj nadelektrisanju valjnosti i obrnuto proporcionalnoj kvadratu rastojanja među njima. Kao kriterijum obrazovanja jonske veze javlja se razlika u vrednosti elek-

tronegativnosti elemenata. Naprimjer za cezijum i fluor $\Delta=4.0-0.7=3.3$ odakle sledi da je cezijum fluorid tipično jonsko jedinjenje.

Razlikujemo strukture, koje su obrazovane od sledećih tipova jona:

1. Katjoni bez elektrona koji sadrže samo jezgro: H^+, D^+, T^+ .
2. Joni tipa helijuma, koji imaju ljudsku $1s^2$. To su katjoni elemenata druge periode i H^- .
3. Katjoni i anjoni sa elektronskim ljudskama tipa plemenitih gaseva ($s^2 p^6$).
4. Joni sa 18 elektrona na spoljašnjoj ljudsci ($s^2 p^6 d^{10}$) koji se nazivaju joni tipa bakra.
5. Joni koji sadrže 2 elektrona u poslednjem sloju i 18 elektrona u predposlednjem sloju ($s^2 p^6 d^{10} s^2$).

1.5 KRISTALI SA JONSKOM VEZOM

Kod jonskih kristala postoji tendencija ka ostvarivanju gustog pakovanja u prostoru. Oblik jona se aproksimativno smatra sfernim. Prema Magnusovom pravilu oblik koordinacionih poliedara zavisi od odnosa radijusa katjona (r_k) i radijusa anjona (r_a). Što je manji katjon u odnosu na anjon tim je manji koordinacioni broj katjona. Katjoni sa većom valentnošću po pravilu su manji od katjona sa manjom valentnošću.

Kod jonskih kristala gubi se smisao pojma molekula. Na primer kad se razmatra kristalna struktura NaCl ne mogu se izdvojiti pojedinačne molekule, jer je svaki Na^+ okružen sa šest Cl^- i obratno. Jonski kristal se može razmatrati, kao gigantski polimolekul određen dimenzijama kristala. Hemijske formule jonskih kristala određuju samo stehiometrijske odnose između raznoimenih jona. Budući da u takvom kristalu nema molekula koji su izolovani jedni od drugih u ovom slučaju se obično govorи o broju molekula u elementarnoj ćeliji (u strukturi NaCl $Z=4$).

1.6 FIZIČKE OSOBINE JONSKIH KRISTALA

Fizičke osobine jonskih kristala zavise od tipa strukture, valentnosti jona i rastojanja medu njima. Jonska veza je veoma čvrsta

i zato jonski kristali imaju veću vrednost tvrdoće i visoku temperaturu topljenja. Pri istom tipu strukture tvrdoča i temperatura topljenja je tim veća, što je veća valentnost jona i manji njihov radijus. Na tvrdoču kristala takođe utiče koordinacioni broj. Kad dve supstance imaju približno jednake dimenzijske jone i jednaku valentnost, veću tvrdoču će imati jedinjenje sa većim koordinacionim brojem.

Koefficijent toplotnog širenja β jonskih kristala u većini slučajeva je prilično mali budući da su sile uzajamnog privlačenja jona znatne. Što je veće rastojanje između jona (zbog promene dimenzija anjona) veći je koefficijent β , a što je veća valentnost jona pri skoro jednakim rastojanjima među jonima, vrednost β je manja.

Vrednost β raste sa uvećanjem koordinacionog broja.

Koefficijent stišljivosti jonskih kristala ima po pravilu najveće vrednosti zbog uzajamnog odbijanja elektronskih omotača susednih jona. Stišljivost takvih kristala zavisi od stepena popunjavanja prostora. Što je manja popunjenošt prostora s tim je veće rastojanje između jona i veća sposobnost kristala za promenu zapremine (dV) pod dejstvom pritiska (dP).

Što je veća valentnost jona pri skoro jednakim rastojanjima među njima s tim je manji koefficijent stišljivosti.

1.7 KLASIFIKACIJA JONSKIH KRISTALA

Strukture svih kristala sa jonskom vezom mogu se podeliti u tri grupe. U prvu grupu spadaju joni koji ne obrazuju izolovane komplekse. To su izodesmičke strukture i one se mogu podeliti na dve podgrupe:

1. Jednokatjonske strukture tipa A_mB_n (na primer $NaCl$, $CsCl$, CaF_2 , TiO_2).

2. Višekatjonske strukture koje sadrže dva ili više katjona (na primer bledocrveni rubin $MgAl_2O_4$, magnetit $Fe^{II}Fe^{III}_2O_4$).

Kod druga dva tipa jonskih struktura, koje se nazivaju anizodesmičke i mezodesmičke postoje izolovane grupe atoma koje obrazuju kompleksne jone.

Kod anizodesmičkih struktura joni koji obrazuju komplekse jače privlače kiseonik nego katjone koji se nalaze u spoljašnjoj sferi.

Na primer u strukturi kalcijum sulfata $CaSO_4$ tetraedarski kompleksi anjon ima valentnost 2-. Jačina veze između centralnog jonai

atoma kiseonika može se predstaviti kao količnik; deljenjem valentnosti $S(6+)$ sa brojem atoma kiseonika koji ga okružuju ($6/4=3/2$). Odavde sledi da od valentnosti kiseonika ($2-$) na vezu sa jonom koji obrazuje kompleks dolazi $3/2$ a na vezu sa katjonom kalcijuma samo $1/2$. Četiri atoma kiseonika koji okružuju atom sumpora povezani su sa njim sa šest valentnih veza ($4 \cdot 3/2 = 6$) i samo sa dve sa katjom kalcijuma ($4 \cdot 1/2 = 2$).

Kod mezodesmičkih struktura centralni jon privlači kiseonik i ostale jone koji ulaze u sastav kompleksnog anjona sa jednakom silom kao i jone iz spoljašnje sfere. Kao primeri mezodesmičkih struktura javljaju se silikati, borati, germanati. Kod silikata anjon SiO_4^{4-} ima tetraedarsku strukturu. Deleći valentnost silicijuma ($4+$) sa brojem kiseonika koji ga okružuju, dobija se $4/4=1$. To znači da svaki kiseonik utroši samo polovinu svog naboja na vezu sa drugim katjonima. Kiseonik može istovremeno pripadati dvoma tetraedrima SiO_4^{4-} koji se dodiruju vrhovima. Na tome se zasniva mogućnost povezivanja tetraedara SiO_4^{4-} u nizove, prstenove i slojeve.

Evans je dalje razmatrao predstavu o anizodesmičkim strukturama podelivši ih u tri podgrupe:

- 1). strukture bez vode
- 2). strukture koje sadrže molekule vode
- 3). strukture koje sadrže vodonik

Uloga vodonika kod jonskih struktura se dosta razlikuje od uloge drugih katjona zbog njegovih posebno malih dimenzija i njegove sposobnosti deformisanja elektronskih oblaka susednih anjona.

1.8 VODA U STRUKTURAMA JONSKIH KRISTALA

Kod jonskih struktura po pravilu se ne javljaju neutralne čestice. Izuzetak predstavljaju voda i amonijak zbog njihove male zapremljene i polarnosti.

U mnogim strukturama molekuli vode se koordiniraju oko katjona malih dimenzija, stvarajući hidratni omotač koji značajno premašuje po razmerama katjon. Voda, vezana u stehiometrijskom odnosu sa jonima i koja zauzima određeni položaj u kristalnoj strukturi naziva se koordinaciona.

Hidrati su jedinjenja koja sadrže koordinacionu vodu i obrazuju se u solima sa malim katjonima. Molekuli vode obrazuju odredene koordinacione poliedre koji su usmereni ka centralnom katjonu svojim negativnim polovima. Koordinaciona voda ne može se odvojiti iz kristala bez razbijanja kristalne strukture. Kao primer soli koje sadrže koordinacionu vodu, vezanu sa katjom mogu se navesti $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Kod nekih jedinjenja sa vodom su koordinirani anjoni kao na primer kod: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Poseban slučaj predstavlja "kristalna" voda koja se nalazi u kristalu u stehiometrijskom odnosu i zauzima strogo odredene strukturne pozicije. Često ona nije povezana ni sa katjom ni sa anjonom, na primer $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Sledeći slučaj vode u jonskim kristalnim strukturama ima naziv slobodno vezana ili zeolitna. Molekule slobodno vezane vode zauzimaju manje više proizvoljne položaje u prostoru strukture ili se rasporeduju između slojeva slojevitih struktura. Dehidratacija u ovom slučaju ne povlači za sobom javljanje nove kristalne faze. Primeri za strukture koje imaju vodu samo u prostoru strukture su zeoliti - hidratovani aluminosilikati natrijuma i prvenstveno silikati kalcijuma i natrijuma.

Postoji takođe konstitucionalna voda, koja se nalazi u kristalima hidroksilnih grupa. Primeri takvih struktura su $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, bazične soli i kiseline koje sadrže kiseonik. U strukturama ovog tipa ne mogu se izdvojiti izolovane molekule vode. Zagrevanje dovodi do gubljenja konstitucione vode i potpune izmene strukture.

1.9 POLIMORFIZAM

Polimorfizam je sposobnost elementa ili hemijskog jedinjenja da postoji u različitim kristalnim formama. Polimorfne modifikacije se međusobno razlikuju fizičkim osobinama (na primer tvrdoća, cepljivost, gustina) i unutrašnjom strukturu kristala. Prelaz jedne modifikacije u drugu odvija se pri određenoj temperaturi i pritisku i povezan je sa apsorpcijom ili odavanjem toplote. Proces prelaza jedne modi fikacije u drugu može biti reverzibilan (enantiotropan) i ireverzibilan (monotropan). Brzina polimorfognog prelaza zavisi od temperature. Ponekad znatan uticaj na temperaturu polimorfognog prelaza pokazuje

promena pritiska. Naprimer pri prelazu α -kvarca (trigonální) u β -kvarca (heksagonalní) povečanje pritiska za 1000 atm menjá tačku prelaza za 20° . Osim temperature i pritiska na obrazovanje različitih polimorfnih modifikacija takođe utiče hemijski sastav rastvora iz kojeg nastaje kristalizacija i prisustvo primesa u njemu.

Neka hemijska jedinjenja i elementi imaju po nekoliko polimorfnih modifikacija. Na primer za SiO_2 postoje deset polimorfnih modifikacija za NH_4NO_3 četiri, za SiC osam, za TiO_2 tri, itd. Različite polimorfne modifikacije razlikuju se po strukturi a ponekad i različitim tipom hemijske veze. Prelazi sa beznačajnim pomeranjem jona, atoma ili molekula se naziva *smicajna* promana za razliku od *rekonstruktivnih* promana koje su povezane sa nastanjem potpuno različite strukture (na primer grafit i dijamant).

Za određivanje polimorfnih modifikacija koriste se optički podaci zatim gustina, tvrdoća, cepljivost, električne i magnetne osobine, kao i rentgenostruktorna analiza, a temperatura prelaza se može odrediti termografskom i dilatometrijskom analizom.

U nekim slučajevima polimorfni prelaz povezan je sa rotacijom grupe atoma u kristalnoj strukturi, koja počinje posle dostizanja određene temperature. Ovo se može opaziti kako kod jonskih tako i kod molekulskih struktura. Primer takvog tipa izmene kod kristala može biti polimorfni prelaz nekih nitrata ili halogenida amonijaka, kao i karbonata, sulfata i molekularnih kristala.

Po Bergeru polimorfni prelazi se mogu podeliti na sledeće tipove:

1. Prelazi sa promenom koordinacionog broja
2. Prelazi bez izmene koordinacionog broja
3. Prelazi prouzrokovani rotacijom strukturalnih jedinica
4. Prelazi tipa "uredeno-neuredeno" koji se sastoje u izmeni rasporeda čestica u kristalnoj strukturi od uredenog ka neuredenom.
5. Prelazi prouzrokovani izmenom karaktera hemijske veze. Obično su ovi prelazi povezani sa promenom koordinacionog broja.
6. Prelazi koji dovode do obrazovanja politipnih modifikacija, a sastoje se u tome da se u slojevitim strukturama menjá uzajamna orijentacija slojeva, što može dovesti do promene periode c dok periode a i b ostaju konstantne.

1.10 POLIMORFIZAM GVOŽDA

Poznate su četiri polimorfne modifikacije gvožda α -Fe, β -Fe, γ -Fe, δ -Fe.

Polimorfne modifikacije α , β i δ imaju kubnu zapreminske centriranu strukturu (I) a γ -Fe površinski centriranu kubnu strukturu (F). Sve polimorfne modifikacije gvožda imaju različite parametre elementarne čelije kristala.

Prelaz jedne modifikacije u drugu praćen je promenom fizičkih osobina (gustina, specifični topotni kapacitet, topotno širenje, elektroprovodljivost). Prelaz α -Fe \rightarrow β -Fe dovodi do znatne promene magnetnih osobina. Pri prelazu α -Fe u β -Fe nastaje brz porast gustine i saglasno sa time smanjenje specifične zapremine.

1.11 IZOTIPIJA, HOMEOTIPIJA I HETEROTIPIJA

Izotipnim ili izostruktturnim nazivamo kristale koji imaju isti tip strukture. Za njih su karakteristični jednakci koordinacioni brojevi i odgovarajući poliedri. Ti kristali spadaju u istu prostornu grupu a odnos ivica elementarne čelije ($a:b:c$) ili je jednak ili se ne razlikuje mnogo.

Struktura jonskih kristala zavisi po Magnusu od odnosa radijusa katjona i anjona r_k / r_a . Jonski izostruktturni kristali mogu se međusobno razlikovati dimenzijama elementarne čelije, uprkos sličnosti odnosa r_k / r_a jer se jedno jedinjenje može sastojati iz relativno velikih jona a drugo iz relativno malih.

Za kovalentne kristale koji kristališu u strukturonom tipu cink sulfida ili vurcita, uslov za izotipiju je odnos broja valentnih elektrona i broja atoma u bruto formuli koji iznosi 4:1. To je pravilo Grim-Zomerfelda.

Kristali sa metalnom vezom obrazuju celu familiju izostrukturnih supstanci na primer tipa Cu, Mg, α -W.

Homeotipija predstavlja poseban slučaj kada uporedene strukture nemaju puno sličnosti, neophodne za izotipne strukture. Homeotipija je karakteristična na primer za strukture dijamanta i cink sulfida. Svaka od tih struktura se može razmatrati kao rešetka, koja je obrazovana od dve kubne čelije s tim da je jedna kubna čelija pomerena u odnosu na

drugu na 1/4 telesne dijagonale, sa tom razlikom da u slučaju dijamanta obe rešetke se sastoje od atoma jedne vrste a kod cink sulfida jedna rešetka sastoji se iz atoma Zn a druga iz atoma S.

Poseban slučaj homeotipije predstavlja tzv antizomorfizam, kod koga razna jedinjenja imaju jedan isti tip strukture, ali položaje kationa zauzimaju anjoni i obrnuto.

Za razliku od izotipije i homeotipije, heterotipija se ispoljava kod kristala koji imaju potpuno različite strukture, na primer NaCl i CsCl, dijamant i grafit, fluorit (CuF_2) i rutil (TiO_2) itd.

1.12 IZOMORFIZAM

Mitčerlih je još 1819. god. ustanovio da četiri različite kristalne supstance imaju jednu te istu spoljašnju formu i gotovo jednakе uglove među ravnima. Razlika u veličini uglova je iznosila 2-4°. Pojava postojanja različitih jedinjenja jednakih spoljašnjih habitusa, pri gotovo jednakim uglovima među ravnima naziva se izomorfizam. Geometrijski se ne mogu razlikovati kristali raznih supstanci koje su međusobno izomorfne, ali se ipak mogu razlikovati po fizičkim svojstvima.

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

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

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

Definicije izomorfizma su različite kod raznih autora. Po Grimu

(1922. g.) u slučaju jonskih sjenjavanja, izomorfni treba smatrati samo one kristale, koji obrazuju čvrste rastvore i zadovoljavaju sledeća tri uslova:

1. sličnost u pogledu tipa hemijske formule
2. elementarne čelije kristalnih struktura supstanci koje obrazuju čvrste rastvore, sadrže isti broj jona (formulskih jedinica)
3. parametri elementarne čelije (kristalografske ose i uglovi) obeju komponenti bliski su po dimenzijama.

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

1.13 ČVRSTI RASTVORI

Čvrstim rastvorom nazivamo smešu kristala tj homogenu fizičku smešu dve ili više supstanci koje se nalaze u kristalnom stanju. Svakoj komponenti rastvora odgovara odredena hemijska formula, a stehiometrijski odnos komponenata rastvora se izražava razlomkom i menja se praktično u bilo kojim granicama. Ovi rastvori su analogni tečnim rastvorima. Na primer iz vodenog rastvora koji sadrži KCl i KBr kristali su fizički homogeno smešani kristalići koji sadrže jone K^+ , Cl^- , Br^- . K^+ zauzima u strukturi tih kristala vrhove i centre površine kubne elementarne čelije, dok Cl^- i Br^- sredine ivica i centre čelije (struktura tipa NaCl) pri čemu se anjoni rasporeduju statistički. Kočićinski odnos Br^- i Cl^- razlikuje se u odnosu na početni sastav soli u vodenom rastvoru.

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

Po Goldšmitu, jonski kristali obrazuju čvrste rastvore samo ako se radi, i u međusobno menjajućih jona ne razlikuju više od 15%, i ako su im polarizacione karakteristike vrlo bliske. Pri većim razlikama u razmerama jona obrazuje se smeša od kristala ograničene mešanosti. To

znači da u kristalu komponente A određeni broj jona može biti zamenjen jonom komponente B i obratno. Takve rastvore nazivamo *čvrstim rastvorima sa ograničenom rastvorljivošću komponenti*.

Ako dve ili više komponenti obrazuju stalnu smešu kristala, takve rastvore zovemo *čvrsti rastvori sa neograničenom rastvorljivošću komponenti*. U tim rastvorima sastavne komponente možemo mešati u neograničenim odnosima. Kao primer može se navesti $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ i $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, $LiMnPO_4$ i $NaMnPO_4$ itd.

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

Stvaranje čvrstih rastvora sa neograničenom uzajamnom rastvorljivošću se objašnjava bliskim jonskim radijusima. Tako bezbojni kristali $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ obrazuju čvrste rastvore sa neograničenom rastvorljivošću sa tamno zelenim kristalima $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (Mg^{2+} - 0.078 nm, Ni^{2+} - 0.078 nm).

Jak uticaj na stvaranje čvrstih rastvora ima polarizacija jona. Na primer Na^+ (0.098 nm) i Cu^+ (0.098 nm) ne zamenjuju jedan drugog u kristalografskoj strukturi iako su im jonski radijusi isti, baš zbog jakog polarizacionog dejstva bakra što daje hemijskoj vezi delimično kovalentni karakter.

Pri medusobnoj zameni jona razlikujemo dva slučaja:

1. Izolovane izomorfne zamene. U ovom slučaju dolazi do zamene jednakovalentnih jona. Na primer u čvrstom rastvoru od komponenti $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ i $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ - Fe^{3+} i Al^{3+} zamenjuju jedan drugog.

2. Heterovalentne izomorfne zamene. U ovom slučaju medusobno se menjaju joni različitih valenci. Na primer čvrst rastvor $NaAlSi_3O_8$ i $CaAl_2Si_2O_8$ gde je Si^{4+} zamenjen sa Al^{3+} a Na^{2+} sa Ca^{2+} .

Pri zameni jona sa različitim valencama zbir pozitivnih nanelektrisanja mora biti jednak zbiru negativnih nanelektrisanja. Pri niskim temperaturama mogućnost stvaranja čvrstih rastvora sa neograničenom rastvorljivošću opada.

$NaCl$ i KBr na $650^\circ C$ obrazuje homogeni i bezbojni čvrsti rastvor bez obzira na dosta veliku razliku u dimenzijama jona (Na^+ - 0.098 nm, K^+ - 0.133 nm). Pri niskim temperaturama od istih komponenti javlja se raslojavanje, pri čemu se obrazuje agregat sitnih neprovidnih mlečnobelih kristala $NaCl$ i KCl . Proces raslojavanja u prirodi je vrlo čest

i susreće se u nalazištima sulfida i oksida. Tako se i čvrsti rastvor nastao od FeTiO_3 i Fe_3O_4 pri niskim temperaturama raslojava, pri čemu nastaje *iperit* i *magnetit*. Gvožde u meteoritima obrazuje čvrsti rastvor sa niklom, dok pri niskim temperaturama dolazi do raslojavanja na listove.

Pojava raslojavanja igra veliku ulogu pri objašnjavanju geneze minerala, a takođe i u metalurgiji gde je veoma važno dobijanje fizički homogenih čvrstih rastvora. Tako i najrasprostranjenija grupa minerala koji postoji u Zemljinoj kori, a to su pirokseni, liskuni itd. ne predstavljaju ništa drugo do čvrste rastvore nastale u rezultatu heterovalentne zamene.

Fersman je uočio određenu zakonitost vezanu za heterovalentnu izomorfnu zamenu, koja pokazuje da najveću sposobnost ka toj vrsti zamene imaju elementi koji se nalaze u periodnom sistemu na dijagonala povučenim iz levog gornjeg u desni donji ugao. Ti joni imaju gotovo jednake dimenzije.

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

Postoji jako mnogo primera obrazovanja čvrstih rastvora spajanjem izostrukturnih jedinjenja AgCl-NaCl , KCl-KBr , NaBr-NaCl itd.

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

Kao primer čvrstih rastvora obrazovanih od homeotipnih jedinjenja može se navesti $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{MgAl}_2\text{O}_3$.

Kao primer čvrstih rastvora obrazovanih od heterotipnih jedinjenja mogu se navesti KCl (tip NaCl)- TlCl (tip CsCl), CsCl-RbCl (tip NaCl), CsCl-KCl (tip NaCl), LiI (tip NaCl)- AgI (tip cinksulfid sfalerit) itd.

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

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

Često nestabilna forma jednog jedinjenja ima kristalografsku strukturu drugog. A negde čak oba jedinjenja imaju polimorfne i nestabilne modifikacije i svaka od njih može da kristališe u strukturi tipa stabilne modifikacije druge materije. Primerom izodimorfizma može se uzeti smeša kristala Ni i Co. Pri sobnoj temperaturi oni imaju različite strukture, dok pri visokim temperaturama kobalt prelazi u polimorfnu modifikaciju karakterističnu za nikal.

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

Čvrsti rastvor zamene - nastaje kada atomi ili joni jednog elementa zamenjuju u kristalnoj strukturi atome ili jone drugog elementa. U rastvoru pri zameni uzajamno rastvorljivi atomi moraju imati jednak (ili blizak) tip hemijske veze. Po pravilu su uvek u tim rastvorima strukturni tipovi rastvorene materije i rastvarača identični. Ako su jedinjenja izostrukturalna, pojam rastvorljivosti gubi smisao. Parametri elementarne čelije kristalne strukture ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) takvih čvrstih rastvora su linearne funkcije hemijskog sastava rastvora.

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

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

Čvrsti rastvor ubacivanja (intersticijalni) - u ovom slučaju joni, atomi ili molekuli rastvorene materije zamenjuju slobodna mesta u kristalnoj strukturi rastvarača. U tom slučaju i u čvrstom rastvoru pojmovi rastvoritelj i rastvorena materija sačuvali su svoje značenje. Potreba da tip hemijske veze bude identičan ovde nije obavezna. Najčešće te rastvore obrazuju atomi različiti po dimenzijama. Najtipičniji primer je austenit (γ -Fe,C), čvrsti rastvor ugljenika i γ -modifikacije Fe. Ovakvi čvrsti rastvori imaju značaj u tehnici, i to su prvenstveno legure sa visokom tvrdoćom i visokom temperaturomtopljenja.

Postoji niz intersticijalnih čvrstih rastvora u kojima atomi nemetala, rastvorenih u metalu zauzimaju sva slobodna mesta u metalnoj strukturi. U tom slučaju molski odnos komponenti se izražava celim brojevima kao i u hemijskim jedinjenjima.

Čvrsti rastvori odbijanja (oduzimanja) – nastaju nepotpunjavanjem strukturalnih pozicija atoma ili jona u procesu obrazovanja smeše kristala. Ovakvim primerom može se uzeti sistem Li_2Cl_2 – MgCl_2 . U kristalnoj strukturi Cl_2 , dva Li^+ izomorfno su zamenjena s jednim Mg^{2+} , a kao rezultat toga obrazuje se jedna oktaedarska šupljina.

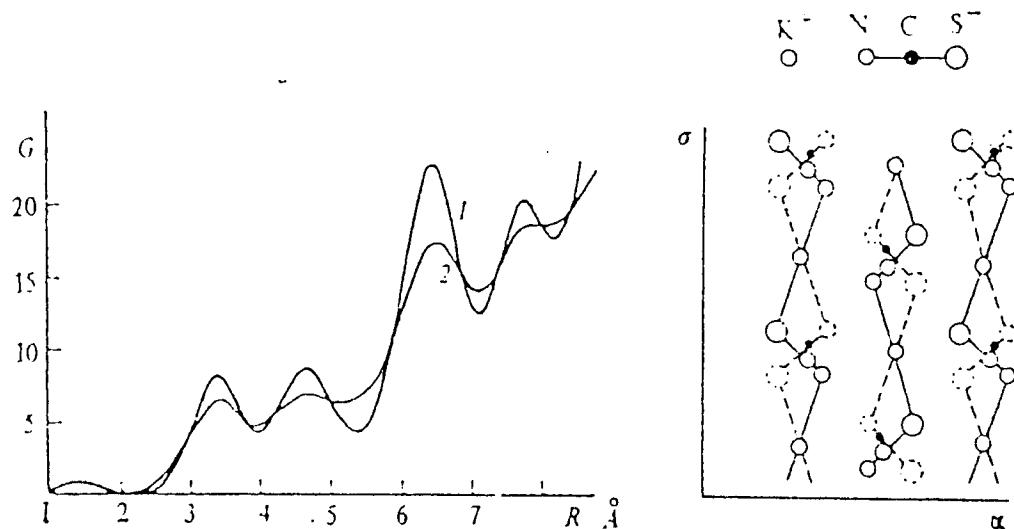
Superstrukture – su oblik čvrstih rastvora koji se najčešće javlja među legurama metala. Superstrukture se obrazuju pri sporom hlađenju rastvora sa statistički neuredenim položajem atoma. Pri snižavanju temperature dolazi do premeštanja atoma elemenata, koji čini čvrsti rastvor, na odredene strukturne pozicije. Primer: AuCu , AuCl_3 itd.

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

1.14 STRUKTURNE PROMENE KOD ČVRSTIH TELA I TEČNOSTI U BLIZINI TEMPERATURE FAZNOG PRELAZA

Poznato je da se mnoge tečnosti složenog sastava lako pothladuju kao rezultat sporog procesa kristalizacije. U isto vreme pregrevanje čvrstog tela praktično se ne zapaža. Razlog je u tome, što je relativni raspored mikrooblasti u čvrstom telu posledica dislokacija, vakančija, primesa i drugih defekata koji predstavljaju centre početaka tečnog stanja. Pri tome topljenje čvrstog tela može početi ispod tačke topljenja. Odsustvo pregrevanja čvrstog tela i sklonost tečnosti ka pothladivanju ukazuje na to da je postojanje tečnih zametaka u čvrstom telu izvesnije nego postojanje zametaka čvrstog tela u tečnosti.

Kod tiocijanata kalijuma KNCS molekuli su povezani u lanac putem veze – $\text{NCS}^- - \text{K}^+ - \text{NCS}^-$. Uzdužne ose tih lanaca su paralelne b osi rombične rešetke, uzduž a ose lanci su raspoređeni u jednoj ravni; duž c ose obrazuju sloj. Anjon NCS^- ima linearnu konfiguraciju. Duž ose a anjoni su okruženi raznoimenim atomima N i S, a duž ose b istoimenim atomima. Katjoni K^+ se nalaze među ravnima sa anjonima NCS^- . Veze – $\text{NCS}^- - \text{K}^+ - \text{NCS}^-$ sprečavaju razilaženje tih ravnih. Takva raspodela anjona i katjona uzrokuje anizotropno širenje kristala duž osa a i c.



Slika. 1.1 Kriva raspodele elektronske gustine KNCS i projekcija strukture na ravan $\{01\}$]

Eksperimenti su pokazali, da odprilike na $5\text{--}6^\circ\text{C}$ ispod tačke topljenja intenzivnost difrakcionih refleksa polikristalnog KNCS postepeno slabi, istovremeno raste rasejanje, karakteristično za raslope. Dakle još na početku topljenja kristalnog KNCS počinje postepena izmena njegove strukture koja nastaje zbog razilaženja lanaca i slojeva. Odatle sledi da se iz krive intenzivnosti ne može ukazati tačna temperatura koja odgovara početku topljenja.

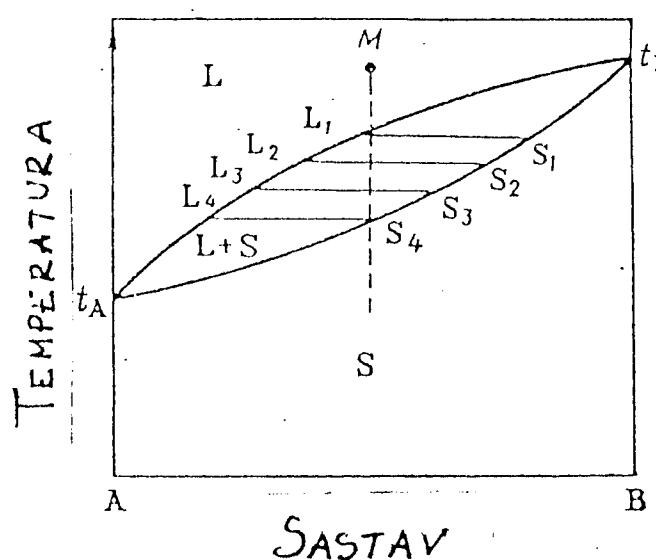
Struktурne izmene pri približavanju tački topljenja su posmatrane kod tankih filmova nekih prostih supstanci. Utvrđeno je da značajne izmene kod tankih filmova indijuma nastaju na početku topljenja i nastavljaju da se odvijaju i dalje u temperaturnom intervalu od oko 10°C . Difrakcione linije polikristalnih filmova aluminijuma skoro sasvim iščezavaju pri temperaturi 646°C što je za 14°C ispod tačke topljenja masivnog uzorka.

Na taj način podaci difrakcionih ispitivanja su pokazali da se topanje kristalnih supstanci ne dešava na strogo određenoj temperaturi, već u nekom intervalu temperatura u zavisnosti od dimenzija kristala, mikronaprezanja, defekata kristalne rešetke i drugih faktora.

Zapaženo je da se strukturne razlike između čvrstog i tečnog stanja povećavaju pod dejstvom γ - zračenja. Prihvaćeno je mišljenje da pri normalnim uslovima tipični metali poseduju fiksiranu temperaturu prelaza čvrsta faza tečnost. Kad se metal podvrgne neprekidnom γ - zračenju temperatura faznog prelaza se snižava i to pri kristalizaciji u većem stepenu nego kod topljenja. Pretpostavlja se da je smanjenje temperature kristalizacije rastopa uslovljeno narušavanjem najbližeg okruženja na račun slabljenja međuatomskih veza.

1.15 ČVRSTI RASTVORI ČIJE SE KOMPONENTE UZAJAMNO NEOGRANIČENO RASTVARAJU

Tipičan dijagram faznih ravnoteža za razmatranje čvrstih rastvora predstavljen je na slici 1.2.



Slika 1.2

Gornja kriva (likvidus) naziva se kriva očvršćavanja (kristalizacija), donja kriva (solidus) - kriva topljenja. One se seku u dve tačke koje odgovaraju temperaturama topljenja čistih komponenti. Iznad krive likvidusa nalazi se oblast tečnosti (L), ispod krive solidusa - oblast čvrstih rastvora S. Između krive likvidusa i solidusa se nalazi oblast u kojoj istovremeno postoji tečna i čvrsta faza (L + S). Pri hlađenju sistema, sastav koji opisuje tačka M ostaje konstantan sve do

linije likvidusa. U tački L_1 javljaju se kristali čvrstog rastvora. Sastav u S_1 se razlikuje od sastava tečnosti L_1 , time što je on obogaćen komponentom B zbog njegove veće temperature topljenja.

U procesu daljeg hladjenja sastav tečne faze se menja od L_1 do L_4 a sastav čvrstog - od S_1 do S_4 . Ako kristalizacija u sistemu protiče dovoljno polako, obrazovanje prvih kristalića se odvija zahvaljujući difuziji unutar zapremine kristalića, menjajući tako njihov sastav i održavajući ravnotežu sa rastopom, čiji se sastav postapeno menja pri hladjenju. Kao rezultat dobija se homogeni čvrsti rastvor sa takvim odnosom komponenti, kao u polaznoj smeši. Pri brzoj kristalizaciji do izjednačenja koncentracija ne dolazi i cela legura je smeša kristala razlicitog sastava.

Vrlo često, posebno u sistemima obrazovanim od organskih jedinjenja, u procesu hladjenja iskristalisanog čvrstog rastvora, iz jedne fizički istovetne kristalne faze obrazuju se dve kristalne faze, tj. dva čvrsta rastvora. Taj slučaj se naziva raslojavanje čvrstog rastvora.

Osim čvrstih rastvora čije se komponente uzajamno neograničeno rastvaraju, postoje i čvrsti rastvori čije se komponente uzajamno ograničeno rastvaraju. Razlikuju se dva osnovna tipa: neidealni eutektički sistemi u kojima postoji eutektika dva čvrsta rastvora a ne čisti komponenti, i peritektički sistemi koji nemaju eutektičke tačke.

1.16 UTICAJ RAZMERA I POLARIZACIJE JONA NA FAZNU RAVNOTEŽU

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

Među halogenidima jednovalentnih metala koji relativno slabo pokazuju sposobnost polarizacije spadaju hloridov i fluoridov ion (minimalne razmere anjona). U tom slučaju faktor koji odreduje stvaranje čvrstih rastvora jeste veličina jonskih radijusa (analogno razmeri molekula u molekulskom kristalu).

Sventoslavski predpostavlja da objašnjenje za binarni sistem ograničene mešanosti nalazi svoj odraz u slučaju dvokomponentnih jonskih

sistema koji nemaju dovoljno jaku jonsku polarizaciju.

Kao primer za binarni sistem hlorida jednovalentnih metala može se uzeti litijum hlorid koji obrazuje eutektike sa $RbCl$, $TlCl$, KCl i dvojake soli $LiCl$ $CsCl$ pošto se jonski radijus litijuma značajno razlikuje od jonskih radijusa rubidijuma, talijuma, kalijuma i cezijuma; $LiCl$ sa $AgCl$ obrazuje čvrsti rastvor sa ograničenom rastvorljivošću, a sa $NaCl$ – neprekidan niz čvrstih rastvora, pošto je Na^+ bliži od ostalih jona razmerama Li^+ . Pri niskoj temperaturi u tom sistemu dolazi do delimičnog raslojavanja.

Ovde se znači javlja sukcesivni prelaz od idealnih eutektika preko neidealnih eutektika, ka čvrstim rastvorima. Litijum hlorid i bakar hlorid obrazuju čvrsti rastvor ograničene rastvorljivosti koji se može razmatrati kao prelaz između gore navedenih i rastvora $LiCl$ sa hloridima metala, čiji jonski radijusi su manji od jonskog radijusa Cu^+ .

Postoji zakonitost vezana za dimenzije jona: pri maloj razlici u razmeri izomorfno zamjenjujućih jona, čvrsti rastvori stabilni su duže na niskim temperaturama a pri nešto većoj razlici u razmerama jona dolazi do raslojavanja. Ova zakonitost važi i u slučaju kada se razlikuju dimenzije anjona.

Za seriju dvokomponentnih sistema primećena je još jedna druga osobina, zajednička stvaranju jedijenja među komponentama. U sistemu koji obrazuje komponenta Λ sa nizom komponenti $B_1, B_2, B_3 \dots$ koji imaju sa komponentom Λ zajednički anjon (katjon), ali različite katjone (anjone), rastuća razlika jonskih radijusa katjona (anjona) odgovara prelazu od čvrstih rastvora neograničene rastvorljivosti preko čvrstih rastvora sa povećanjem oblasti nemešanja ka idealnim eutektičkim čvrstim rastvorima.

Pri značajnoj razlici jonskih radijusa obrazuju se dvojne soli.

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

Kao primer može se uzeti obrazovanje čvrstih rastvora AgI sa LiI , CuI , NaI – sa jodidima metala, koji pripadaju prvoj grupi periodnog sistema. Saglasno Goldšmitu Ag^+ pokazuje jako polarizaciono dejstvo na veći anjon joda, kao rezultat toga rastojanje između centa-

ra Ag^+ i I^- je manje od samih jonskih radijusa. Zato Ag^+ pri obrazovanju čvrstih rastvora AgI sa drugim jodidima teži da njegovi jonski radijusi budu manji. Tako da jon srebra zamenjuje značajno manji jon litijuma i bakra u čvrstim rastvorima, a ne zamenjuje jon natrijuma, iako je jon Na^+ po razmerama bliži njemu od jona Li^+ ili Cu^+ .

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

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

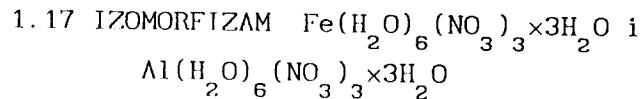
U jedinjenjima, obrazovanim od komponenti sa zajedničkim anjonima, ali različitim katjonima jednakе valentnosti postoji sledeća zakonitost: što je veća razlika u razmerama katjona, to je veći doprinos u sastavu dvojnih soli katjona s manjim razmerama.

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

U binarnim jedinjenjima, koje obrazuju komponente sa istim katjomom a različitim anjonima postoji pravilo: što je veća razlika u razmeri anjona, to veći doprinos u sastavu obrazovanog jedinjenja unosi manji po razmerama anjon.

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

U sistemu koji obrazuje komponenta A sa dvovalentnim katjomom malih dimenzija i nizom komponenti B_1, B_2, B_3, \dots koji imaju sa komponentom A zajednički anjon ali različite jednovalentne katjone, postoji sledeća zavisnost: što je veći jednovalentni katjon, tim je veći doprinos dvovalentnog katjona u stehiometrijskom sastavu dvojaka soli.



Strukture uzoraka su rešene metodom rendgenske difrakcije na monokristalu [6,7]. Dobijeni rezultati su dati u tabeli 1.1. Iz rezultata se može videti da su zadovoljena tri uslova za izomorfizam po Grimu, a to su: sličnost u pogledu tipa hemijske formule, isti broj stohiometrijskih jedinica ($Z_1 = Z_2$) u elementarnoj čeliji kristalne strukture oba jedinjenja, slične vrednosti parametara elementarne čelije kristala. Isto tako jonski radijusi se razlikuju u predvidenoj oblasti ($\Delta r < 15\%$). Na osnovu ovih podataka je zaključeno da su ispitivani uzorci izomorfni.

Tabela 1.1

HEMIJSKA FORMULA	Komponenta A $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$	Komponenta B $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$
PARAMETRI ELEMENTARNE ČELIJE	$a=13.892(2)\text{\AA}$ $b=9.607(1)\text{\AA}$ $c=10.907(2)\text{\AA}$ $\beta=95.51(2)^\circ$	$a=13.989(1)\text{\AA}$ $b=9.701(1)\text{\AA}$ $c=11.029(1)\text{\AA}$ $\beta=95.52(1)^\circ$
JONSKI RADIJUS	$0.57\text{\AA} (\text{Al}^{3+})$	$0.67\text{\AA} (\text{Fe}^{3+})$
KRISTALOGRAFSKI SISTEM	MONOKLINIČNI	MONOKLINIČNI
ZAPREMINA ELEMENTARNE ČELIJE V_c (\AA^3)	1448.9	1489.77
BROJ MOLEKULA U ELEMENTARNOJ ČELIJI Z	4	4
PROSTORNA GRUPA	$P2_{1/c}$	$P2_{1/c}$
RENTGENSKA GUSTINA D_x (g/cm^{-3})	1.72	1.80
RELATIVNA MOLEKULARNA MASA M_r	375.13	403.99

Pri ispitivanju uzorka odredeni su uslovi gašenja refleksa: hkl nema uslova; $h0l$ $l=2n+1$; $0k0$ $k=2n+1$; a takođe postoji i specijalan uslov: $k+l=2n+1$ tj. refleksi kod kojih su $(h+k)$ ili $(k+l)$ ili $(h+l)$ parni su jači (intenzivniji) nego refleksi kod kojih su ove vrednosti neparne tj. ti refleksi su pogašeni.

Ustanovljeno je da Al^{3+} u prostornoj grupi $P2_{1/c}$ zauzima dva nezavisna seta specijalnih položaja: $(0,0,0)$; $(0,1/2,1/2)$ i $(1/2,0,1/2)$; $(1/2,1/2,0)$. *Slika 2.3. a.*

Elementarna ćelija $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ sadrži dva $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ oktaedra u dva kristalografski nezavisna specijalna položaja (0,0,0) i (1/2,0,1/2) sa okupacionim faktorom 0.5. Oktaedri poseduju centar inverzije. Oni su povezani vodoničnim vezama sa tri nitratne grupe $(\text{NO}_3)^-$ i tri molekula kristalne vode. Vodonične veze između molekula kristalne vode i molekula vode iz oktaedarske koordinacije su kraće nego one između koordinacione vode i nitratnih grupa. U planarnim nitratnim jonima svaki atom kiseonika ima ulogu akceptora za najmanje jednu vodoničnu vezu. Oktaedri (katjoni) formiraju ravni paralelne bc kristalografskoj ravni i naizmenično se smenjuju sa ravnima koje formiraju nitratne grupe (anjoni).

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 ODREDIVANJE GUSTINE KRISTALA

Čvrsti rastvori $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$ dobijeni su iz vodenih rastvora polaznih komponenti. Polazne komponente $Al(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$ i $Fe(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$ su mrvljene u prah, zatim mešane u određenim molarnim odnosima (92:2, 95:5, 90:10, 85:15, 80:20) i rastvorene u vodi. Laganim isparavanjem u periodu od 2 - 3 nedelje na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku dobijeni su mešani kristali.

Gustina kristala odredena je metodom piknometra i metodom lebdenja.

Kod metode piknometra kao referentna tečnost korišten je hlorbenzol (C_6H_5Cl) čija gustina iznosi $\rho_o = 1.1 \text{ g/cm}^3$, pošto se posmatrani uzorci ne rastvaraju u njemu. Merene su sledeće veličine:

m_1 - masa uzorka (kad se od mase piknometra napunjenog uzorkom oduzme masa praznog piknometra)

m_2 - masa piknometra ispunjenog tečnošću

m_3 - masa piknometra ispunjenog tečnošću sa uzorkom u piknometru

Gustina uzorka se računa po formuli:

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

Rezultati merenja su dati u tabeli 2.1:

Tabela 2.1

Gustina uzorka $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \times 3H_2O$

X(%)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	ρ (g/cm^3)
2	2.1825	13.4226	14.1952	1.703(5)
5	2.0281	13.4194	14.1398	1.706(5)
10	2.2778	13.4198	14.2323	1.710(4)
15	2.3512	13.4210	14.2676	1.719(4)
20	2.9699	13.4211	14.5058	1.733(3)

Greške merenja mase zavise od greške terazijski ili su izračunate kao srednje kvadratne greške za indirektno merene fizičke veličine.

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

$$\Delta m_2 = \Delta m_3 = 0.0025 \text{ g}$$

Kod metode lebdenja potrebno je imati dve tečnosti od kojih jedna ima manju gustinu a druga veću gustinu od gustine ispitivanog uzorka. Tečnosti se mešaju dok se ne dobije mešavina u kojoj ispitivani uzorak slobodno lebdi. Tada je gustina tečnosti jednaka gustini kristala. Gustina takve tečnosti se zatim odreduje piknometarskom metodom za tečnosti. U ovom slučaju koristili smo metilen-jodid CH_2J_2 ($\rho=3.33 \text{ g/cm}^3$) i hlor-benzol ($\rho=1.1 \text{ g/cm}^3$). Gustinu smo izračunali pomoću formule:

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

m_1 – masa piknometra napunjene odgovarajućom mešavinom tečnosti

m_2 – masa praznog piknometra $m_2 = 7.9025 \text{ g}$

m_3 – masa mešavine tečnosti u piknometru

V_p – zapremina piknometra $V_p = 5 \text{ cm}^3$

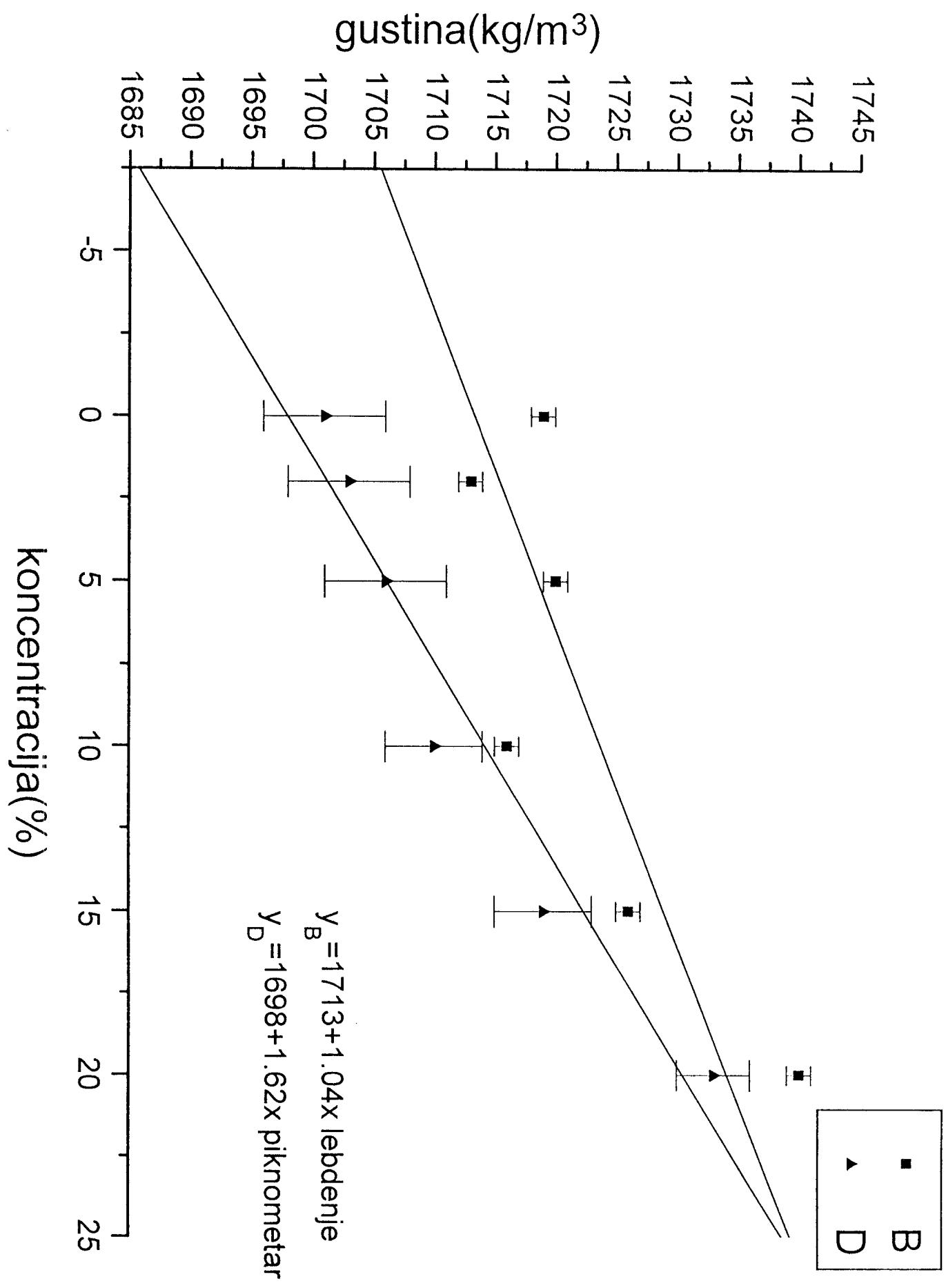
Pri čemu su greške merenja mase date sledećim vrednostima:

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0.0025 \text{ g} \quad \Delta m_3 = 0.0035 \text{ g}$$

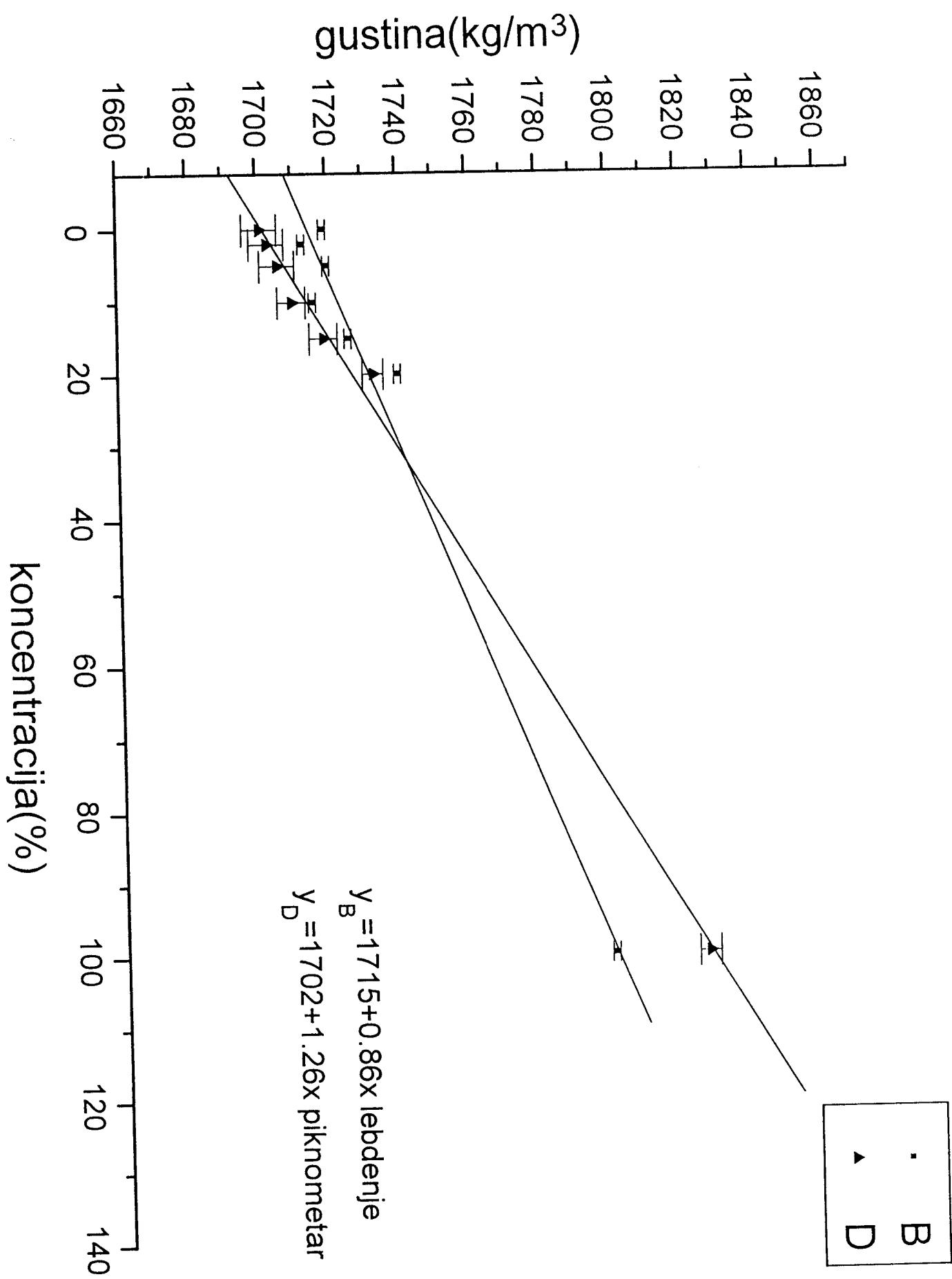
Tabela 2.2

X(%)	m_1 (g)	m_3 (g)	$\rho(\text{g/cm}^3)$
2	16.4590	8.5565	1.713(1)
5	16.5030	8.6005	1.720(1)
10	16.4827	8.5802	1.716(1)
15	16.5327	8.6293	1.726(1)
20	16.6029	8.7004	1.740(1)

Grafički prikazi rezultata merenja metodom piknometra i metodom lebdenja su dati na slikama 2.1 i 2.2.



Slika 2.1



Slika 2.2

2.2 KVALITATIVNA ANALIZA UZORAKA NA OSNOVU DIFRAKTOGRAMA PRAHA

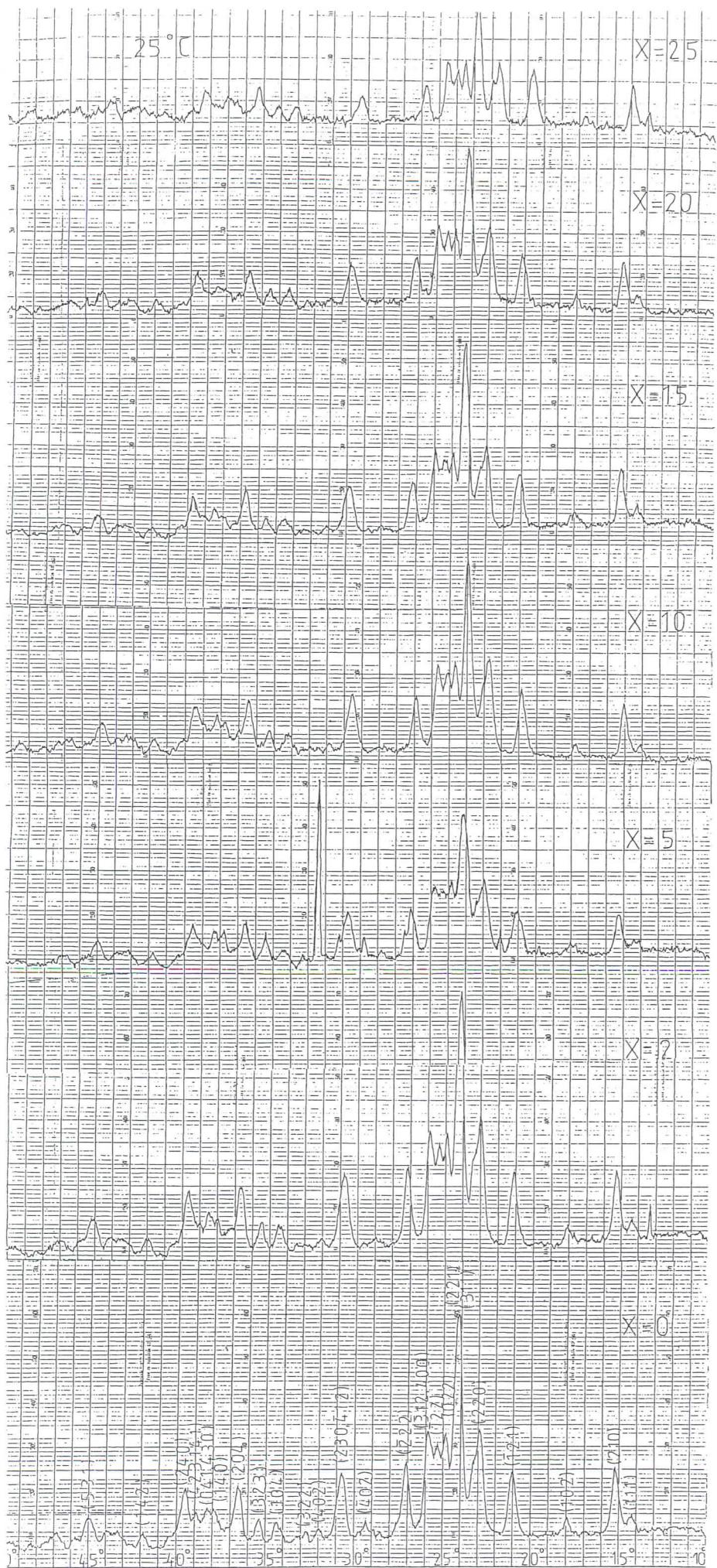
Sve metode rendgenske difrakcije uglavnom koriste monohromatsko rendgensko zračenje odredene talasne dužine λ osim Laue-ove metode koja koristi polihromatsko i monohromatsko zračenje. Kad se sprašeni uzorak ozrači snopom rendgenskih zraka, difraktovani zraci će zavisno od kristalne strukture uzorka, biti uređeni na specifičan način, tj imajuće tačno definisane pravce i intenzitete. Difrakciona slika koja nastaje na ovaj način zove se dijagram praha ili difraktogram, a služi pored ostalog, za identifikaciju kristalne materije. Dijagram praha se sastoji od niza pikova različitog položaja i intenziteta. Položaj pika se definiše uglom 2θ i zavisi od talasne dužine korišćenog rendgenskog zračenja.

Identifikacija neke faze iz dijagrama praha monofaznog uzorka počinje traženjem d-vrednosti tri najjača pika na dijagramu praha. Zatim se te tri najjače refleksije traže u specijalnim priručnicima, gde su, po intenzitetima, tabelarno date najjače refleksije svih do sada poznatih kristalnih faza. Priručnici sadrže d-vrednosti i intenzitete za tri najjače refleksije, hemijsku formulu, hemijski ili mineraloski naziv kristalne faze i broj JCPDS-kartice. U karticama se, pored vrednosti za meduravanska rastojanja i relativne intenzitete, obično nalaze Milerovi indeksi hkl , podaci o uslovima merenja kristalografskih parametara ispitivane kristalne faze, strukturalni i optički parametri, rezultati hemijske analize. Da bi se identifikovala neka kristalna faza, neophodno je da svi pikovi na difraktogramu odgovaraju pikovima na kartici.

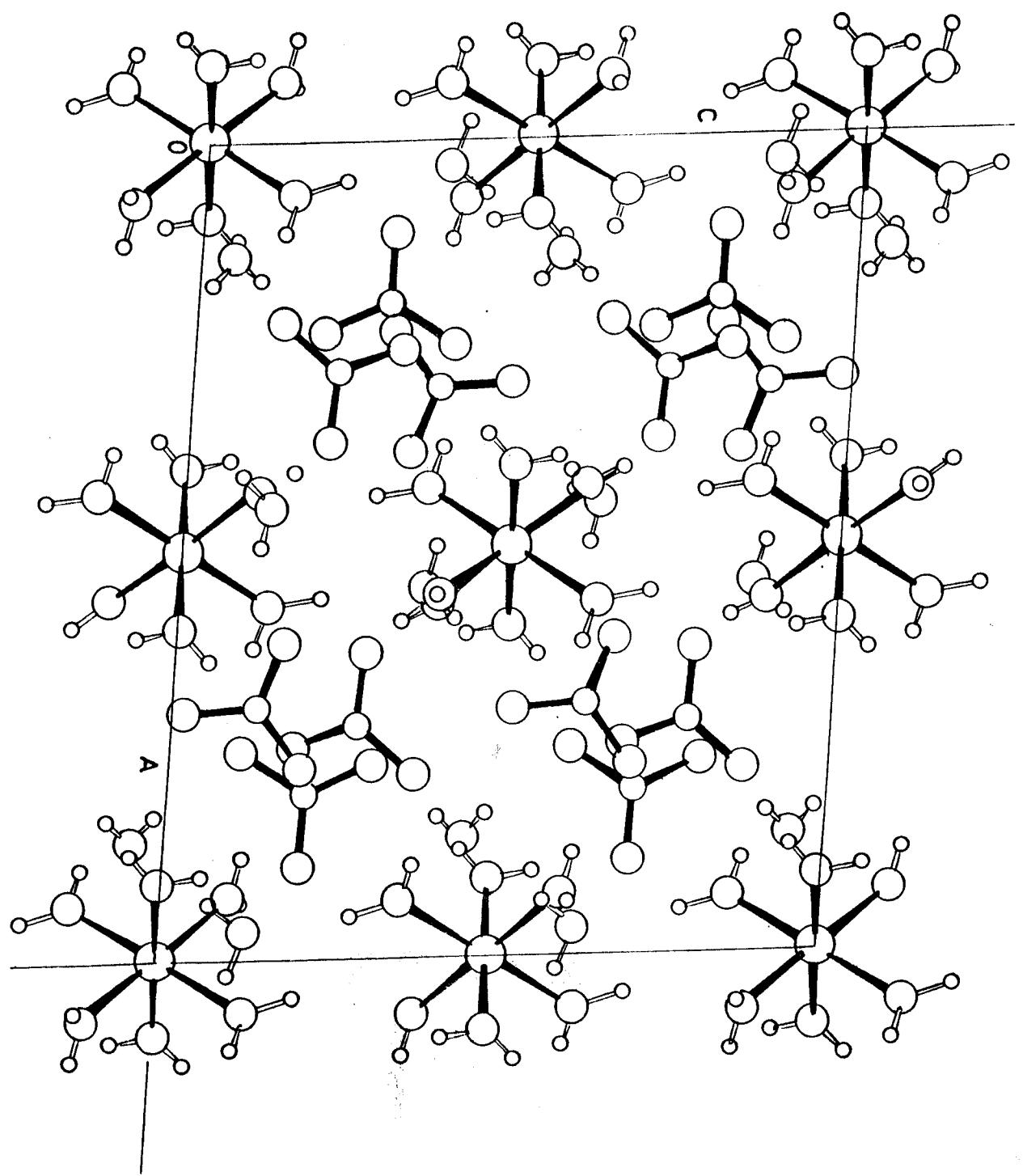
Zbog slične kristalne strukture, supstance različitog hemijskog sastava, mogu dati veoma slične dijagrame praha. Zavisno od vrste atoma intenziteti su jači ili slabiji, a zavisno od parametara jedinične celije pikovi imaju različite položaje što omogućava preciznu identifikaciju.

Za razliku od prethodnog slučaja, neke kristalne faze sa vrlo sličnom strukturu mogu imati donekle različite dijagrame praha. Položaji refleksija istog Milerovog indeksa su različiti zbog razlika u dimenzijama jediničnih celija.

Da bi smo izvršili identifikaciju ispitivanog uzorka, snimili smo difraktogram čistog $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ izkristalisanog pod istim



Slike 2.3



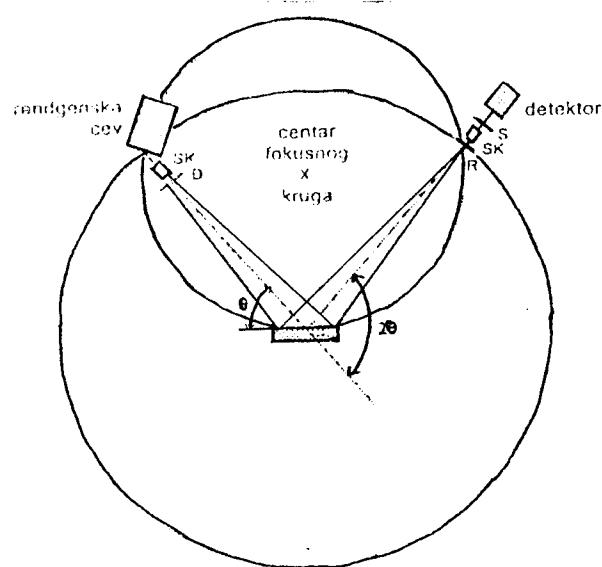
Slika 2.3. a.

uslovima kao i mešani kristali, i na osnovu vrednosti 2θ potvrdili da je ispitivan uzorak upravo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$.

Na slici je dat difraktogram $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ na kome su naznačeni pikovi koji su dati u tablicama kao i odgovarajući Millerovi indeksi. Difraktogrami mešanih kristala odnosno čvrstih rastvora su takođe izostrukturalni i razlikuju se samo u intenzitetima pikova i veoma malo u položajima pika (Slika 2.3).

2.3 ODREDIVANJE TAČKE TOPLJENJA

Za određivanje tačke topljenja koristili smo metod temperaturnog praćenja X-ray difraktograma za prah. Korišten je difraktometar PHILIPS PW 1350 sa CuK_α zračenjem i Ni filtrom. Većina komercijalnih difraktometara za prah koristi tzv. parafokusnu Brag-Brentanovu geometriju (Slika 2.4). Divergentni snop rendgenskih zraka dolazi sa linijskog izvora rendgenske cevi, prolazi kroz Solerov kolimator koji se sastoji od niza paralelnih pločica. Zatim snop prolazi kroz divergentni prorez D. Svi zraci difraktovani sa pogodno orijentisanih kristalića u uzorku, a pod odgovarajućim uglom 2θ , konvergiraju u liniju u prijemnom prorezu R. Uloga proresa R je da zajedno sa drugim Solerovim kolimatorom izdvoji samo difraktovane rendgenske zrake.



Slika 2.4

Za parafokusnu geometriju su karakteristična dva kruga: fokusni krug i goniometarski krug. Izvor zračenja, uzorak i prorez R leže na fokusnom krugu koji ima promenljiv radijus. Uzorak istovremeno leži i u centru goniometarskog kruga, koji ima stalan radijus. Rendgenski zraci se registruju detektorom. Prorez R i detektor su mehanički spregnuti i zajedno se kreću oko goniometarske ose dvostruko brže od uzorka.

Difraktometar je povezan sa vakuum pumpom tako da su merenja mogla biti vršena na sniženom pritisku. Kao nosač uzorka korištena je pločica od tantala sa termoparam od Pt-10%RhPt. Kontroler temperature HTK je korišten za grejanje nosača uzorka na željenu temperaturu i osiguravao je visoku stabilnost temperature.

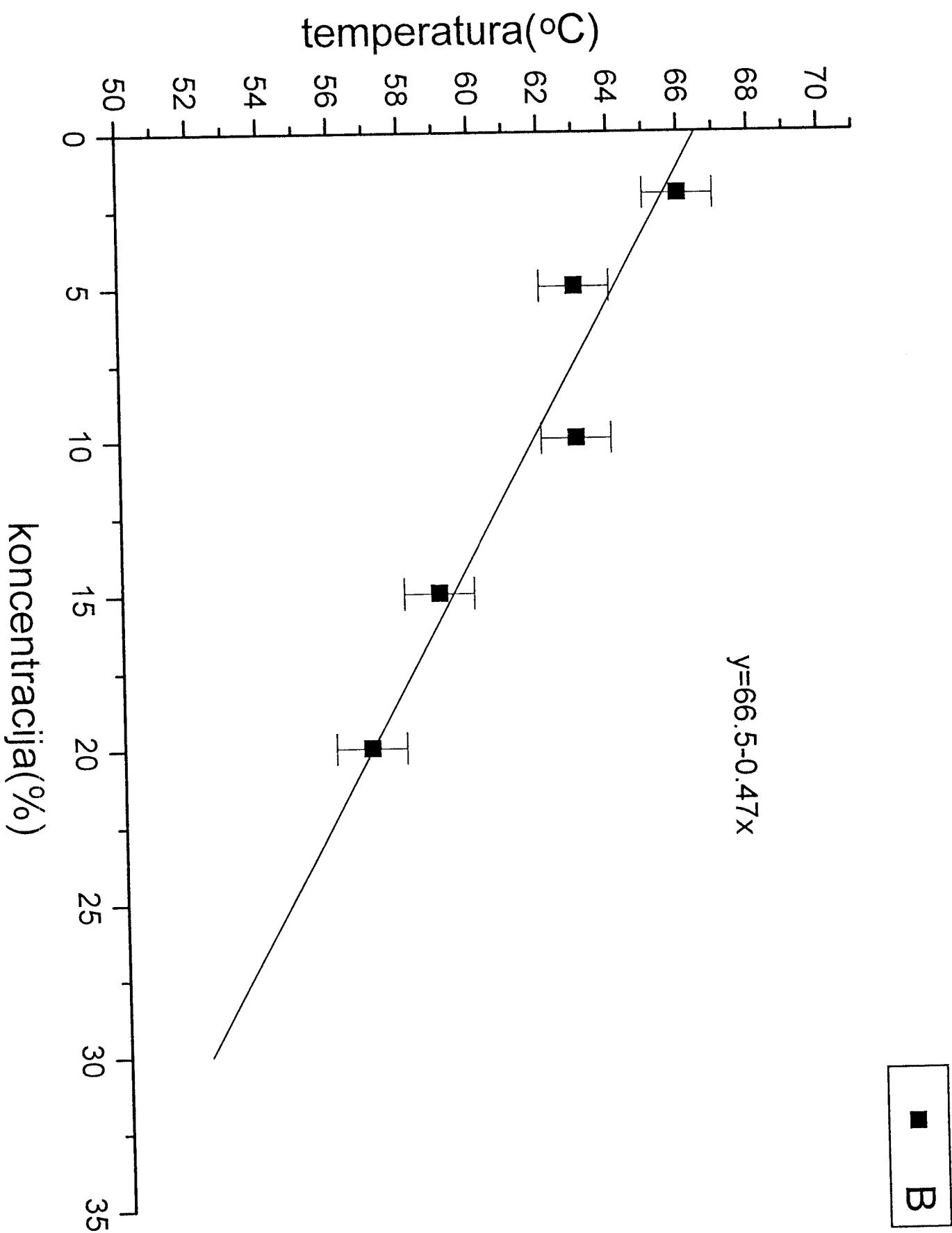
Tolerancija termopara u intervalu 0 - 600°C iznosi 3°C a u intervalu 600 - 1600° linearno se povećava od 3°C do 8°C. Razlika temperature između uzorka i termopara zavisi od otpora prenošenju topline između pločice i uzorka, od provodljivosti topline samog uzorka i toplotne disipacije uzorka. Zato je preporučljivo da uzorak bude tanak i homogen.

Izmrvljen polikristalni uzorak smo stavili na nosač uzorka. Pomoću vakuum pumpe uspostavili smo nizak pritisak. Zatim smo pomoću dugmeta za regulaciju podešili temperaturu i sačekali da se ona ustali. Brzina zagrevanja se mogla regulisati. U našem slučaju brzinu zagrevanja podešili smo na 1°/min. Preko pisača se automatski dobijao difraktogram koji smo snimali pomoću difraktometra. Snimanja su vršena u intervalu $2\theta = 10^\circ - 32^\circ$. Temperatura se povećavala za 5°C i 10°C a u blizini tačke topljenja za 2°C. Za tačku topljenja uzima se temperatura na kojoj se pikovi na difraktometru gube, pošto dolazi do faznog prelaza iz uredenog kristalnog stanja u neuređeno tečno stanje.

Tačka topljenja u zavisnosti od X data je u tabeli 2.4 a grafički je predstavljena na slici 2.5.

Tabela 2.4

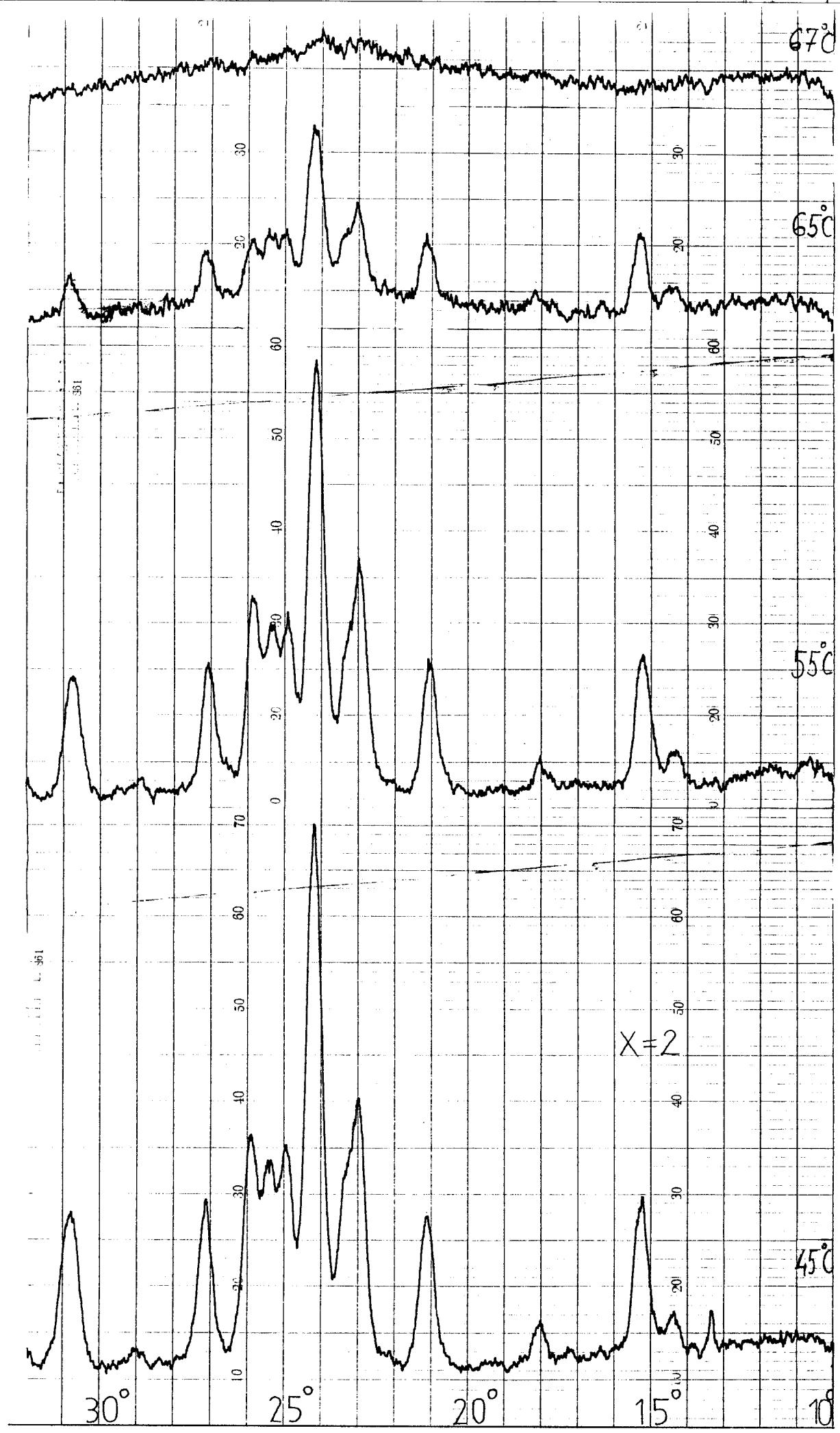
BR.	X(%)	t(°C)
1	2	66
2	5	63
3	10	63
4	15	59
5	20	57



Slika 2.5



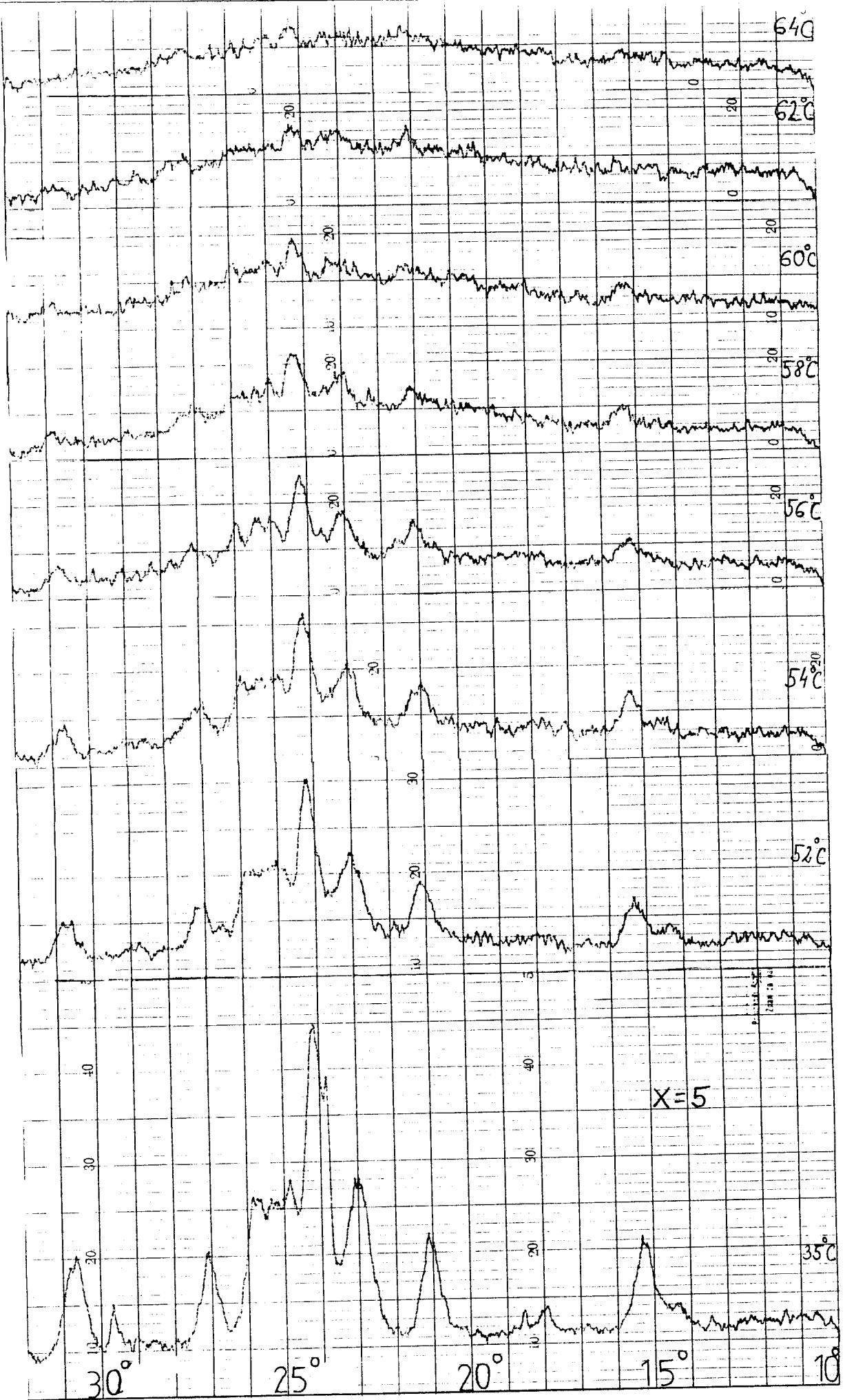
SLika 2.6



$\leftarrow 2\theta$

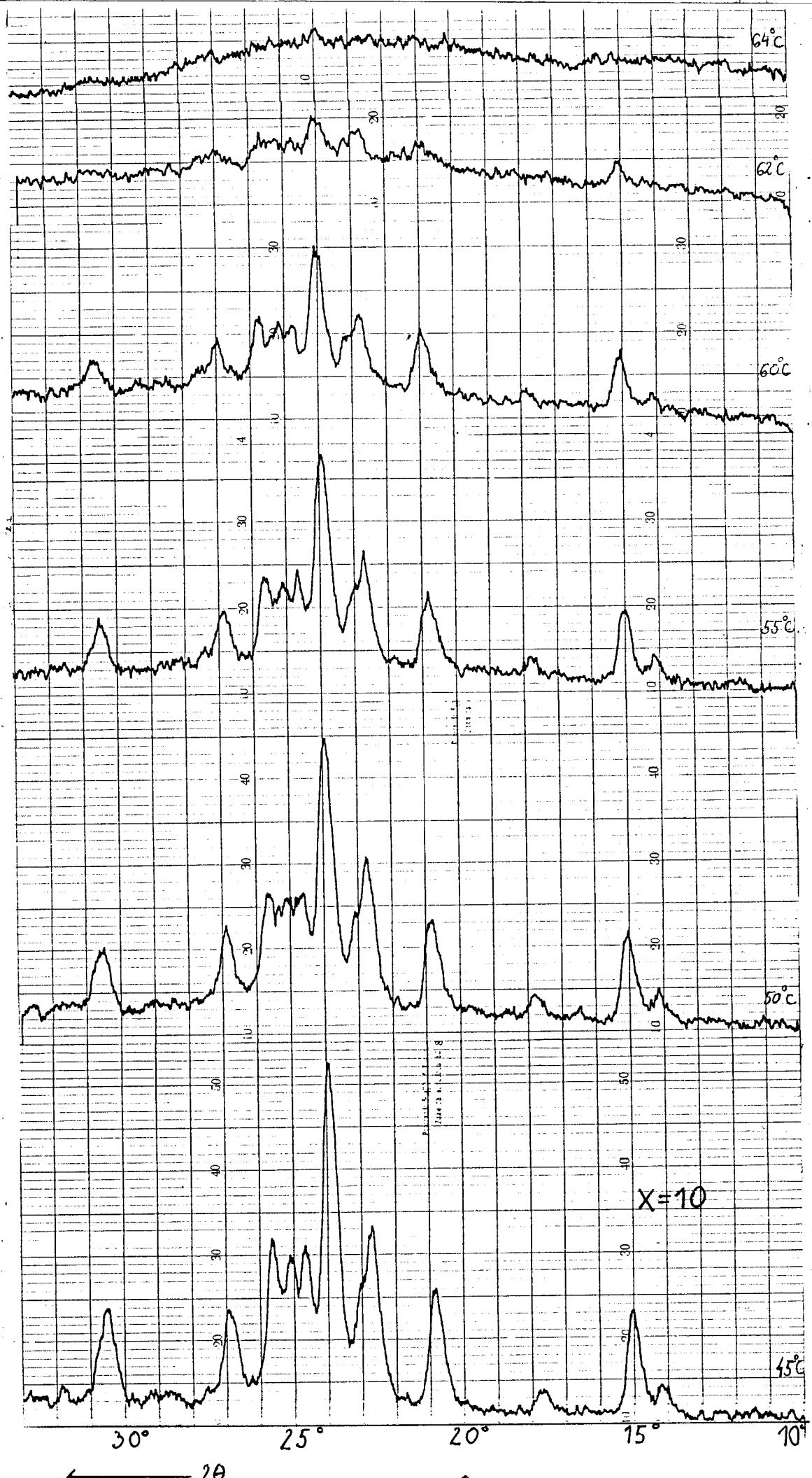
$65 < t_m < 67^{\circ}\text{C}$

Slike 2.7



$\leftarrow 2\theta$
 $62 < t_m < 64^\circ C$

Slike 2.8

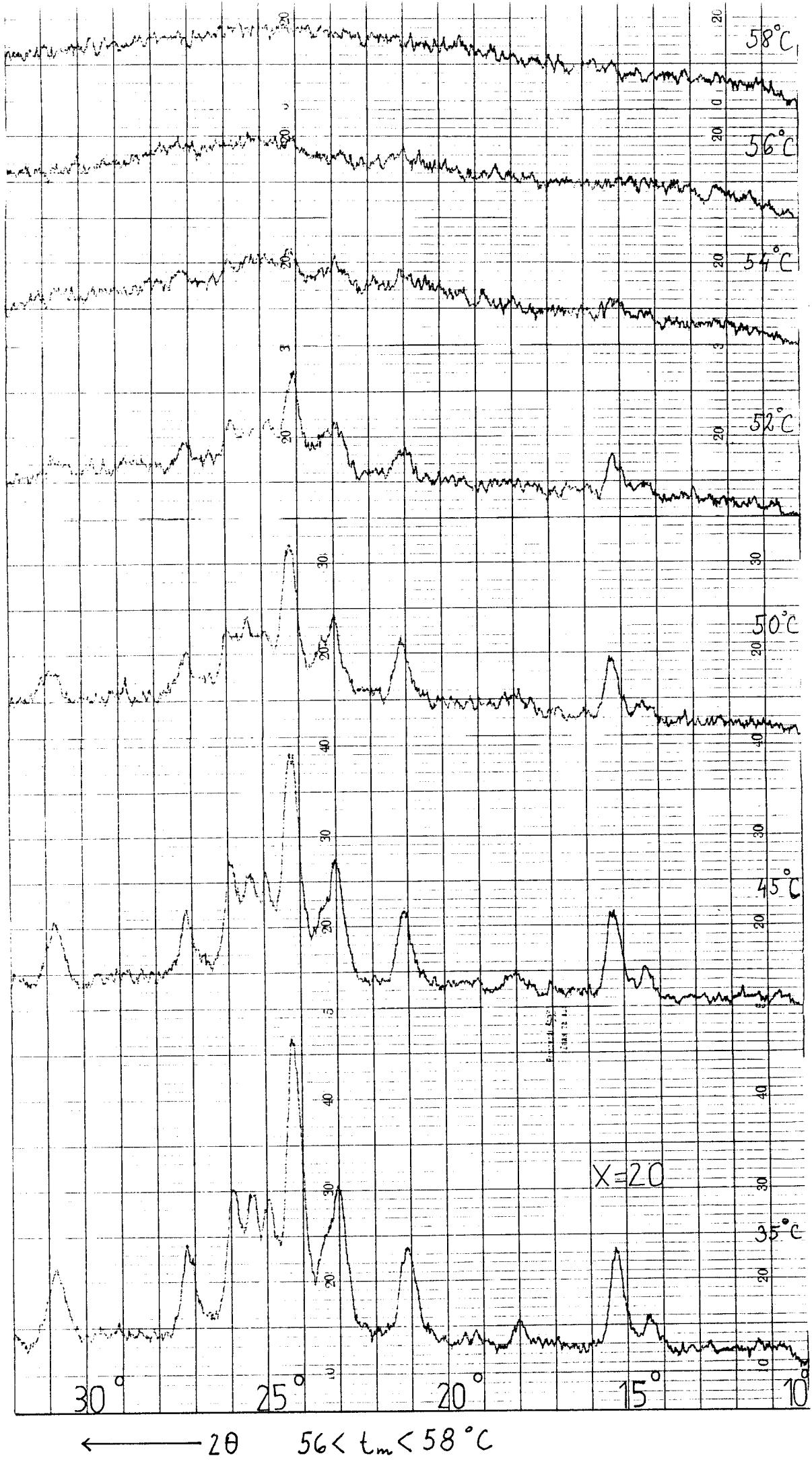


$62 < t_m < 64^\circ\text{C}$

Slika 2.9

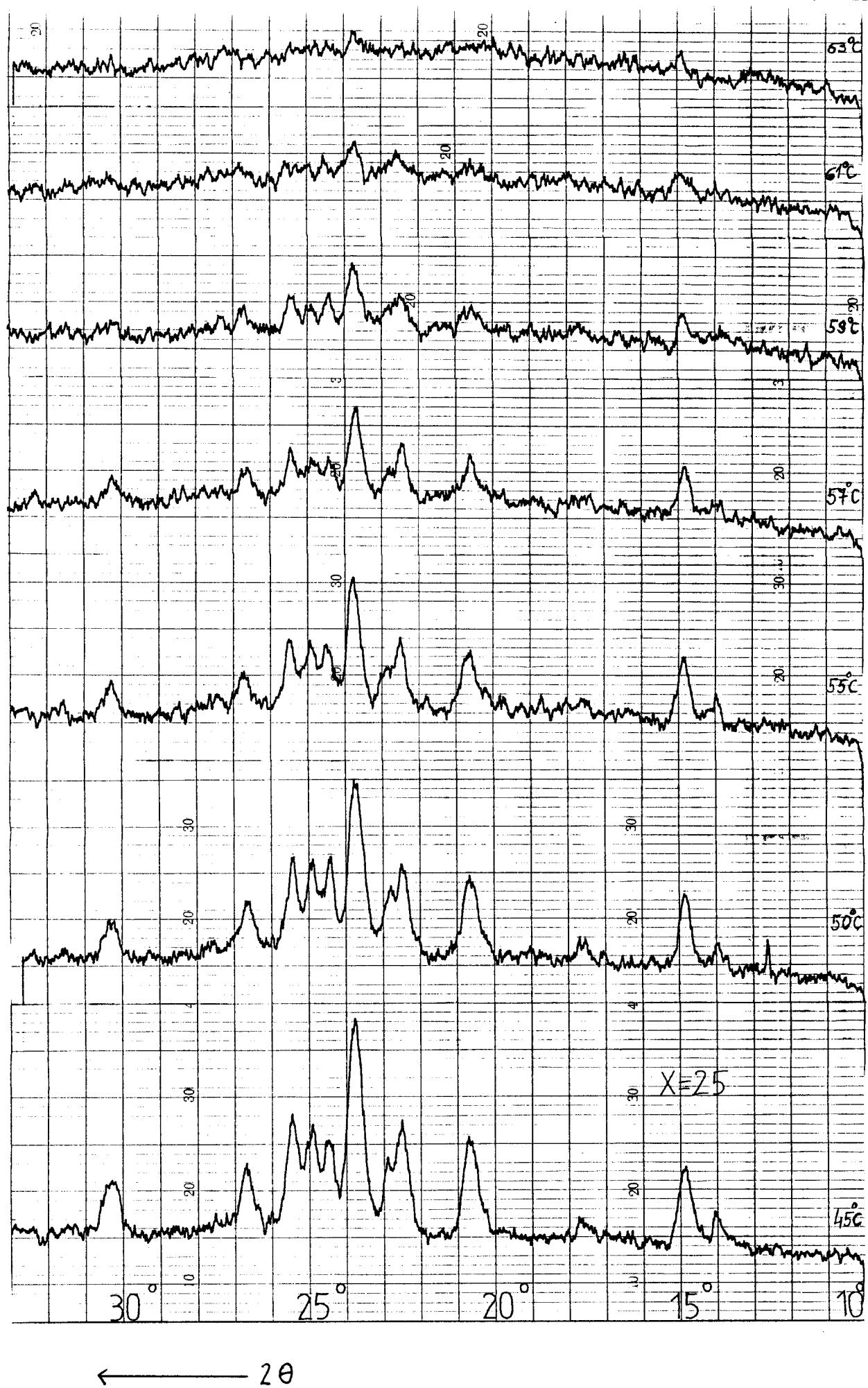


← 2θ Slika 2.10 $58 < t_m < 60^\circ\text{C}$



← 2θ $56 < t_m < 58^\circ\text{C}$

SLika 2.11



$\leftarrow 2\theta$

$$61 < t_m < 63^\circ\text{C}$$

SLika 2.12

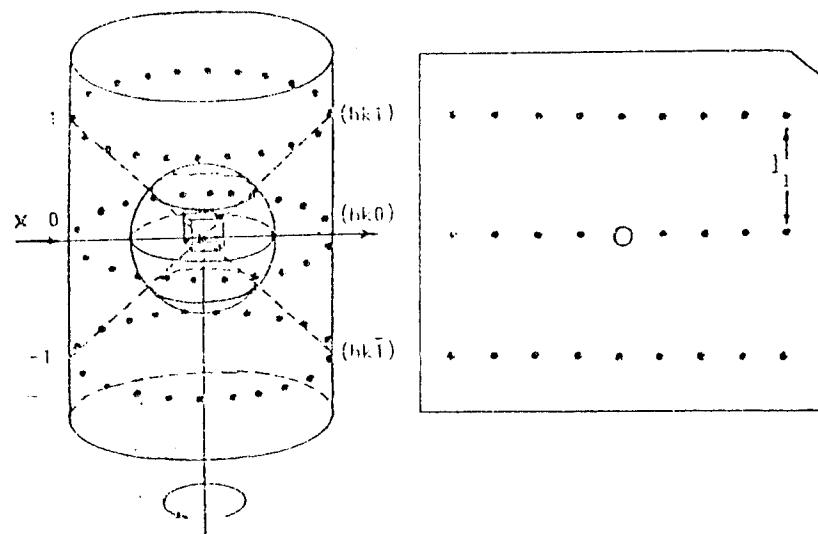
Na graficima (Slika 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11, 2.12) su predstavljeni difraktogrami za sedam vrednosti X (0, 2, 5, 10, 15, 20, 25).

2.4 ODREDIVANJE PARAMETARA ELEMENTARNE ĆELIJE KRISTALA

Za određivanje parametara elementarne ćelije koristili smo oscilatornu i Vajsenbergovu metodu.

Kod oscilatorne metode uzorak je monokristalni a zračenje monohromatsko. Kristal se lepi na vrh staklenog štapića ili stavlja u kapilaru i postavlja na goniometarsku glavu koja ujedno služi i za orijentaciju kristala jer ima sistem od četiri ladice. Kristal se orijentiše tako da je pravac X-zraka normalan na jednu od osa kristala koja će ujedno biti osa obrtanja kristala i osa kamere, a zatim opkoli cilindričnom kamerom u kojoj se nalazi film. Kristal osciluje oko željenog pravca za 20° ili 30° .

Prilikom oscilovanja kristala individualni difraktovani snopovi sa odgovarajućih ravnih (hkl) formiraju konuse koji su koaksijalni sa oscilatornom osom kristala. Preseci tih konusa sa Ewald-ovom sferom su krugovi koji leže u paralelnim ravninama. Refleksi su na filmu raspoređeni duž tih linija koje se nazivaju slojne linije (Slika 2.13).



Slika 2.13

U slučaju kad je osa c osa oscilovanja kristala tada nulta slojna linija sadrži refleksje svih ravnih (hk0), a prva sledeća linija, refleksije sa ravni (hk1). Položaj prve slojne linije je određen kao recipročno rastojanje meduravanskog rastojanja d_{hk1} . Međutim, normalno rastojanje između ravni kruga nultog nivoa i ravni kruga prvog nivoa je po definiciji recipročnog prostora jednak recipročnoj vrednosti elementarne translacije duž osi c (osa c i normala na ravan su paralelne). Znači mereći ili računajući rastojanje između ravni refleksije za nulti i prvi nivo mi dobijamo podatak iz kojeg možemo direktno odrediti parametar elementarne čeliće duž osi c po formuli:

$$c = \frac{n\lambda}{\sin(\arctg \frac{2l_n}{2R})}$$

gde je $2l_n$ rastojanje između + n-te i - n-te slojne linije, a R poluprečnik kamere.

Kod Vajsenbergove metode koristi se ista kamera kao i kod oscilatorne metode. Razlika je samo u tome što kod Vajsenbergove metode imamo dva prstenasta apsorbera koji sa filma uklanjaju sve refleksje sa jedne slojne linije. Pored oscilovanja kristala kod Vajsenbergove metode istovremeno se kreće i kamera i zato se refleksi neće nalaziti duž jedne linije, nego će biti raspoređeni po celoj površini filma u obliku Vajsenbergove mreže.

Recimo da smo odabrali da snimamo oko b-ose i neka smo širinom prstenova omogućili da se dobiju na filmu samo oni refleksi koji leže na nultoj slojnoj liniji. To znači da ćemo na Vajsenbergovom snimku imati refleksje samo onih ravni koje su paralelne izabranoj b-osi tj ravni sa indeksima (h01). Refleksi koji potiču od ravni koje su paralelne još i nekoj drugoj osi kristala na primer, c-osi (ravni sa indeksima (h00)), ležaće duž jedne prave koju na snimku možemo identifikovati i to je recipročna osa a*. Zahvaljujući sinhronizaciji translatornog kretanja kamere i obrtanja kristala (čiji je standardni odnos 1mm pomeranja kamere za 2° obrtanja kristala) te prave linije javljaju se na Vajsenbergovom snimku ponovo posle 180° odnosno 90 mm. Na svakom snimku vide se dve recipročne periode, tj one oko kojih kristal ne osciluje. Pomoću Vajsenbergove mreže vrši se analiza snimka. Za monoklinski sistem periode se izračunavaju na sledeći način:

$$a = \frac{n\lambda}{a^* \sin \beta} \quad b = \frac{n\lambda}{b^*} \quad c = \frac{n\lambda}{c^* \sin \beta}$$

gde su a^*, b^*, c^* periode u recipročnoj rešetki koje se određuju direktno sa Vajsenbergovog snimka.

Određivanje ugla između recipročnih osa se može izvršiti na osnovu rastojanja između pravaca koji definišu recipročne ose. Tako, na primer, ugao β koji se nalazi naspram b -ose, određujemo sa snimka nulte slojne linije oko b -ose iz sledećih odnosa:

$$l : 180^\circ = l' : \beta$$

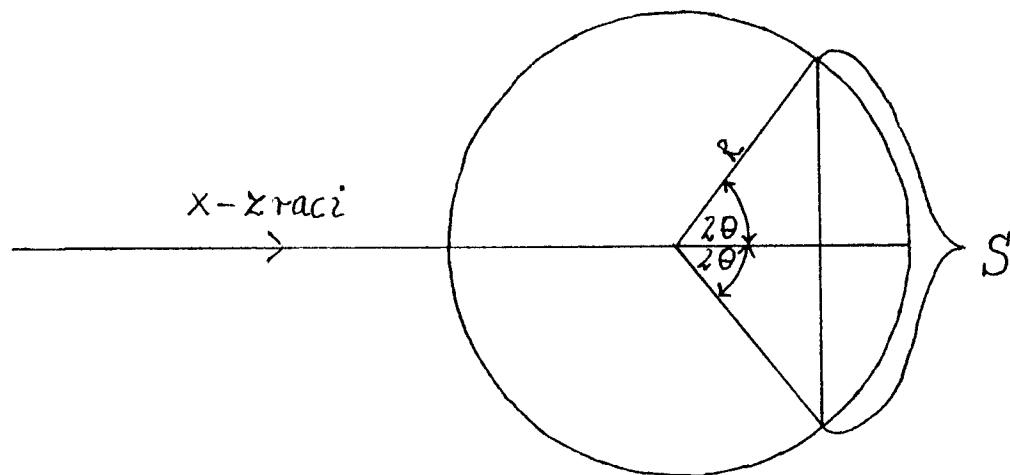
$$\beta = \frac{l'}{l} \cdot 180^\circ$$

l - rastojanje između dve a^* recipročne ose i

l' - rastojanje između c^* i a^* recipročne ose

Kamera u koju se stavlja film ima fabrički određen poluprečnik. Međutim, s obzirom da film i crni koverat imaju izvesnu debljinu, potrebno je izvršiti tačno određivanje poluprečnika kamere.

Baždarenje kamere se vrši pomoću snimka kristalnog praha silicijuma (Slika 2.14).



Slika 2.14

Ugao između upadnog i difraktovanog zraka je 2θ , što znači da će ugao između dijametralno suprotnih izvodnica difrakcionog konusa biti 4θ . Sa slike se možeочitati proporcija:

$$360^\circ : 2R\pi = 4\theta : S$$

sledi

$$2R\pi = \frac{360^\circ S}{4\theta} \quad \text{pa je} \quad R = \frac{90^\circ S}{2\pi\theta}$$

gde je R poluprečnik kamere; S je rastojanje između dve simetrične linije u odnosu na centar filma; θ je ugao difrakcije.

Karakteristike praha čistog silicijuma su unapred poznate, tj poznat je parametar čelije a , odgovaraajući indeksi h, k, l kao i svako meduravansko rastojanje $d_{(hkl)}$ za koje se može izračunati ugao θ . Ugao θ za svaku $d_{(hkl)}$ se izračunava pomoću formule:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

Pri snimanju je korišćeno X-zračenje talasne dužine: $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$

Tabela 2.5

S_1 (cm)	\bar{S}_1 (cm)	S_2 (cm)	\bar{S}_2 (cm)	$S = \bar{S}_1 - \bar{S}_2 $ (cm)	n	θ (°)	$2R$ (cm)
19.170		23.070					
19.162	19.164	23.076	23.073	3.909	1	19.252	5.8168
19.160		23.074					
18.844		23.380					
18.836	18.841	23.386	23.384	4.543	2	22.387	5.814
18.842		23.386					
17.844		24.428					
17.804	17.805	24.412	24.417	6.612	3	32.595	5.8114
17.800		24.410					
17.150		25.082					
17.130	17.140	25.080	25.083	7.942	4	39.150	5.8117
17.140		25.086					
16.920		25.280					
16.910	16.917	25.289	25.284	8.373	5	41.257	5.814
16.920		25.282					

Srednja vrednost prečnika kamere: $\overline{2R} = 5.8135(22) \text{ cm}$

Rezultati merenja pomoću oscilatorne metode

Pošto je kamera za vreme snimanja bila zaokrenuta za određeni ugao u odnosu na pravilan položaj, rastojanje između gornje i nulte slojne linije je bilo veće nego između donje i nulte slojne linije. Zato smo posebno merili ova rastojanja l_i , zatim ih množili sa 2 i na osnovu njih odredivali periode. Sa svake slojne linije za 8-10 tačaka odredivana je vrednost periode. Zatim je izračunata njihova srednja

vrednost koja je data u tabelama 2.6., 2.7., 2.8.

Tabela 2.6

n	a_{sr} (\AA)	$s(a_{sr})$	S(s)	$S(a_{sr})$
1	13.955	0.071	0.020	0.027
1	13.943	0.120	0.035	0.045
2	13.951	0.103	0.024	0.032
2	13.923	0.120	0.028	0.038
3	13.935	0.102	0.029	0.038
4	13.945	0.066	0.017	0.022
4	13.931	0.075	0.020	0.028
5	13.937	0.092	0.032	0.041
5	13.931	0.084	0.029	0.038
6	13.933	0.074	0.026	0.033
6	13.932	0.095	0.034	0.043

$$\text{Srednja vrednost: } \bar{a}_{sr} = 13.937(10) \text{ \AA}$$

Tabela 2.7

n	b_{sr} (\AA)	$s(b_{sr})$	S(s)	$S(b_{sr})$
1	9.638	0.102	0.025	0.034
1	9.637	0.099	0.025	0.033
2	9.650	0.069	0.017	0.023
2	9.641	0.050	0.013	0.017
3	9.649	0.035	0.008	0.115
3	9.646	0.034	0.008	0.011
4	9.635	0.016	0.403	0.005
4	9.632	0.024	0.006	0.008

$$\text{Srednja vrednost: } \bar{b}_{sr} = 9.641(7) \text{ \AA}$$

Tabela 2.8

n	c_{sr} (\AA)	$s(c_{sr})$	S(s)	$s(c_{sr})$
1	10.965	0.047	0.017	0.021
1	10.934	0.036	0.013	0.016
2	10.937	0.109	0.029	0.038
2	10.916	0.061	0.019	0.025
3	10.952	0.043	0.013	0.016
3	10.914	0.044	0.030	0.017
4	10.928	0.024	0.007	0.009
4	10.915	0.022	0.006	0.008
5	10.933	0.016	0.006	0.007
5	10.932	0.008	0.003	0.004

$$\text{Srednja vrednost: } \bar{c}_{sr} = 10.933(16) \text{ \AA}$$

Pri čemu veličine $s(x)$, $S(s)$, $S(\bar{x})$ predstavljaju standardnu devijaciju, nesigurnost devijacije i standardnu devijaciju srednje vrednosti i računate su po sledećim formulama:

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$S(s) = \frac{s}{\sqrt{2n-2}}$$

$$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad x=a, b, c$$

Rezultati merenja pomoću Vajsenbergove metode

Ugao β smo odredili sa snimka oko b-ose pomoću formule:

$$\beta = \frac{l'}{l} 180^\circ$$

Tabela 2.9

Br.	$d_1 10^{-2} (\text{m})$	$d_2 10^{-2} (\text{m})$	$d 10^{-2} (\text{m})$	$180^\circ - \beta$	β°
1	25.920	21.716	4.204	83.394	96.605
2	25.488	21.286	4.202	83.355	96.645
3	24.578	20.350	4.228	83.870	96.129
4	23.658	19.404	4.194	83.196	96.804
5	22.716	18.514	4.202	83.355	96.645
6	22.578	18.372	4.206	83.434	96.566

$\bar{\beta}^\circ$	$s(\beta)$	$S(s)$	$S(\bar{\beta})$
96.566	0.229	0.072	0.093

Iz uslova pogašenja refleksa (hkl: nema uslov, 0k0 k=2n+1 i 001 l=2n+1) potvrdili smo da se radi o prostornoj grupi $P2_{1/c}$. Uočen je i specijalan uslov pogašenja tj. znatno slabiji intenzitet refleksa $(h+1)=2n+1$; $(h+k)=2n+1$; $(k+l)=2n+1$ šta ukazuje na prisustvo specijalnog položaja teškog atoma u nadenoj prostornoj grupi.

ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je izučavanje promena nekih fizičkih parametara mešanih kristala $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ u funkciji koncentracije X.

Metodom piknometra i metodom lebdenja određena je gustina čvrstih rastvora i uočena je linearna zavisnost.

U cilju identifikacije ispitivanog uzorka, snimili smo difraktogram čistog $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ izkristalisanog pod istim uslovima kao i mešani kristali, i na osnovu vrednosti 2θ potvrdili da je ispitivani uzorak upravo $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$. Snimljeni su i difraktogrami mešanih kristala $(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NO}_3)_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$ za vrednosti $X=0, 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$. Iz difraktograma se može zaključiti da su svih sedam uzoraka izostrukturalni i razlikuju se samo u intenzitetu pikova.

Za određivanje tačke topljenja koristili smo metod temperaturnog praćenja difraktograma za prah. Na osnovu dobijenih vrednosti za temperaturu koja označava početak topljenja uočena je linearna zavisnost od koncentracije X.

Za određivanje parametara elementarne celije monokristalnog uzorka ($X=0.20$) koristili smo oscilatornu i Vajsenbergovu metodu. Dobijene vrednosti za periode i monoklinski ugao su:

$$a=13.937(10)\text{\AA}$$

$$b=9.641(7)\text{\AA}$$

$$c=10.933(2)\text{\AA}$$

$$\beta=96.6(2)^\circ$$

Iz uslova pogašenja refleksa (hkl nema uslov (slabiji intenzitet $h+k, k+l, h+l=2n+1$), $0k0 k=2n+1, 00l l=2n+1$) potvrdili smo da se radi o prostornoj grupi $P2_{1/c}$ sa specijalnim položajem teškog atoma.

LITERATURA

1. Т. Пенкаля: Очерки кристалохимии, Издательство "Химия", Ленинградское отделение (1974).
2. Ljiljana Karanović: Primjenjena kristalografiја, Beograd (1996)
3. A. Mihailović, S. Rakić, A. Kapor: Some physical properties of mixed cristals $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_6(NO_3)_3 \times H_2O$, Review of Research, Faculty of Sciences, Physics Series, Novi Sad, 26/27, (in press)
4. Krnjajski Belovljev Ljiljana: Kristalografsko i strukturno istraživanje nekih steroida, Diplomski rad, PMF, Novi Sad (1987)
5. S. Carić, D. Petrović, S. Lukić: Fizika čvrstog stanja, Eksperimentalne vežbe, Naučna knjiga, Beograd (1990)
6. D. Lazar, B. Ribar, B. Prelesnik: Redetermination of the Structure of Hexaaquaaluminium(III) Nitrate Trihydrate, Acta Cryst. C47, 2282-2285 (1991)
7. Neil J. Hair, James K. Beattie: Structure of Hexaaquairon(III) Nitrate Trihydrate, Inorganic Chemistry, Vol.16, No.2, (1977)
8. Jasmina Bašić: Ispitivanje nekih fizičkih karakteristika tvrdih rastvora izomorfnih jedinjenja hroma i aluminijsuma, Diplomski rad PMF, Novi Sad (1995)
9. J. M. Schultz: Az anyagvizsgalat diffrakcios módszerei, Muszaki Konyvkiado, Budapest (1987)
10. Ch. Kittel: Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd (1970)
11. Irena Jakubec: Kristalograski i neki magnetni parametri novosintetizovanog kompleksa kobalta, Diplomski rad PMF, Novi Sad (1994)
12. "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol.I, Kynoch Press, Birmingham, England (1972)

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

REDNI BROJ:

RBR

IDENTIFIKACIONI BROJ:

IBR

TIP DOKUMENTACIJE: Monografska dokumentacija

TD

TIP ZAPISA: Tekstualni štampani materijal

TZ

VRSTA RADA: Diplomski rad

VR

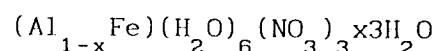
AUTOR: Renata Šimović br. dos 56/89

AU

MENTOR: Dr Agneš Kapor, PMF Novi Sad

MN

NASLOV RADA: Promenane kih fizičkih parametara u funkciji
koncentracije X u čvrstim rastvorima



JEZIK PUBLIKACIJE: Srpski (latinica)

JP

JEZIK IZVODA: Srpski

JI

ZEMLJA PUBLIKOVANJA: SRJ

ZP

UŽE GEOGRAFSKO PODRUČJE: VOJVODINA

UGP

GODINA: 1997

GO

IZDAVAČ: Auto reprint

IZ

MESTO I ADRESA: Prirodno-matematički fakultet

Trg Dositeja Obradovića 4 21000 Novi Sad

MA

FIZIČKI OPIS RADA: 2 poglavlja, 37 strana, 16 slika, 10 tabela

FO

NAUČNA OBLAST: Fizika

NO

NAUČNA DISCIPLINA: Fizika čvrstog stanja

ND

PREDMETNA ODREDNICA/KJUČNE REČI: čvrsti rastvor, gustina, tačka
topljenja

ČUVA SE: Biblioteka Instituta za fiziiku Prirodno-matematičkog fakul-
teta u Novom Sadu

VAŽNA NAPOMENA:

IZVOD: U ovom radu su proučavani čvrsti rastvori $(Al_{1-x}Fe_x)(H_2O)_3$
 $x3H_2O$. Izvršena je identifikacija strukture čvrstih rastvora
metodom difrakcije X-zraka na praškastom uzorku. Odredena je
gustina i tačke topljenja čvrstih rastvora u zavisnosti od kon-
centracije X za $X=0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$.

DATUM PRIHVATANJA TEME OD STRANE NN VEĆA: 01. 1997.

DP

DATUM ODBRANE: **14. 4. 1997**

DO

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

KO Dr Radomir Kobilarov, vanredni profesor PMF, Novi Sad

Dr Dušan Lazar, docent PMF, Novi Sad