

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
РЗС Н С А

03	10	61						

SEKUL MATKOVIC

ISPITIVANJE FIZIČKIH OSOBINA GIPSA SA
FRUŠKOGORSKOG NALAZIŠTA
(DIPLOMSKI RAD)

NOVI SAD, 1981

Zahvaljujem se profesoru dr Slobodanu Cariću i dr Dragoslavu Petroviću na pomoći i korisnim sugestijama pri izradi ovog diplomskog rada.

S A D R Z A J

I U V O D	1
II MINERALI I KRISTALI (OPŠTI POJAM)	3
2.1. OSNOVNI TIPOVI MINERALA	4
2.2. BITNE KARAKTERISTIKE KRISTALNE GRADJE	5
2.2.1. Kristalna struktura	5
2.2.2. Pravilan spoljni oblik i simetrija kristala	7
2.2.3. Povezanost kristalografskih i fizičkih osobina	9
2.3. SULFATNI MINERALI	10
2.3.1. Hidratisani sulfati jednog metala	11
2.3.2. Anhidrit (CaSO_4)	12
2.3.3. Basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$)	12
2.3.4. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	13
III FIZIČKE METODE ZA ISPITIVANJE MINERALA I KRISTALA	17
3.1. MEHANIČKA MERENJA	17
3.1.1. Odredjivanje gustine	17
3.1.2. Odredjivanje tvrdoće	18
3.2. OPTIČKE OSOBINE I MERENJA	19
3.2.1. Indeks prelamanja i njegovo merenje	19
3.2.2. Dijagnostika i klasifikacija kristala prema indeksu prelamanja	24
3.2.3. Polarizaciona mikroskopija	26
3.3. PRIMENA DIFRAKCIJE X-ZRAKA	32
3.3.1. Difrakcija na kristalnom prahu	34
3.3.2. Difrakcija na monokristalu	36

3.4.	TERMOANALITIČKA MERENJA	42
3.4.1.	Diferencijalna termička analiza (DTA)	42
3.4.2.	Termogravimetrija (TG)	44
3.4.3.	Derivaciona termogravimetrija (DTG)	44
3.4.4.	Sinhrono merenje - derivatograf	45
IV	EKSPERIMENTALNI REZULTATI I MERENJA	47
4.1.	OPŠTE OSOBINE UZORKA (IZGLED, GUSTINA, TVRDOĆA)	47
4.2.	OPTIČKE OSOBINE UZORKA	48
4.2.1.	Indeks prelamanja	48
4.2.2.	Ispitivanja na polarizacionom mikroskopu	48
4.3.	ISPITIVANJE UZORKA PRIMENOM DIFRAKCIJE X-ZRAKA	50
4.3.1.	Difrakcija na kristalnom prahu	50
4.3.2.	Difrakcija na monokristalu	52
4.4.	TERMOANALITIČKA MERENJA	53
V	ZAKLJUČAK O REZULTATIMA MERENJA	61
VI	LITERATURA	63

I U V O D

Prilikom probnih iskopavanja na rudištu gline za ciglanu u Petrovaradinu nadjeni su lepo razvijeni kristali gipsa. Cilj ovog rada bio je da se odrede njegove fizičke osobine i da se proveri unutrašnja kristalna gradja.

Potreba za ovakvim ispitivanjima nameće se sama po sebi, jer nam nije poznato da je u pomenutom predelu, a čak i šire u celoj Vojvodini pronadjen i ispitivan neki sličan monokristalni primerak gipsa. Čak su i ovi lepo formirani kristali bili usamljeni u svom ležištu obavijeni debelim slojem gline.

Iako je ovo rudište sadržalo količinski veoma malo uzoraka, predstavljalo je prirodno ležište pomenu-tih kristala, jer je malo verovatno da su dospeli ovde posle svog nastanka, što potkrepljuje i činjenica da su pronađeni u debelom sloju gline na dubini od oko 15 metara.

Sam rad može se podeliti na dva dela. Pri ovakovoj podeli prvi deo sadržao bi opšti pojam minerala i kristala. Zatim kratak presek grupa minerala kojima gips pripada, da bi na kraju ovog dela nešto podrobnije bio opisan sam gips.

Drugi deo obuhvata metode za određivanje fizičkih osobina minerala i kristala i same eksperimente. Sve korišćene metode najpre su opisane, kao i osnovni fizički zakoni se pri tome susreću. Potom su izloženi dobijeni eksperimentalni rezultati uz komentare i zaključke. Na kraju je

dat opšti zaključak o eksperimentalnim rezultatima, uz po-redjenje eksperimentalnih rezultata sa rezultatima koje predviđa korišćena literatura.

Ovakvim pristupom i rezultatima, težnja ovog rada je bila da skromno doprinese izučavanju mineraloških pojava na teritoriji SAP Vojvodine.

II MINERALI I KRISTALI (OPŠTI POJAM)

Prema ranijim podelama nauke kada su se prirodne nauke proučavale kao celina, svet koji nas okružuje delio se na tri dela: 1 - životinjski (fauna), 2 - biljni (flora) i 3 - mineralni, koji je, za razliku od flore i faune obuhvatao ceo neživi svet. Svaki deo tog sveta koji se mogao identifikovati po sastavu, obliku ili izgledu, smatrao se mineralom. Ovaj pojam se dočnije sužavao u pravcu materije koja ima pravilnu kristalnu gradju. Međutim, da bi se neka supstanca mogla okarakterisati kao mineral mora da integralno ispunjava sledeće uslove:

1. - da je homogenog sastava,
2. - da se javlja u čvrstom agregatnom stanju,
3. - da se može naći u prirodi.

Minreali se nalaze uglavnom u svojim prirodnim ležištima, a redje se susreću u tzv. sekundarnim ležištima gde dospevaju pod uticajem prirodnih sila (voda, vetar,...). U Prirodnim ležištima mora da postoji uska povezanost između nastanka minerala i fizičkohemijskih uslova pod kojima su nastali.

Minerali u prirodi najčešće nastaju iz rastvora ili iz rastopa, a formiraju se manje ili više u pravilnim geometrijskim oblicima (kristalima).

Idealni kristali obrazuju se u prostoru pravilnim ponavljanjem elemenata gradje grupisanih u strukturni

motiv. Strukturni motiv sastoji se u zavisnosti od vrste kristala, od atoma, molekula, jona atoma,... Kako varira broj atoma u strukturalnom motivu najbolje pokazuju primeri proteinskih kiselina gde dostižu red veličine 10^5 . Nasuprot primeru proteinskih kiselina postoji niz kristala, kao što je npr. bakar, kod kojih kristalni motiv čini jedan atom.

Poznato je takođe niz supstanci koje nisu kristali, ali ispoljavaju neke njihove bitne osobine, kao što su simetrija, homogenost, anizotropija,... Ovakve supstance nazivaju se pseudo kristalnim formacijama. Poznate pseudo kristalne formacije su tečni kristali, zatim vlaknaste (fibrozne) strukture, biostrukture itd.

2.1. OSNOVNI TIPOVI MINERALA

Sile koje drže jedan kristal kao celinu ili uopšte, koje omogućavaju nastanak ne samo kristala već uopšte molekula i njihovih agregata uglavnom električnog poretku, dok se magnetne, a još više gravitacione mogu zanemariti.

Za veze u kristalima odgovorni su elektroni, a jezgra atoma (najčešće sa delom elektrona) pojavljuju se kao pozitivni joni i može se reći da oni čine osnovu strukture, a da ih elektroni kulonovskim silama drže na okupu.

Prema tipu veze kojom su povezani u jedan kristalni oblik mogu se izdvojiti osnovni tipovi minerala, tj. izvršiti njihova klasifikacija. Treba naglasiti da ova klasifikacija nikako nije potpuna niti se može povući jasna granica izmedju raznih tipova veze. To je potpuno razumljivo kada se ima na umu da su svi tipovi veza istog porekla, pa je bolje govoriti o preovladavanju jednog ili drugog tipa veze.

Kao prvu izdvojimo metalnu vezu gde se jedan deo elektrona oslobadja pojedinačnog dejstva jezgara i ponaša se kao gas. Ovi "slobodni" elektroni odgovorni su za dobru električnu provodljivost metala. Kao model metala možemo za-

misliti kristalnu rešetku u čijim čvorovima se nalaze pozitivni joni koji su potopljeni u homogeno rasporedjeni elektronski fluid.

Drugi tip veze je *jonska veza* koja preovladjuje kod minerala kao što su NaCl, MgO, LiF, itd. Jonska veza se ostvaruje na osnovu elektrostatičkog privlačenja pozitivnih i negativnih jona. Joni se u kristalnoj strukturi rasporedjuju tako da omogućavaju najjaču privlačnu interakciju pri postojanju odbojne interakcije, a koja se ispoljava između istoimenih jona na malim rastojanjima.

Kovalentna veza ostvaruje se preko zajedničkog para elektrona koji istovremeno pripadaju jednom i drugom atomu i kompletiraju oba elektronska omotača. Energija kovalentne, kao i jonske veze, iznosi nekoliko elektron-volta. Ova veza ima jako izraženo svojstvo usmerenosti. Tako npr. ugljenik, germanijum, silicijum, ... imaju dijamantsku strukturu i zbog usmerenosti valenci ispunjavaju oko 34% raspoloživog prostora.

Četvrti tip veze je *molekularna veza* ili *Van der Valsova veza* koja nastaje uzajamnim dejstvom indukovanih ili permanentnih dipola. Van der Valsove sile su veoma male u poređenju sa jonskim, kovalentnim i metalnim silama. Zbog slabih sila molekulski kristali (plemeniti gasovi, H₂O,...) javljaju se samo na niskim temperaturama.

2.2. BITNE KARAKTERISTIKE KRISTALNE GRADJE

2.2.1. Kristalna struktura

Već je ranije napomenuto da kristali poseduju pravilnu gradju, tj. da je struktura njihove mase pravilna. Najsitniji delovi kristalne materije, atomi, molekuli,...

pri kristalizaciji medjusobno zauzimaju pravilan geometrijski raspored.

Istražujući prirodne zakone pri kristalizaciji Rene Just Haut postavio je prvu teoriju o obrazovanju kristalnih oblika. Prema ovoj teoriji elementarni deliči kristalne materije mogu imati oblik paralelopiped-a, trigonalne prizme ili tetraedra. Kombinujući ove delice uvek se može dobiti paralelopipedni oblik činioca gradje kristala, a ovi srastajući po pljosnima davali bi kristale pravilnog oblika.

G. Delafose je usavršio ovu teoriju i pretpostavio da se molekuli u kristalu redjaju tako da obrazuju tri serije paralelnih molekulskih slojeva. Delafose je dalje predpostavio da su ovi molekuli u istoj seriji ekvidistantni i da se orijentišu na potpuno isti način. Medjusobnim presecanjem ovakvi slojevi obrazovali bi paralelopipede.

Prihvatajući Delafoseovu teoriju u mrežastoj strukturi kristala August Bravis razvio je jednu potpunu i racionalnu teoriju kristalne strukture.

Bravis je najpre proučavao sa čisto geometrijskog aspekta osobine mrežastog rasporeda tačaka u ravni i prostoru.

Konstrukcija kristalne rešetke može se prosto izvesti uzimajući četiri tačke u prostoru, ali tako da jednoj pravoj ne pripada više od dve, a jednoj ravni više od tri tačke. Ostale tačke (čvorovi rešetke) dobijaju se translacijom u pravcu koordinata izabranog koordinatnog sistema. Paralelopipedi čiji su rogljevi čvorovi rešetki nazivaju se celijama, a rastojanje izmedju dva čvora nekog niza parametrom istog.

Posmatrajući ovako dobijene kristalne rešetke Bravis je našao da, prema različitoj simetriji, postoji četrnaest tipova rešetki. Ove rešetke svrstao je u sedam singonija, koje se odlikuju karakterističnim simetrijskim rasporedom čvorova.

Kristalna rešetka predstavlja idealizovanu strukturu kristala gde su realni strukturalni motivi zamjenjeni tač-

kama i postavljeni su u čvorove rešetke.

Pri posmatranju realnih strukturnih motiva Bravova teorija predviđa postojanje simetrije kod samih strukturnih motiva. Oni su na isti način orijentisani u prostoru, jer samo orijentacijom moguće je da se simetrija strukturnih motiva delimično ili u potpunosti prenese i na strukturu kristala.

2.2.2. Pravilan spoljni oblik i simetrija kristala

Spoljni oblik kristala može biti vrlo prost (kočka, tetraedar) do znatno komplikovan (kombinacije prizmi i piramida višeg reda).

Kristal kao telo predstavlja zatvoreni poliedar definisan sa elementima ograničenja: pljosnima, ivicama i rogljevima.

Nils Stenson definisao je zakon o konstantnosti uglova izmedju odgovarajućih pljosni i ivica datog kristala. Nasuprot uglovima odgovarajuće pljosni ne moraju biti podjednako razvijene.

Abe Rene izložio je teoriju prema kojoj su pravilni spoljni oblici kristala odraz unutrašnje pravilne strukture. Kao što je već rečeno, on je predpostavio da se kristal sastoji od malih poliedara, koji su medjusobno jednaki. Ove poliedre on naziva "*molekules intégrales*" i njihovim slaganjem dobijaju se kristali čije pljosni predstavljaju odraz gradje ovih poliedara.

Posmatrajući kristal na ovakav način, Rene je izabrao koordinatni sistem tako da mu početak bude u roglju poliedra, a pravci x,y i z duž ivica poliedra a,b i c. Postavljajući ovakav koordinatni sistem, položaj svake pljosni može se definisati pomoću tri broja koji predstavljaju odsečke na osama x,y i z koordinatnog sistema.

Uzimajući za jediničnu ravan ravan koja čini odsečke dužine a, b i c na osama x, y i z koordinatnog sistema, tada: "Položaj svake pljosni se može odrediti sa tri cela broja, ako su kao koordinatne ose izabrane tri ivice kristala, a za jedinice merenja su uzeti odsečci koje čini jedinična ravan".⁶ Ovaj stav poznat je kao *zakon celobrojnih preseka*.

Osim zakona celobrojnih preseka pri nastanku kristalnih oblika zastupljen je i *zakon simetrije*: Na svakom kristalnom obliku istovremeno se vrše u toku kristalizacije na svim identičnim graničnim elementima iste modifikacije. Ovaj zakon predstavlja neposrednu posledicu simetrije. Na osnovu navedenog zakona mogu se izvoditi zaključci o istovetnosti odgovarajućih graničnih elemenata. Na primer, ako su dve ili više ivica geometrijski potpuno jednake, ali su na njima nastale različite promene, one kristalografski nisu jednake.

Već se iz ranijeg izlaganja moglo zaključiti da simetrija pri proučavanju kristala, zbog njegove periodičnosti, daje niz pojednostavljenja. U zavisnosti od simetrijskog prepbražaja koji im odgovara, postoji niz elemenata simetrije. Nabrojimo samo neke, kao što su ogledalska ravan, osa simetrije, centar inverzije... Kombinujući elemente simetrije izvedene su 32 tačkaste grupe simetrije koje se koriste pri opisivanju simetrije oblika kristala.

Tačkaste grupe simetrije vrše simetrijski preobražaj u odnosu na jednu izabranu tačku i u odnosu na nju svi elementi simetrije moraju imati definisan položaj.

Sve tačkaste grupe mogu se sistematizovati prema grupama koje imaju maksimalan broj simetrijskih prepbražaja. Na ovaj način dobija se šest sistema (tabela 1.). Podela tačkastih grupa simetrije dobija pun smisao pri podeli kristala u sisteme na osnovu odnosa osa elementarne ćelije i uglova koje one medjusobno zaklapaju (tabela 1.). Iz priložene tabele se vidi da je vrlo logična podela kristala prema odnosu osa i uglova koje zaklapaju, identična sa podelom tačkastih grupa simetrije u sisteme.

TABELA 1.

sistem	ose	uglovi	maksimalna moguća simetr.
teseralni	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$6 / 4$
tetragonalni	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m \cdot 4 : m$
ortorombični	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m \cdot 2 : m$
monoklinični	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$2 : m$
triklinični	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{2}$
heksagonalni	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$m \cdot 6 : m$

Pri razmatranju simetrije oblika treba razlikovati geometrijsku (idealizovanu) i kristalografsku (stvarnu) simetriju. Na realnim kristalima, zbog raznovrsnih uslova pod kojima se vrši kristalizacija dolazi do znatnih promena dimenzija pojedinih pljosni, pa se njihovim presecanjem stvaraju takvi kristalni oblici koji su po spoljnoj formi potpuno različiti. Tako npr. jedan isti kristalni oblik može biti na razne načine spljošten, razvučen, iskriven, ali ovaj oblik i dalje zadržava kristalografsku simetriju. Naglasimo samo još jednom da bez obzira na spoljne uslove princip o stalnosti uglova mora biti očuvan.

2.2.3. Povezanost kristalografskih i fizičkih osobina

Fizičke osobine kristala kao što su cepljivost, električne i magnetne osobine, mogu poslužiti kao izuzetni indikatori o simetričnosti materije i uopšte o njenoj kristalnoj formi. Tako na primer, cepljivost već samim pojavlji-

vanjem govori da je u pitanju kristalna supstanca jer amorfna tela ne mogu biti cepljiva.

Tačkaste grupe simetrije koje se koriste pri opisivanju simetrije oblika kristala nalaze svoju primenu i pri ispitivanju fizičkih osobina. Ovo je razumljivo kada se zna da fizičke osobine predstavljaju funkcionalnu zavisnost kristalografskih.

Poznavajući simetriju kristala ispitivanje fizičkih osobina znatno se pojednostavljuje. Tako recimo kod svih kristala koji poseduju osu simetrije dolazi do zakretanja ravni polarizacije ili, na primer, pojavu piezoelektričnog efekta ne treba očekivati kod kristala koji poseduju grupe simetrije sa centrom inverzije.

2.3. SULFATNI MINERALI

Grupa sulfata je u prirodi malo zastupljena u odnosu na broj različitih jedinjenja koja joj pripadaju.

Dele se prema hemijskim karakteristikama na sulfate:

1. jednog metala
 - a) sa vodom
 - b) bez vode
2. više metala
3. sa primesnim stranim anjonima.

Vodeći računa kako o hemijskim, tako i o paragenetskim svojstvima mogu se klasifikovati samo ne tako strogo na:

1. grupu barića (sulfati barijuma, stroncijuma i olova)
2. grupu gipsa (sulfati kalcijuma: anhidrit, poluhidrat i dihidrat)
3. alunit (sulfati kalijuma i aluminijuma)
4. sulfate sonih ležišta (sulfati magnezijuma, natrijuma i kompleksni sulfati sa više katjo-

na, a mogu se svrstati i neki sulfati iz prethodnih grupa)

5. sulfate teških metala bakra, gvoždja, olova.

Svi sulfati su uglavnom vezani za niske temperature nastajanja. Nastaju najčešće iz rastvora isparavanjem rastvarača, znatno redje mogu nastati hladjenjem hidrotermalnih rastvora.

2.3.1. Hidratni sulfati jednog metala

Kad se posmatraju sulfati jednog metala, kao hidratisani i nehidratisani, sem vode nemaju sigurnih obeležja koja bi bila posebna karakteristika tako velikih grupa.

Medjutim, posmatrajući samo hidratisane sulfate sa gledišta simetrije primećuje se da oni u većini slučajeva pripadaju monokliničkom sistemu. Preostali, manji deo, pripada tetragonalnom, heksagonalnom i rombičnom sistemu. Posebno se izdvaja $MgSO_4$ koji gradi radijalne aggregate.

Voda koju sadrže sulfati, kao i ostali minerali, može biti zahvaćena mehanički, kristalna ili konstitucionala.

Mehanička voda može postojati u mineralima u obliku nečistoća, ili je mineral može uzimati zbog higroskognog svojstva iz okoline. Ovu vodu minerali lako otpuštaju.

Kristalna voda ulazi u samu konstituciju kristalne materije i najčešće je vezana slabim silama. Ovu vodu kristali najčešće gube postepeno pri zagrevanju. Veći deo minerala sposoban je da ponovo primi izgubljenu vodu, medjutim, ima i takvih koji jednom izgubljenu vodu više ne mogu da prime (npr. pečeni gips).

Konstitucionala voda stvara se pod određenim uslovima u samim mineralima (najčešće zagrevanjem). Ovakvu vodu posle odpuštanja minerali više ne mogu da prime.

2.3.2. Anhidrit (CaSO_4)

Anhidrit kristališe rombično. Retko se susreću pravilno razvijeni kristali. Najčešće se nalazi u zrnastim masama. U kristalnoj rešeci svaki jon kalcijuma okružuje se sa osam kiseonikovih atoma, koji pripadaju raznim SO_4^{2-} jonomima. Najčešće se javlja čist, a može se susresti i sa primesama stroncijuma. Prozračan je do mutan. Najčešće je bezbojan ili beo, a može da bude i plavkast ili siv. Kao i gips slabo se rastvara u HCl , a nešto bolje u H_2SO_4 . Tvrdoća mu je znatno veća nego kod gipsa i kreće se od 3 - 3.5. Dobro je cepljiv po sva tri pinakoida, a najbolje po (010). Optički je dvoosan i pozitivan. Ugao izmedju optičkih osa mu je $2r = 42^\circ$, a ravan optičkih osa je paralelna (010).

Postoje tri faze anhidrita (I, II, III) koje se nazivaju α , β i γ fazom. Ove faze se međusobno dovoljno razlikuju samim tim što kristališu u različitim sistemima. Samo β faza nalazi se slobodna u prirodi. Prelazak iz jedne u drugu fazu vezan je za različite temperature. Zagrevanjem preko 443 K nastaje β faza koja postaje stabilna iznad 773 K. Daljim žarenjem na temperaturi od oko 1468 K dolazi do prekristalizacije i nastaje α faza. γ faza nastaje iz gipsa na oko 436 K, a za razliku od α i β faze rastvara se u vodi.

Kod nas ga ima u Lipnici kod Gruže zajedno sa gipsom i u Bosni, uglavnom u permskim sedimentima.

2.3.3. Basanit ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)

Pripada heksagonalnom sistemu. Karakteristična je pojava modifikacije. Jedna modifikacija je basanit, a druga alabaster. Basanit kristališe u obliku heksagonalne

prizme. Gustina mu je oko $2.7 \cdot 10^3$ kg/m³.

Od gipsa, pri temperaturi od 293 K nastaje, odpuštanjem 3/4 vode alabaster. Alabaster je dvoosan i optički pozitivan za temperature manje od 318 K i pripada rombičnom sistemu, za temperature veće od 318 K je dvoosan i optički negativan i pripada heksagonalnom sistemu.

2.3.4. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Gips se najčešće javlja hemijski čist. Od nečistoća najčešće sejavljaju zrna kvarca i kalcita, a mogu da se javi i mehaničke uklopine gline i organskih materija

Kristališe monoklinično često u razvijenim pločastim, redje u prizmatičnim kristalima. Pločasti i prizmatični oblici nastaju kao kombinacije pinakoida, prizme i piramide.

Veoma često susreću se blizanci koji uglavnom srastaju po (100), gradeći tzv. "lastin rep". Redje srastaju po (101), gradeći "kopljaste blizance". Često se javlja u obliku druze i pri tome su kristali prorasli ili se granaju. U velikim naslagama gips se najčešće javlja kao zrnast ili kao vlaknast.

Kristal gipsa je providan, a može da bude i mutan. Bezbojan je beo, dok sa primesama može da bude žut, siv ili ružičast. Kristalna rešetka gipsa izgradjena je od dva paralelna sloja SO_4^{2-} koji su medjusobno povezani sa jonima kalcijuma. Ovakvi spojevi medjusobno su vezani sa slojem vode. Na sl. 2, koja prikazuje strukturu gipsa, periode elementarne čeliće predstavljene su kao jedinične vrednosti.

Gips je dvoosan i optički pozitivan, a ravan optičkih osa je paralelna sa (010). Sva tri indeksa prelamanja pri povećanju temperature sa sobne do 373 K smanjuju se za oko 0.02. Ugao izmedju optičkih osa menja se sa promenom temperature. Tako pri temperaturi od oko 364 K prividan

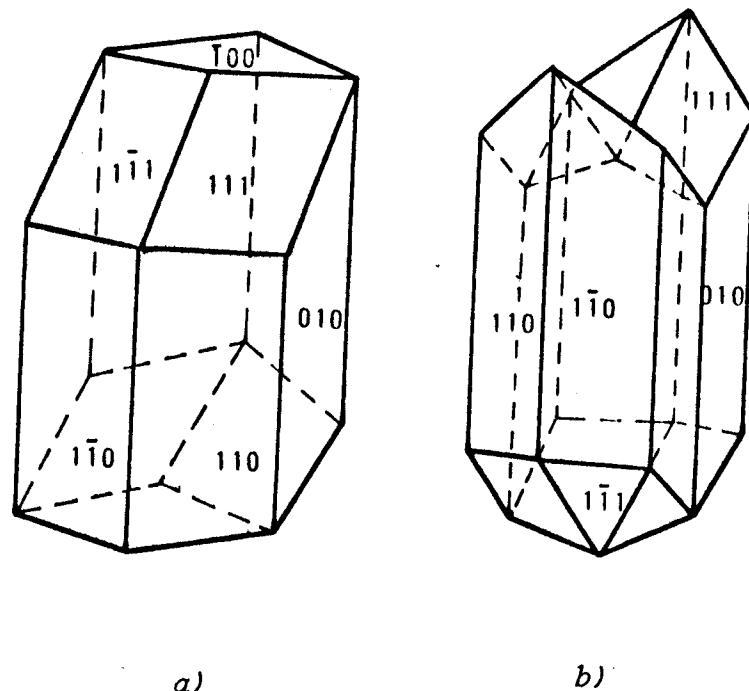
ugao meren u vazduhu približno je jednak nuli, dok je pri temperaturi od 293 K oko 95°. Ravan optičkih osa sa povećanjem temperature ne ostaje paralelna sa (010). Tako npr. ove ravni na temperaturi od 364K zaklapaju prav ugao.

Pri povećanju temperature do oko 393 K gips otpušta 3/4 vode i prelazi u poluhidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). Daljim povećanjem temperature gips otpušta preostalu vodu i na oko 436 K prelazi u γ anhidrit (CaSO_4).

Kao i anhidrit, gips najčešće nastaje iz rastvora isparavanjem rastvarača. U prirodi najčešće nastaje:

1. U početnim fazama nastanka sonih ležišta, pre povećanja koncentracije soli, jer njihova koncentracija snižava temperaturu nastajanja. Kasnije se luči anhidrit.
2. Iz anhidrita primanjem vode.
3. U laporcima i glinicama, naknadnim dejstvom sumporne kiseline, koja vodi poreklo od oksidacije pirita. Sumporna kiselina pri tome reaguje sa kalcijumkarbonatom. I ne samo u ovim ležištima, već uopšte, najveće naslage gipsa nastaju dejstvom sumporne kiseline na krečnjak.
4. U oksidacionoj zoni sulfatnih ležišta.
5. Iz odgovarajućih rastvora ponirućih voda stvara se najčešće vlaknasti gips, koji se razvija u vidu žica.

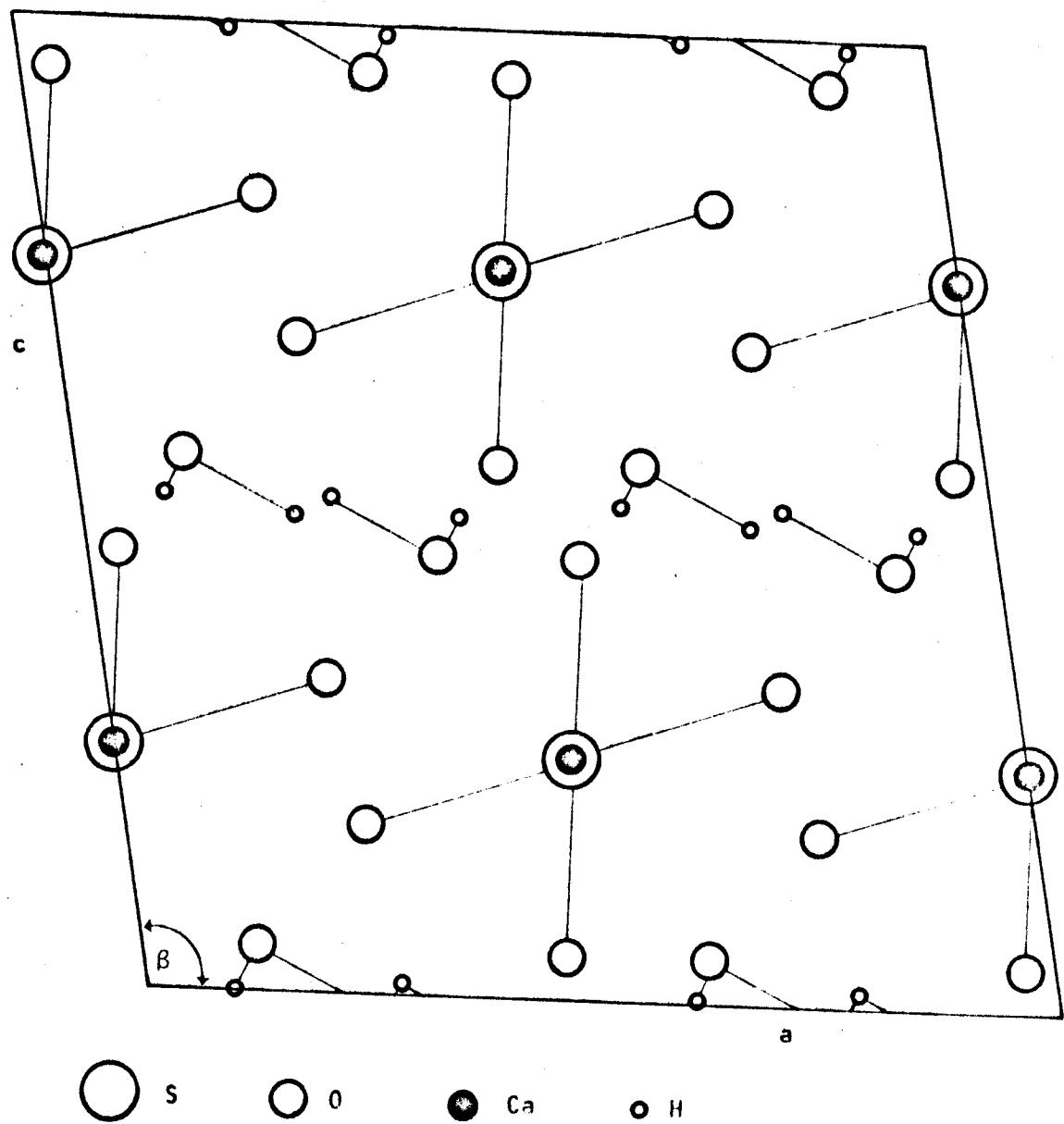
U našoj zemlji najviše gipsa ima u Makedoniji kod Debra, Srbiji u Gruži, Bosni kod Jajca, Gornjeg Vakufa i Prozora i u Hrvatskoj kod Sinja i Knina. Javlja se često i u permškim sedimentima, ali su u njima veće naslage anhidrita. U Gruži, u dubljim slojevima, nalaze se velike naslage anhidrita, pa najverovatnije od njega ovde gips i vodi poreklo.



Sl. 1.a. Forma kristala gipsa, b. kristal gipsa srastao po (100) ravni

TABELA 2. Pregled grupe gipsa

oznaka	formula	kristališe u sistemu	spec. tež. [kg/m ³] • 10 ³
dihidrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	monoklinič.	2.31
poluhidrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	heksagonal.	2.76
anhidrit III	$\gamma - \text{CaSO}_4$	heksagonal.	2.59
anhidrit II	$\beta - \text{CaSO}_4$	rombičnom	2.90
anhidrit I	$\alpha - \text{CaSO}_4$	monoklinič.	-



Sl. 2.: Strukturna formula gipsa

III FIZIČKE METODE ZA ISPITIVANJE MINERALA I KRISTALA

Metode pomoću kojih se vrše razna ispitivanja zavise od niza okolnosti, kao što su cilj ispitivanja, uslovi pod kojima se ispitivanje vrši (aparature, sredstva), itd. Jedan od bitnih uslova je i sam predmet istraživanja, jer primenom nekih metoda predmet istraživanja može bitno izmeniti svoje osobine.

U ovom rađu korišćen je niz dobro oprobanih metoda za određivanje opštih fizičkih osobina uzorka (gustine, tvrdoće i indeksa prelamanja). Vršena je polarizaciona mikroskopija i difrakcija x-zraka na kristalnom prahu i monokristalu uzorka. Ispitivano je takođe i ponašanje uzorka pri povećanju temperature.

3.1. MEHANIČKA MERENJA

3.1.1. Određivanje gustine

Metode određivanja gustine kristala u principu se ne razlikuju od metoda određivanja gustine drugih čvrstih tela. Ipak, postoje neke specifičnosti, koje su najčešće povezane sa uzrocima koji daju manje tačne ili pogrešne

rezultate. Najčešći uzroci koji otežavaju merenje vezani su za određivanje zapremine, a to su: stepenasti lomovi, razne napravljene i pukotine u kristalu.

Zadovoljavajuće rezultate daju piknometrijska metoda i metoda lebdenja. Za veće uzorke koristi se prosta metoda merenja težine i zapremine uzorka, pa se gustina određuje pomoću relacije (1).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Kod piknometrijske metode masa m i zapremina V u relaciji (1) date su obrascima:

$$m = m_1 - m_2, \quad V = \frac{m_3 - m_2 - (m_4 - m_1)}{\rho_0}$$

gde su: m_1 - masa piknometra sa uzorkom,
 m_2 - masa praznog piknometra,
 m_3 - masa piknometra napunjeno tečnošću gustine ρ_0 ,
 m_4 - masa piknometra u koji je ubaćena merena masa uzorka, a ostatak zapremine dopunjen tečnošću gustine ρ_0 .

Pri određivanju gustine metodom lebdenja određuje se u stvari gustina izospecifične tečnosti. U relaciji (1) masa m predstavlja razliku masa napunjenog piknometra tečnošću tražene gustine i praznog piknometra, a zapremina V je zapremina piknometra.

3.1.2. Određivanje tvrdoće

Tvrdoća je veličina otpora materijala spoljašnjem mehaničkom dejstvu. Metode za određivanje tvrdoće dele se prema tipu mehaničkog dejstva.

Metoda brušenja (po Rosivalu) zasniva se na brušenju kristala određenom količinom abrazivnog sredstva.

Metode utiskivanja najčešće se koriste za određivanje tvrdoće metala.

Mos je uveo skalu po principu "tvrdjikristal para mekši", a skala je napravljena od deset po tvrdoći poređanih minerala i nije linearna. U ovoj skali za jedinicu se uzima tvrdoća talka, a za tvrdoću 10 tvrdoća dijamanta.

Za utvrđivanje relativne anizotropije tvrdoće kristala najčešće se koristi metoda Zebeka. Zebekov metod, kao i Mosov, predstavlja metod paranja. Na spravi koja se naziva sklerometar paranje se vrši dijamantskom iglom. Relativnu tvrdoću predstavlja odnos sila kojim treba delovati na iglu da bi se izvršilo paranje iste širine duž različitih pravaca.

3.2. OPTIČKE OSOBINE I MERENJA

3.2.1. Indeks prelamanja i njegovo merenje

Svetlost pri prolasku iz jedne u drugu optičku sredinu menja svoj prvobitni pravac kretanja prema zakonu prelamanja koji je dat relacijom

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \quad (2)$$

gde su: $\alpha(\beta)$ - ugao izmedju upadnog (prelomljenog) zraka i normale na graničnu površinu,
 n_{21} - indeks prelamanja druge sredine u odnosu na prvu, a
 $n_1(n_2)$ - indeks prelamanja prve (druge) sredine u odnosu na vakuum.

Indeks prelamanja očigledno se može odrediti koristeći relaciju (2), jer u njoj figurisu dve direktno

merljive veličine. Međutim, merenje indeksa prelamanja kod kristala nešto je složenije nego kod na primer tečnosti, jer treba uzeti u obzir anizotropiju kristala duž različitih pravaca i pojavu dvojnog prelamanja.

1. Dvojno prelamanje

Erazmo Bartolominus zapazio je da se svetlosni zrak pri prolasku kroz kalcit (CaCO_3) razdvaja (razlaže) na dva dela. Pojava je nazvana *dvojno prelamanje* i većina providnih kristala, u većoj ili manjoj meri, ispoljava ovu osobinu. Za jedan od ovih zrakova odnos sinusa upadnog i prelomnog ugla ostaje konstantan i prelomljeni zrak ostaje u ravni upadnog zraka i normale. Ovaj zrak nazvan je redovan ili običan. Za drugi zrak ne važi relacija (2) i u opštem slučaju on ne ostaje u ravni upadnog zraka i normale; on se naziva neredovnim (neobičnim) zrakom. Redovan i neredovan zrak potpuno su polarizovani u međusobno normalnim ravnima.

U kristalima postoje i takvi pravci duž kojih se zrak prostire ne doživljavajući pri tome dvojno prelamanje. Prava koja je paralelna pravcu duž kog ne dolazi do dvojnog prelamanja naziva se optičkom osom. Ravan koja sadrži optičku osu i dati zrak naziva se glavna ravan kristala (glavni presek).

Običan zrak polarizovan je u ravni njemu odgovarajućeg preseka.

1.a. Optički izotropni kristali

Do pojave dvojnog prelamanja ne dolazi kod kristala koji kristališu u teseralnom sistemu (NaCl , dijamant).

Indeks prelamanja kod ovih kristala ostaje konstantan bez obzira na pravac prostiranja svetlosti.

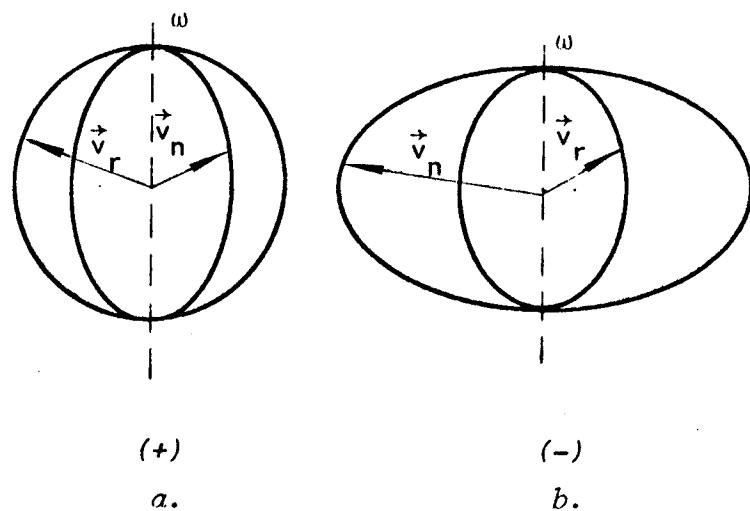
Osim kristala teseralnog sistema, izotropne su amorfne supstance (staklo), tečnosti i gasovi.

1.b. Optički jednoosni kristali

Prilikom prolaska svetlosti kroz, recimo, triklinički mineral, brzina prostiranja nije jednaka u svim pravcima. Ovakvi minerali nazivaju se *optički anizotropnim mineralima*.

Pri posmatranju pločice kalcita sečene normalno na glavnu kristalografsku osu, primećuje se da nema pojave dvojnog prelamanja. Kristali kod kojih postoji samo jedan ovakav pravac nazivaju se jednoosnim.

Brzina prostiranja običnog zraka kroz kristal konstantna je u svim pravcima. Međutim, menja se brzina prostiranja neredovnog zraka u zavisnosti od pravca. Ako posmatramo vrh vektora brzine prostiranja redovnog zraka u različitim pravcima, on će opisati sferu. Vrh vektora brzine neredovnog zraka opisće rotacioni elipsoid (sl. 3.).



Sl. 3.: Vrh vektora brzine redovnog zraka opisuje loptu, a neredovnog rotacioni elipsoid

Kristali kod kojih je brzina prostiranja neredovnog zraka manja od brzine prostiranja redovnog zraka

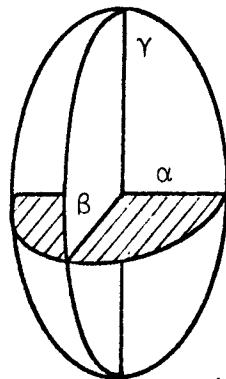
nazivaju se optički pozitivnim kristalima (sl. 3.a.), a u suprotnom su optički negativni (sl. 3.b.). Drugim rečima, optički pozitivni kristali su oni kod kojih je $n_e - n_\omega > 0$ gde je n_ω - indeks prelamanja redovnog, a n_e - indeks prelamanja neredovnog zraka.

Prilikom merenja indeksa prelamanja mere se samo maksimalna i minimalna vrednost n_e , i nazivaju se glavnim indeksima prelamanja.

1.6. Optički dvoosni kristali

Kod dvoosnih kristala postoje dva pravca duž kojih ne dolazi do dvojnog prelamanja, tj. postoje dve optičke ose. Ravan koju grade ove dve ose naziva se optičkom ravni.

Ako zamislimo izvor svetlosti u dvoosnom kristalu, tada će vrh vektora brzina prostiranja svetlosti opisivati troosni elipsoid. Ose ovog elipsoida su međusobno normalne i odgovaraju pravcima zraka koji se prostiru najbrže, nekom srednjom brzinom i najsporije, ili respektivno najmanjem srednjem i najvećem indeksom prelamanja.



Sl. 4.: Indikatrica - troosni elipsoid koji opisuju odsečci proporcionalni indeksu prelamanja

Kao i kod jednoosnih, razlikuju se i kod dvoosnih optički pozitivni i negativni kristali. Kada je ugao ($2r$) koji međusobno zaklapaju optičke ose, a oko pravca elipsoida kom odgovara najveći indeks prelamanja (sl. 4.), manji od 90° , kri-

stal je optički pozitivan. U suprotnom, kristal je optički negativan.

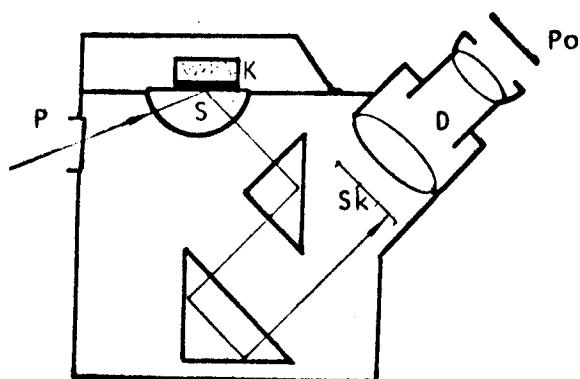
2. Metode za određivanje indeksa prelamanja

2.a. Refraktometarski metod

Refraktometarski metod za merenje indeksa prelamanja zasniva se na merenju graničnog ugla, tj. na pojavi totalne refleksije (jednačina (2) u slučaju kada je $\beta = 90^\circ$). Šema refraktometra data je na slici 5. Svetlost pada na hemisferu kroz matirano staklo koje daje difuzno svetlo. Uzorak se postavlja na hemisferu, a izmedju njih se uspostavlja optički kontakt imerzionom tečnošću.

Da bi na granici imerziona tečnost - uzorak nastala totalna refleksija, mora biti ispunjen uslov $n_1 \leq n_t < n_2$, gde su n_1 , n_t i n_2 respektivno indeksi prelamanja hemisfere, imerzione tečnosti i merenog uzorka.

Snop svetlosti posle refleksije na uzorku dovodi se na direktno baždarenu skalu. Postavljanjem polarizatora na okular olakšava se čitanje, jer se najčešće može odstraniti redovan ili neredovan zrak pošto su međusobno normalno polarizovani.



Sl. 5.: Refraktometar
 P - mutno staklo, S - hemisfera, K - kristal
 Sk - skala, Po - polarizator, D - optički sistem za posmatranje

2.b. Metod imerzije

Metod se zasniva na činjenici da se svetlost pri prolasku iz jedne u drugu sredinu prelama ili reflektuje, ukoliko su indeksi prelamanja sredina različiti.

Praktičan postupak zasniva se na traženju tečnosti koja ima isti indeks prelamanja kao i kristal. Uronimo li kristal u ovaku tečnost, tada se svetlost prostire kao da ne menja sredinu, pa je kristal skoro nevodljiv. Metoda je prilično gruba i primenljiva samo za providne kristale, a ukoliko uzorci nisu bezbojni moraju se koristiti filtri boje uzorka.

2.c. Metod Bekea

Metod Bekea predstavlja u stvari usavršenu metodu imerzije. Kristal se postavlja na udubljeno predmetno staklo mikroskopa i dodaju se tečnosti različitog indeksa prelamanja. Dodavanjem tečnosti ustvari tražimo smešu čiji je indeks prelamanja jednak indeksu prelamanja kristala.

Sve dok je indeks prelamanja smeše i kristala različit, u blizini ivice kristala zapaža se svetla linija koja ujedno dobro opisuje reljef kristala. Svetla linija uvek se nalazi u sredini koja ima veći indeks prelamanja. Kada je indeks prelamanja smeše i tečnosti isti, svetla linija iščezava i pristupa se određivanju indeksa prelamanja smeše - najčešće refraktometrijski.

3.2.2. Dijagnostika i klasifikacija kristala prema indeksu prelamanja

Jedna od istorijski prvih fizičkih osobina kristala koja je mogla dati bar delimičnu dijagnostiku ispitivanja je indeks prelamanja.

vanog uzorka bio je indeks prelamanja.

Ukoliko se utvrđi da postoji samo jedna vrednost indeksa prelamanja ispitivanog uzorka, tada, kao što je već rečeno, kristal je izotropan i pripada teseralnom sistemu.

Ako se merenjem indeksa prelamanja zaključi da je kristal jednoosan ili dvoosan, tada određivanjem optičkog znaka može da se izvrši svrstavanje uzorka u kristalografske sisteme prema priloženoj šemi u tabeli 3.

TABELA 3.

	<i>optički znak</i>	<i>kristalografski sistem</i>
izotropni		teseralni
jednoosni	+	tetragonalni heksagonalni
	-	trigonalni
dvoosni	+	rombični monoklinični
	-	triklinični

Određivanje optičkog znaka uspešno se vrši pomoću posmatranja uzorka pri konoskopskoj svetlosti (vidi odeljak 3.2.3.). Međutim, optički znak može se odrediti i pomoću izmerenih vrednosti indeksa prelamanja.

Ukoliko je uzorak jednoosan, tada redovan zrak možemo identifikovati tako što vrednost njegovog indeksa prelamanja mora da se pojavi duž različitih pravaca posmatranog kristala. Određivanjem indeksa prelamanja redovnog zraka poznat je i optički znak, jer ako je indeks prelamanja redovnog zraka manji od indeksa prelamanja nerедовног, uzorak je optički pozitivan, a u suprotnom je optički negativan.

Ako se ispostavi da je uzorak dvoosan, njegov optički znak možemo odrediti izračunavajući ugao ($2r$) koji zaklapaju optičke ose, a prema relaciji

$$r = \text{arc} \tg \left(\frac{\frac{1/n_p^2 - 1/n_m^2}{1/n_m^2 - 1/n_g^2}}{\frac{1/n_p^2 - 1/n_m^2}{1/n_m^2 - 1/n_g^2}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

gde je

$$n_p > n_m > n_g.$$

3.2.3. Polarizaciona mikroskopija

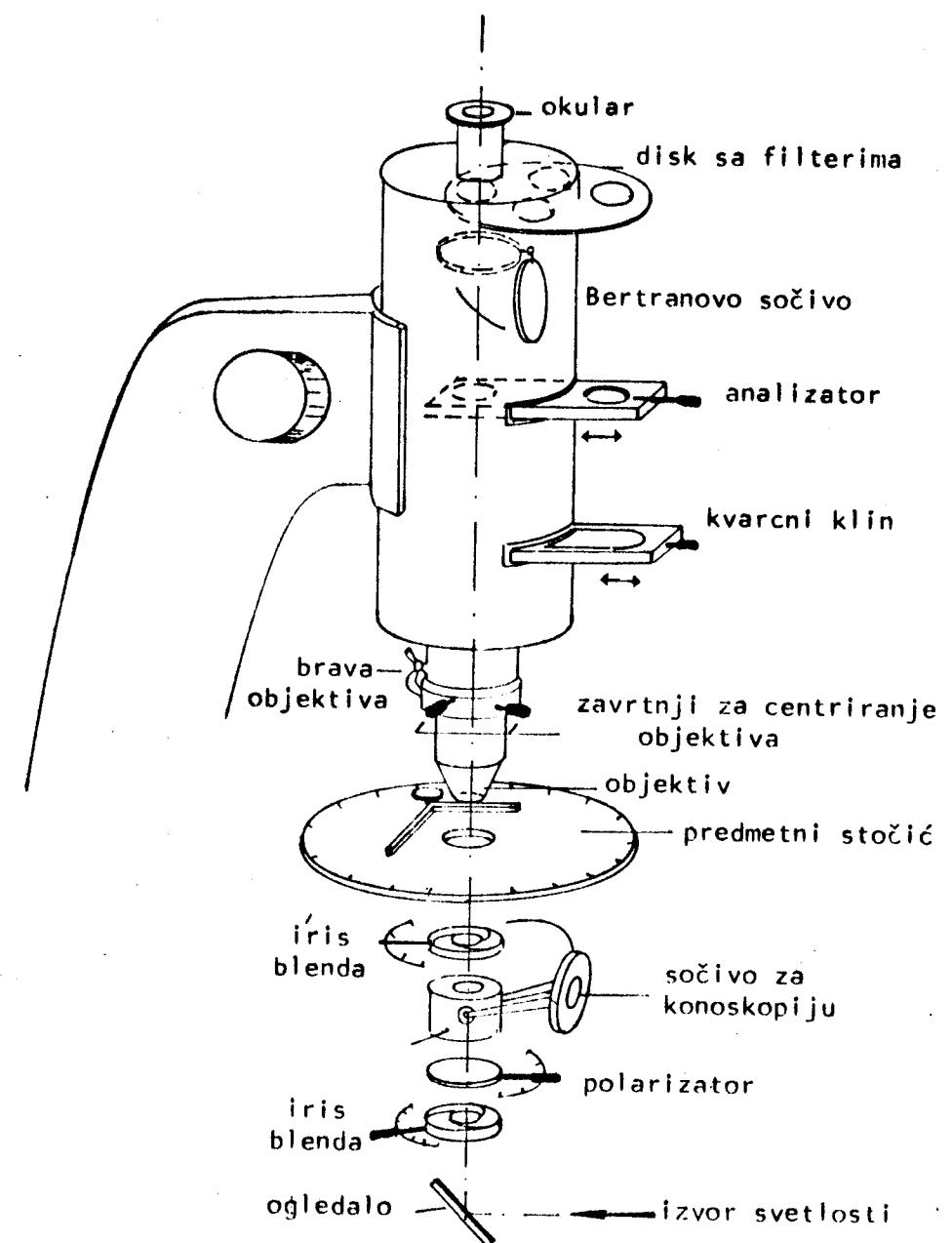
Mogućnosti ispitivanja optičkih pojava kod kristala na polarizacionom mikroskopu prilično su velike (merenje indeksa prelamanja, posmatranje reljefa, određivanje anizotropije duž različitih pravaca, određivanje ugla između optičkih osa kod dvoosnih kristala, merenje dimenzija vrlo malih uzoraka,...).

Polarizacioni mikroskop je u principu isti kao i običan mikroskop, s tim što ima dodatne delove potrebne za određivanje optičkih karakteristika kristala. Šema polarizacionog mikroskopa prikazana je na slici 6.

1. Ortoskopsko posmatranje

Postavimo na stočić za posmatranje polarizacionog mikroskopa kristalnu pločicu i pustimo da na nju pada snop paralelne monohromatske svetlosti. Obrtanjem analizatora, u zavisnosti od anizotropije posmatranog kristala zapažaju se karakteristični efekti i to:

- Ako je kristal izotropan, vidno polje mikroskopa je tamno.
- Ako je kristal jednoosan, tada će pri prolasku kroz kristalnu pločicu debljine l doći do fazne razlike između redovnog i neredovnog zraka:



Sl. 6.: Šematski prikaz polarizacionog mikroskopa

$$\Delta = \frac{2\pi l}{\lambda_1} - \frac{2\pi l}{\lambda_2} \quad (3)$$

jer su zraci pre ulaska u kristal bili u fazi, pa svaki ostaje, menja fazu, pri prolasku kroz kristal za $2\pi l/\lambda_1$, odnosno $2\pi l/\lambda_2$. Izrazi li se talasna dužina preko brzine prostiranja, a ova preko indeksa prelamanja, dobija se:

$$\Delta = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_r - n_n) \quad (4)$$

gde su n_r i n_n - indeksi prelamanja, l je debljina pločice, a λ - talasna dužina u vazduhu.

Kako oba zraka potiču od izvora polarizovane svetlosti, oni su koherentni i mogu medjusobno da interferiraju. Do maksimalnog pojačanja doći će za $\Delta = 2k\pi$, a do maksimalnog slabljenja pri $\Delta = (2k+1)\pi$.

Prilikom obrtanja kristala za 360° , na mikroskopu će četiri puta biti ispunjen uslov za gašenje zraka, ukoliko su polarizator i analizator ukršteni. U slučaju da je optička osa baš paralelna osi mikroskopa, tada će se jednoosni kristali ponašati kao izotropni.

Kod dvoosnih kristala javlja se potpuno ista slika, s tim što neće doći do potpunog gašenja, već do maksimalnog slabljenja svetlosnog snopa (vidno polje najtamnije). Ukoliko je optička osa dvoosnog kristala paralelna osi mikroskopa, vidno polje će ostati svetlo pri obrtanju kristala.

2. Konoskopsko posmatranje

Zamislimo izvor svetlosti, upravo u posmatranoj kristalnoj pločici, iz kog se šire talasi sa dve različite brzine u svim pravcima. Posmatranjem na polarizacionom mikroskopu zapažaju se različite figure, karakteristične za jednoosne i dvoosne kristale. Oblici ovih figura dobijaju se

spajanjem svih tačaka u kojima je fazna razlika izmedju talasa koji interferiraju jednaka.

Izotropni kristali, kao i kod ortoskopskog ispitivanja ne daju nikakve efekte i pri posmatranju na polarizacionom mikroskopu vidno polje mikroskopa je tamno.

Ako posmatramo jednoosni kristal, i to u slučaju kada mu je optička osa paralelna osi mikroskopa, pojaviće se tamna figura u obliku krsta (slika 7a), čiji su kraci usmereni u pravcu polarizatora i analizatora. U sredini se javlja tamna tačka, koja odgovara pravcu optičke ose i naziva se melatopa, a preostali tamni deo slike zove se izogira. Oko melatope pojavljuje se niz koncentričnih kru-gova, koji su obojeni interferpcionim bojama ukoliko posmatranje vršimo u beloj svetlosti.

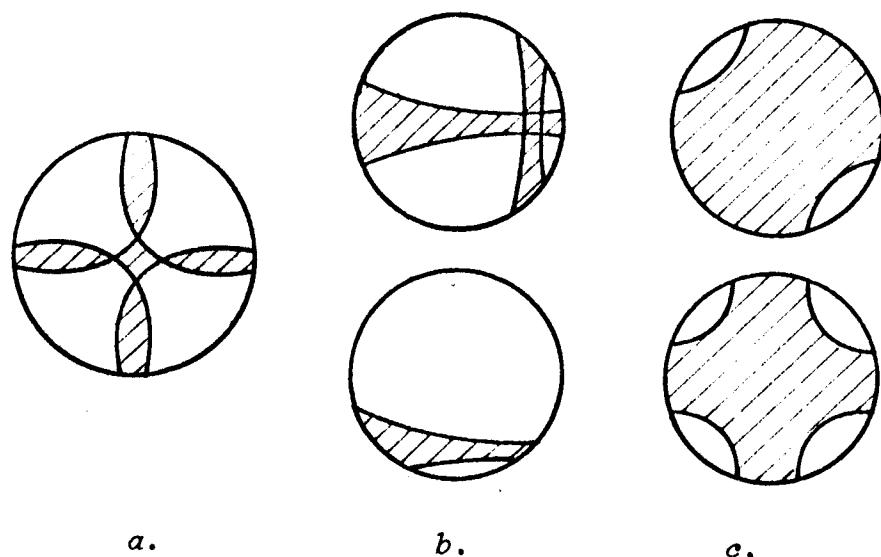
Prilikom obrtanja predmetnog stola mikroskopa, ova slika se ne menja ako su optička osa i osa mikroskopa strogo paralelne. Ukoliko ove ose grade među sobom neki ugao, tada se vidi veći ili manji deo prvobitne slike (sl. 7.b.). Pri obrtanju predmetnog stola izogira se pomera po vidnom polju ne obrćući se, dok melatopa vrši precesiju.

Ako je optička osa normalna na osu mikroskopa, tada je skoro celo polje zatamnjeno (sl. 7.c.) i ovaj položaj nije pogodan za dijagnostiku kristala.

Za analizu dvoosnih kristala najpogodnije je vršiti posmatranje duž oštре bisektrise - simetrale oštrog ugla koji grade optičke ose. Manje je pogodno posmatranje vršiti duž tuge bisektrise, dok se pri posmatranju duž normale na optičku ravan uopšte ne dobija interferpciona slika.

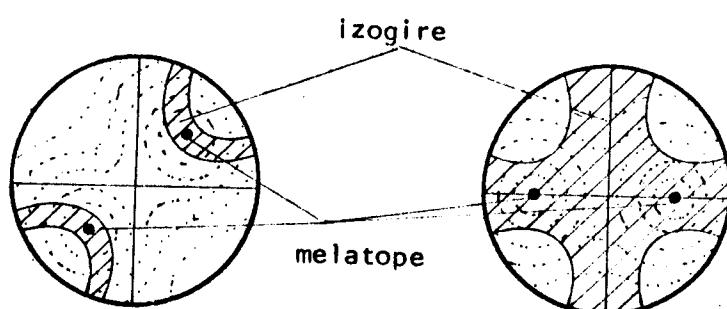
Karakteristične figure koje se javljaju pri posmatranju dvoosnih kristala prikazane su na slici 8. Kao što se sa slike vidi, za razliku od jednoosnih kristala, pojavljuju se dve melatope obavijene interferpcionim prugama, a odgovaraju prodorima optičkih osa.

Moguće je da se u vidnom polju pojavi samo jedna melatopa, ili čak da obe izlaze iz vidnog polja. Upravo je



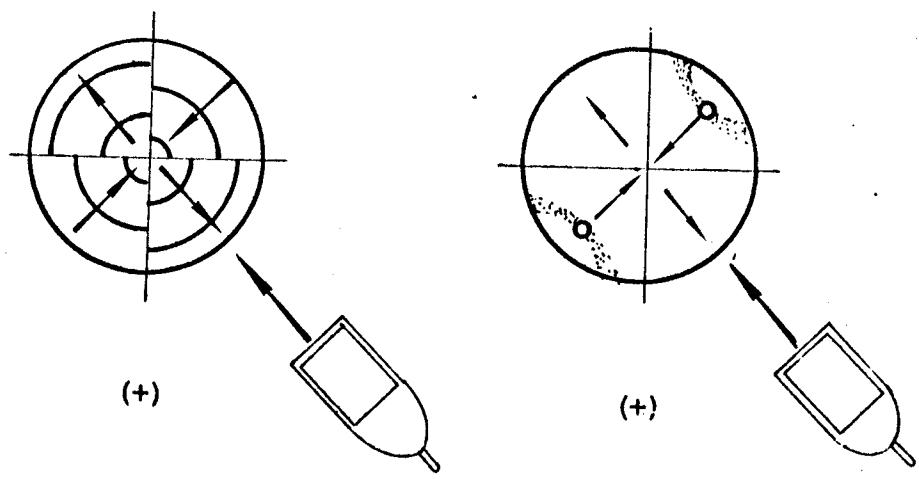
Slika 7.

zato manje pogodan pravac za posmatranje duž tuge bisektrise.

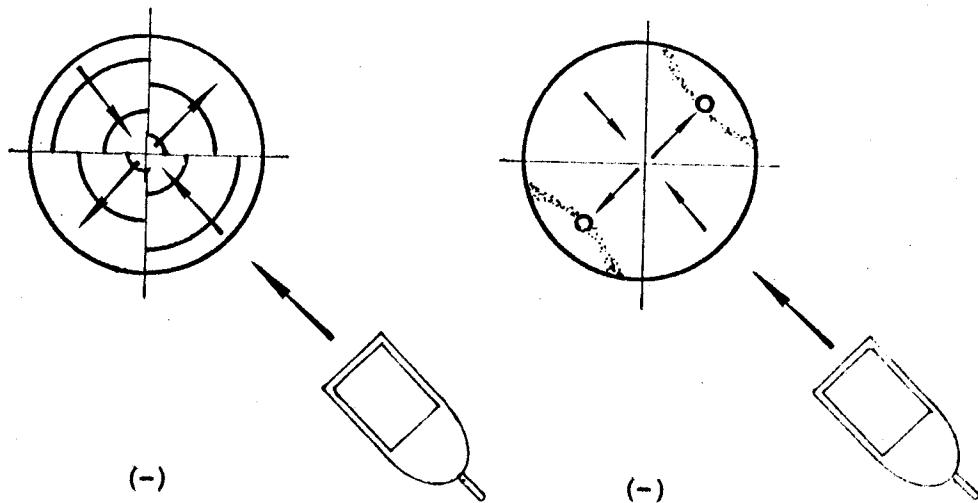


Slika 8.

Pri konoskopskom posmatranju može se određivati i optički znak kristala upotrebom kvarcnog klina. Ako je kristal optički pozitivan, pri pomeranju klina ka vidnom polju, interferencione figure se pomjeraju kao na slici 9., a ako je optički negativan, pomeranje je suprotno (slika 10.).



Slika 9.



Slika 10.

3.3. PRIMENA DIFRAKCIJE X-ZRAKA

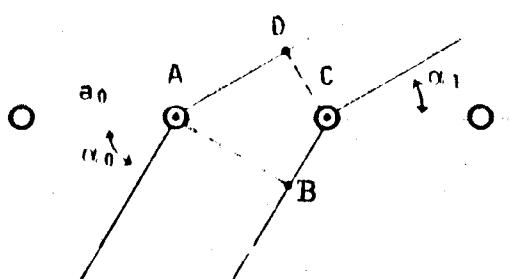
Kao što je poznato, x-zraci su elektromagnetne prirode, talasne dužine od 10 do 0.01 nm i vrlo velike prodorne moći.

Da bi nastala difrakcija x-zraka na kristalu, talasna dužina mora da im bude reda veličine periode translacije kristalne rešetke.

Posmatrajmo kristal tako da je unapred zadat sa tačno određenim mestom svakog motiva. Pri tom zanemarimo dimenzije atoma i predpostavimo da su u stanju mirovanja.

Neka na niz atoma sa određenom periodom translacije a_0 pada snop monohromatskih x-zrakova talasne dužine λ pod ugлом α_0 (slika 11.). Ako difraktovani zrak zaklapa ugao α_1 sa nizom, tada da bi nastala pozitivna interferencija mora biti zadovoljen uslov:

$$\Delta s = AD - BC = m \cdot \lambda$$



Sl. 11.: Difrakcija na nizu

$$a_0 (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_0) = m \cdot \lambda$$

(5)

Pošto ni jedan pravac nije favorizovan, oko ose niza dobijamo konus, koji ukazuje na distribuciju maksimalnog pojačanja.

Analogno relaciji (5) dobijaju se Laueovi uslovi za difrakciju na trodimenzionalnoj kristalnoj rešetki

$$a_1(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_{10}) = m \cdot \lambda$$

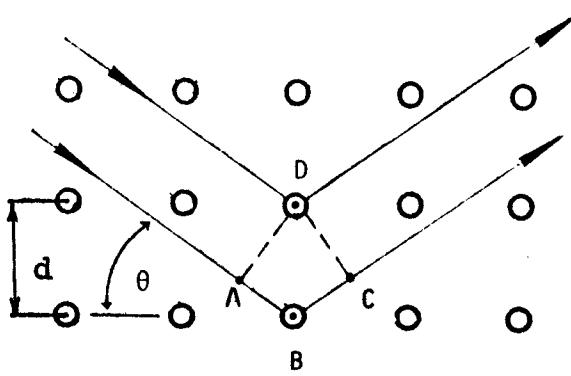
$$a_2(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_{20}) = n \cdot \lambda \quad (6)$$

$$m, n, p = 0, 1, 2, \dots$$

$$a_3(\cos\alpha_3 - \cos\alpha_{30}) = p \cdot \lambda$$

gde $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ određuju pravce difraktovanih zraka.

Rešavajući isti problem Brag je pokazao da se difrakcija x-zraka na mreži (rešetki) može svesti na zakone refleksije, povezujući pri tome interretikularna rastojanja sa uslovima difrakcije.



Sl. 12.: Refleksija x-zraka na mrežnim ravnima

raničen jer:

1. Intenzivni refleksi nastaju samo kod paralelnih ravnih koje su bogate difrakcionim centrima, a njih je relativno malo (slika 13.).

2. Pozitivna interferencija nastaje samo od onih ravnih za koje je ispunjen uslov dat Bragovom jednačinom.

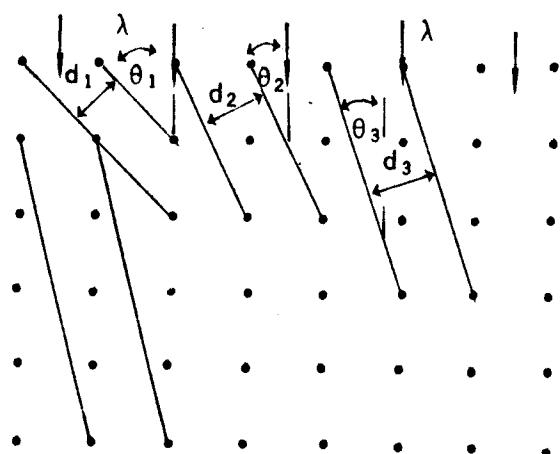
Iz Bragove jednačine (7) vidi se da je broj refleksa manji za veće talasne dužine, dok za veća rastojanja

posmatrajmo dve međusobno paralelne atomske ravni (slika 12.). Da bi došlo do pojačanja refleksije, tj. do pozitivne interferencije mora biti ispunjen uslov

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (7)$$

Bez obzira na veliki broj difrakcionih centara, broj refleksa za datu talasnu dužinu je ograničen.

d možemo očekivati i refleksе višeg reda.



Slika 13.

3.3.1. Difrakcija na kristalnom prahu

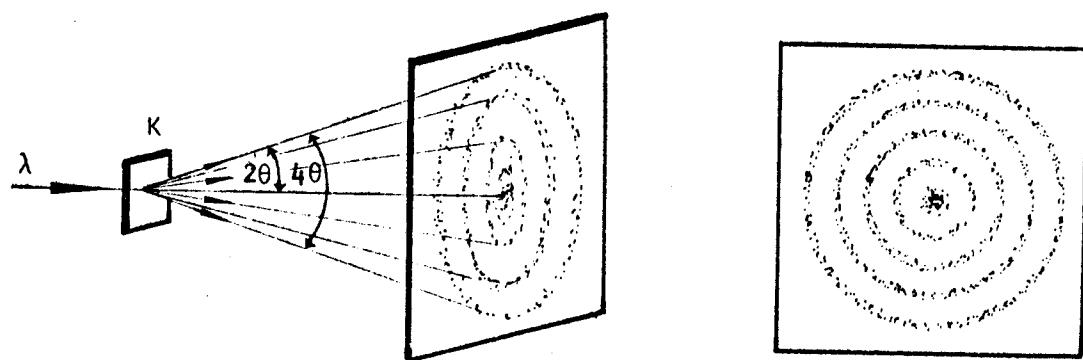
Difrakcija x-zraka, kako na kristalnom prahu, tako i na monokristalu, našla je svoju punu primenu pri ispitivanju gradje kristala.

Kod metode kristalnog praha upadno zračenje je monoenergetsko i pada na uzorak od finog kristalnog praha. Može se smatrati da je orijentacija kristala skoro kontinuirana, što znači da će se uvek naći veći broj tako orijentisanih kristala da je zadovoljen Bragov uslov:

$$2d \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Pri tom reflektovani zraci se prostiru duž konusa čiji je ugao otvora 40° (slika 14.), pošto reflektovani zraci skreću od prvobitnog pravca za ugao 2θ .

Ako na put reflektovanih zrakova postavimo film (kao na slici 14.), dobićemo niz koncentričnih krugova. Svaki krug odgovara nizu paralelnih atomskih ravnih sa jednakim medjuatomskim rastojanjima u kristalu. Radi izjednačavanja apsorpcije uzorak se obrće oko ose normalne na pravac x-zraka.



Slika 14.

Umesto filma, koji je još uvek u najčešćoj upotrebi, može se za registrovanje difraktovanih x-zrakova koristiti brojač. Brojač se ravnomerno obrće oko uzorka; u ravni x-zraka ima finu pukotinu a može mu se regulisati brzina i poluprečnik obrtanja. On se povezuje sa pisačem koji beleži intenzitete difrakcije u funkciji od ugla (2θ).

Koristeći Bragovu relaciju i dobijene rezultate snimanja određuju se medjuravanska rastojanja ispitivanog uzorka. Uporedjujući dobijene vrednosti, a takodje i intenzitete dobijenih pojedinih refleksa sa postojećim u tablicama, odmah se može izvršiti identifikacija uzorka. Postojeće internacionalne tablice predstavljaju zbirku kristalografskih podataka o velikom broju ispitivanih uzoraka. Uzorci u internacionalnim tablicama svrstani su prema hemijskim formulama, pa je potrebno poznavati bar grupu jedinjenja kojoj pripada ispitivani uzorak.

Pri daljoj upotrebi intenziteta dobijenih refle-

ksa (npr. određivanje Milerovih indeksa za kubni sistem) treba uzeti u obzir da isti zavise od niza faktora, a mogu se predstaviti kao:

$$I = \alpha M \cdot A(\theta) \cdot LP \cdot |F|^2 \quad (8)$$

gde su: α - faktor proporcionalnosti

M - faktor multipliciteta, a potiče od ekvivalentnih ravni koje daju svoj prinos intenzitetu refleksa

LP - Lorenc-polarizacioni faktor, posebno definišan za prah i monokristal, a predstavlja opštu zavisnost intenziteta difraktovanih x-zrakova od prvobitnog pravca

F - strukturni faktor koji se sastoji iz atomskog i geometrijskog faktora. Atomski faktor je faktor rasejanja jer u odnosu na talasnu dužinu x-zrakova ne mogu se zanemariti dimenzijske atoma. Geometrijski faktor izražava zavisnost intenziteta od nastalih faznih razlika x-zraka, koji potiču od različitih podrešetki, a potom međusobno interferišu.

Intenzitet pojedinih refleksa može da potiče i od ravni koje imaju ista medjuravanska rastojanja, ali su u stvari različite.

3.3.2. Difrakcija na monokristalu

Najpoznatije metode za snimanje difrakcije na monokristalu su:

- metod Lauea (zračenje je polienergetsko a film i uzorak su nepokretni),
- oscilatorni metod (zračenje je monoenergetsko, uzorak osciluje a detektor je nepokretan),
- metod Vaisenberga (zračenje je monoenergetsko,

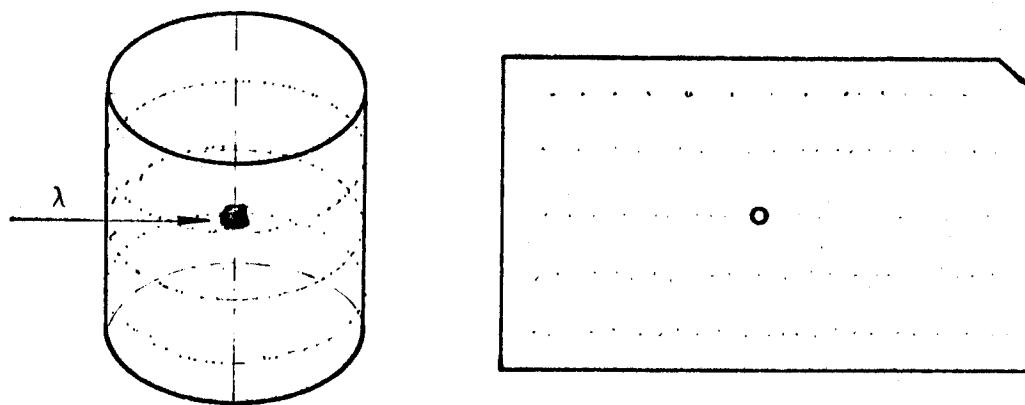
a pokretni su i uzorak i detektor).

Pomoću snimaka dobijenih Laueovom metodom može se izvršiti savršena orijentacija uzorka i delimična sistematizacija odredjivanjem Laueovih grupa simetrije. Kao takva, Laueova metoda najčešće predstavlja metodu koja predhodi ostalim metodama.

1. Oscilatorna metoda

Oscilatorna metoda je postupak u kome se na monokristal koji se obrće oko nepomične ose pušta snop monoenergetskih zrakova. Monokristal se orijentiše tako da se jedna od kristalografskih osa poklapa sa osom obrtanja. Neka to, na primer, bude osa c.

X-zraci upravljuju se normalno na ravan kojoj pripada osa c. Ovaj ugao ne mora biti prav, već može da se menja, pa se različite ravni atoma dovode u položaj za refleksiju. Refleksi će nastati duž konusa čija je osa osa obrtanja, a ishodište u monokristalu (slika 15.). Ustvari, refleksi se ne javljaju duž čitavog konusa, već samo duž linija koje mu pripadaju. Pri razvijanju filma u ravan, koji je bio postavljen u cilindričnoj kameri, umesto slojnih linija dobija se niz tačaka (slika 15.)



Slika 15.

Prema Laueovom uslovu difrakcije na nizu

$$c(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_0) = n \cdot \lambda$$

biće za $\alpha_0 = 90^\circ$, $\cos\alpha_0 = 0$, pa je

$$c = \frac{n \lambda}{\cos\alpha_1} \quad (9)$$

Za jednu slojnu liniju je $\alpha_1 = \text{const.}$, $\lambda = \text{const.}$, pa iz relacije (9) sledi da je $n = \text{const.}$ Nulta slojna linija leži u ravni normalnoj na osu obrtanja, a sadrži pravac x-zraka pa će biti $\alpha_1 = 0 \Rightarrow n = 0$; za prvu slojnu liniju je $n = \pm 1$, za drugu $n = \pm 2, \dots$

Da bi odredili periodu c treba poznavati vrednosti ugla α_1 . Sa slike 16. vidi se da je

$$\cos\alpha_1 = \frac{\ell}{AB} = \frac{\ell}{\sqrt{R^2 + \ell^2}} \quad (10)$$

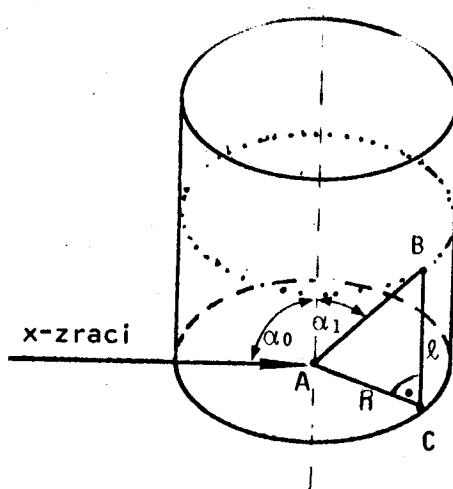
gdje je:

- razdalja između slijednjih slojnih linija
re sa izvršenim potrebnim korekcijama,

ℓ - rastojanje od nulte do n -te slojne linije.

Iz relacija (9) i (10) dobija se da je

$$c = \frac{n\lambda}{\ell_n} \sqrt{\ell_n^2 + R^2} \quad (11)$$



Slika 16.

Kako je lakše meriti rastojanje izmedju slojnih linija n i $\bar{n}(\ell_{2n})$ umesto ℓ_n (a time se smanjuje i greška pri merenju) dobija

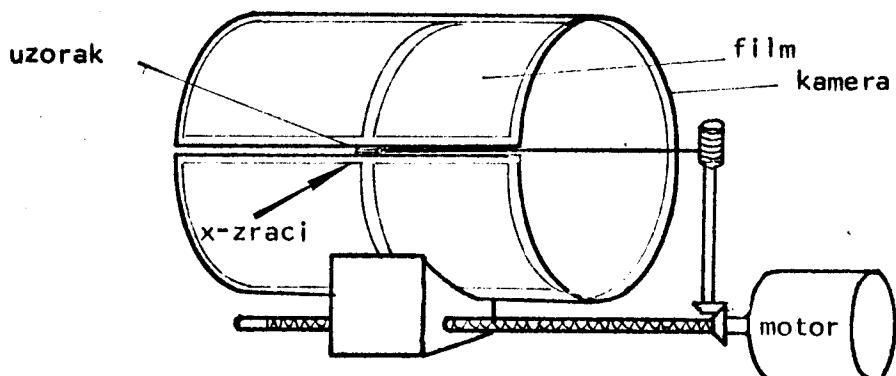
se obrazac za izračunavanje ose c elementarne celije

$$c = \frac{n\lambda}{l_{2n}} \left[(l_{2n})^2 + 4R^2 \right]^{1/2} \quad (12)$$

Ovom metodom, menjajući orijentaciju kristala, mogu se odrediti sve tri ose elementarne celije datog uzorka.

2. Vajsenbergova metoda

Vajsenbergovu metodu možemo smatrati kao dopunu oscilatorne metode. Istočno, ova metoda je lako u upotrebi jer je jedna ravnina koja se razvija po celom filmu. Uredaj pomoću kojeg se to postiže prikazan je na slici 17.



Sl. 17.: Šema Vajsenbergovog uređaja.

Kod oscilatorne metode refleksi $(hk0)$ pri oscilovanju oko c ose pripadaju nultoj slojnoj liniji. Pomoću prstenaste pukotine Vajsenbergovog uređaja, omogućava se da samo refleksi nulte (ili bilo koje druge) slojne linije padaju na film.

Pomeranjem kamere duž njene ose, ovi refleksi se razvlače po filmu tako da svaki refleks potiče samo od jedne ravni. Oscilovanje kamere duž njene ose sinhronizova-

no je sa oscilovanjem monokristala.

Posmatrajmo refleksе koji potiču od ravni paralelnih ose, a koje su u skladu sa Vajsenbergovom metodom izdvojene. Ovi refleksi pripadaće jednoj pravoj liniji na filmu.

Za vreme t kamera će se pomeriti u pravcu oscilovanja kamere za $x = vt$ (gde je v brzina oscilovanja kamere). Kako se monokristal obrće ugaonom brzinom ω , zrak će se pomeriti normalno na pravac kretanja kamere za $y = \omega Rt$. Za $v = \text{const.}$ i $\omega = \text{const.}$ relacije $x = vt$ i $y = \omega Rt$ predstavljaju jednačinu prave u parametarskom obliku.

Znači, refleksi koji odgovaraju kristalografskim osama a i b, a kojima možemo pridružiti indekse (h00) i (0k0), leže na pravim linijama. Ove prave linije na Vajsenbergovom snimku javljaju se sa periodom od 180° .

Na snimku su rastojanja izmedju tačaka proporcionalna recipročnim vrednostima periode. Sa ovog snimka možemo odrediti dve periode, jedino ne možemo odrediti periodu c oko koje kristal osciluje.

Pomoću Vajsenbergovog snimka možemo identifikovati sve nastale refleksе, tj. odrediti im odgovarajuće parametre.

Posmatrajmo, na primer, ortorombičnu singoniju. Tada je:

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

Ako kristal osciluje oko c ose, a Vajsenbergovom metodom izdvajamo nultu slojnu liniju, dobija se

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) \quad (13)$$

gde su: λ - talasna dužina zračenja

h, k, l - Milerovi indeksi

a, b, c - periode kristala

Kako su kod Vajsenbergove aparature $v = \text{const.}$ i $\omega = \text{const.}$ zadovoljene su relacije $\theta = \omega t$ i $s = vt$, pa uvrštavanjem u (13) dobijamo:

$$\sin^2 \left[\frac{\omega}{v} s \right] = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) \quad (14)$$

Prethodna jednačina može se rešiti grafički. Najpre se uzima indeks h kao parametar i dobija se familija krivih. Duž svake krive h je konstantno i poznato. Na isti način uzima se k za parametar i dobija se druga familija krivih. Preseći krivih iz različitih familija zadovoljavaju jednačinu (14) i daju po jedan par rešenja.

Za $h = 0$ kriva parametra k preseca b osu, a za $k = 0$ kriva parametra h preseca a osu.

Pored određivanja dve periode sa Vajsenbergovog snimka može se odrediti ugao koji zaklapaju ove ose, intenzitet pojedinih refleksa i može se proveravati monokristalna forma.

3. Određivanje rendgenske gustine

Zapremine elementarne čelije kristala, proizvoljne singonije, data je izrazom

$$V = 2abc \{ \sin s - \sin(s-\alpha) \sin(s-\beta) \sin(s-\gamma) \}^{1/2} \quad (15)$$

gde su: a, b, c - periode elementarne čelije,
 α, β, γ - karakteristični uglovi datog kristalografskog sistema

a

$$2s = \alpha + \beta + \gamma$$

Gornji obrazac je racionalno primeniti samo za triklinički sistem jer su u drugim slučajevima obrasci znatno jednostavniji. Na primer, za monoklinički sistem obrazac (15) ima oblik

$$V = abc \sin \beta \quad (16)$$

Izrazimo li gustinu kristala obrascem

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z M}{V N_A} \quad (17)$$

gde su: Z - broj steheometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji,
 M - molekulska masa jedinjenja,
 N_A - Avogadrov broj.

Tada iz relacije (17) se dobija da je broj steheometrijskih jedinica po elementarnoj čeliji

$$Z = \frac{\rho V}{M} N_A \quad (18)$$

Koristeći rezultat prethodnog obrasca i imajući u vidu da je Z ceo broj, rendgenska gustina kristala se određuje po obrascu (17).

3.4. Termoanalitička merenja

Prilikom zagrevanja većina supstanci trpi hemijske i fizičke promene koje se najčešće manifestuju promenom mase ispitivanog uzorka. Pri svakoj od ovih promena dolazi do apsorpcije toplote (endotermne promene) ili do njenog otpuštanja (egzotermne promene).

Detekcija i određivanje kvantitativnih efekata ovih promena ima efikasnu primenu u analizi hemijskih jedinjenja.

3.4.1. Diferencijalna termička analiza (DTA)

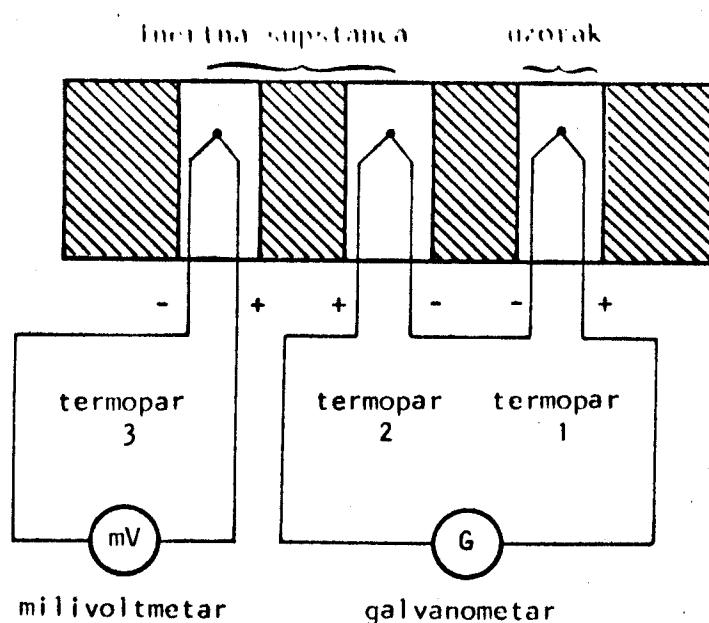
Pretpostavimo da se supstanca ravnomerno zagrava tako da promenu temperature možemo smatrati linearnom funkcijom vremena. Temperaturu u uzorku možemo meriti pomo-

ću termopara postavljenog u supstancu, koji će protokom struje označavati temperaturu supstance.

Ako se preko pisača ispisuje zavisnost struje termopara od vremena, dobiće se linearna funkcija. Međutim, na mestima gde dolazi do hemijske reakcije ili nekog drugog procesa koji svojom pojавom dovodi do promene energije, doći će do odstupanja posmatrane funkcije od njene linearnosti.

Radi boljeg zapažanja endoternih i ekzoternih efekata i temperatura na kojima do njih dolazi, meri se brzina promene temperature u zavisnosti od njenog porasta.

Ova funkcionalna zavisnost uspešno se može registrirati pomoću tri termopara povezana kao na slici 18.



Slika 18.

Termopar 1 smešten je u inertnu supstancu i on pokazuje temperaturu peći. Termoparovi 2 i 3 izazvaće protok struje kroz galvanometar tek pri razlici temperature u peći (inertnoj supstanci) i uzorku jer su vezani suprotno.

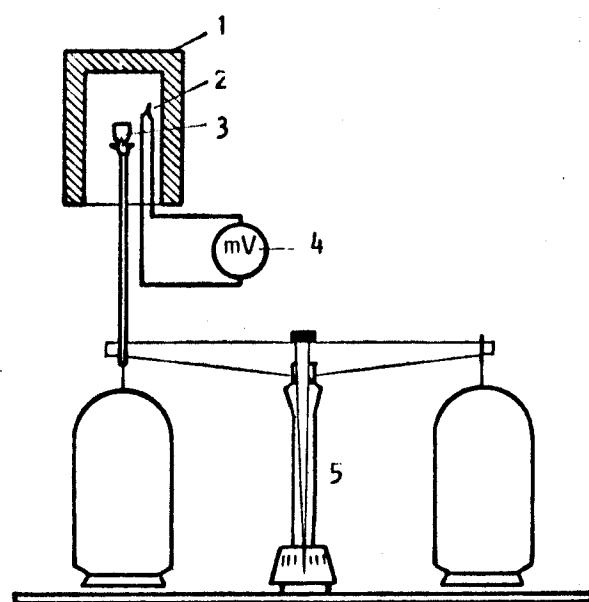
Sistemom pisača omogućuje se ispisivanje funkcionalne zavisnosti ovih efekata, a time i promene temperature u funkciji vremena i brzine promene temperature u zavisnos-

ti od njenog porasta.

3.4.2. Termogravimetrija (TG)

Praćenjem i merenjem promene mase pri zagrevanju dobijaju se korisni podaci kako o ponašanju supstance pri zagrevanju, tako i o procentnim odnosima komponenti ispitivanog jedinjenja.

Promena mase u zavisnosti od temperature može se pratiti i meriti pomoću aparature čija je principijelna šema data na slici 19. Ispisivanjem krive dobija se funkcionalna zavisnost izmedju promene mase i temperature.



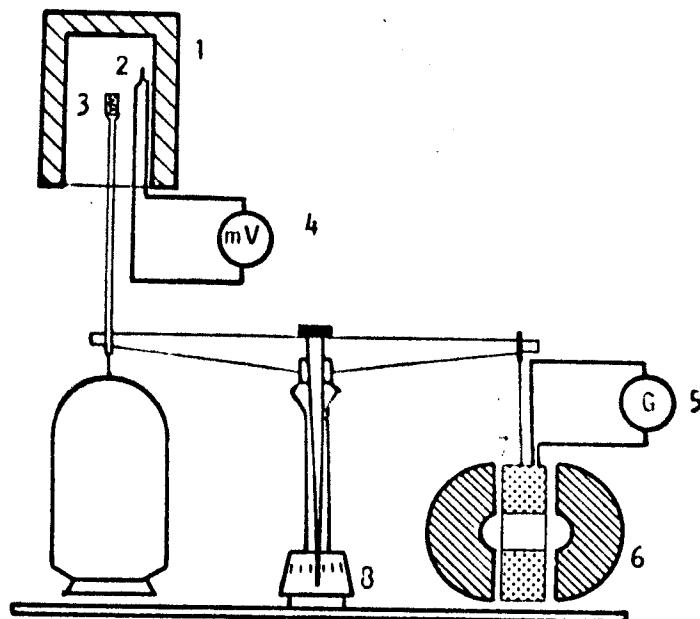
Sl. 19.: 1. peć, 2. termopar, 3. uzorak,
4. milivoltmetar, 5. vaga

3.4.3. Derivaciona termogravimetrija (DTG)

Kriva (TG) dobro pokazuje gubitak mase na velikim temperaturnim intervalima. Međutim, sam početak reakcije, njen kraj i promene koje nastaju na užim temperatur-

nim intervalima slabo se zapažaju na ovoj krivoj.

Ovi nedostaci uspešno se mogu nadoknaditi pomoću aparature koja je šematski data na slici 20.



Slika 20.: 1. ped, 2. termopar, 3. uzorak, 4. milivoltmetar, 5. galvanometar, 6. permanentni magnet, 7. kalem, 8. vaga

Jačina struje koja protiče kroz galvanometar (5) proporcionalna je brzini pomeranja kalema kroz magnet, tj. brzini promene mase uzorka.

Znači, vrednosti koje pokazuje galvanometar karakterišu prvi izvod veličine (TG) i opisuju tzv. (DTG) krivu.

3.4.4. Sinhrono merenje - derivatograf

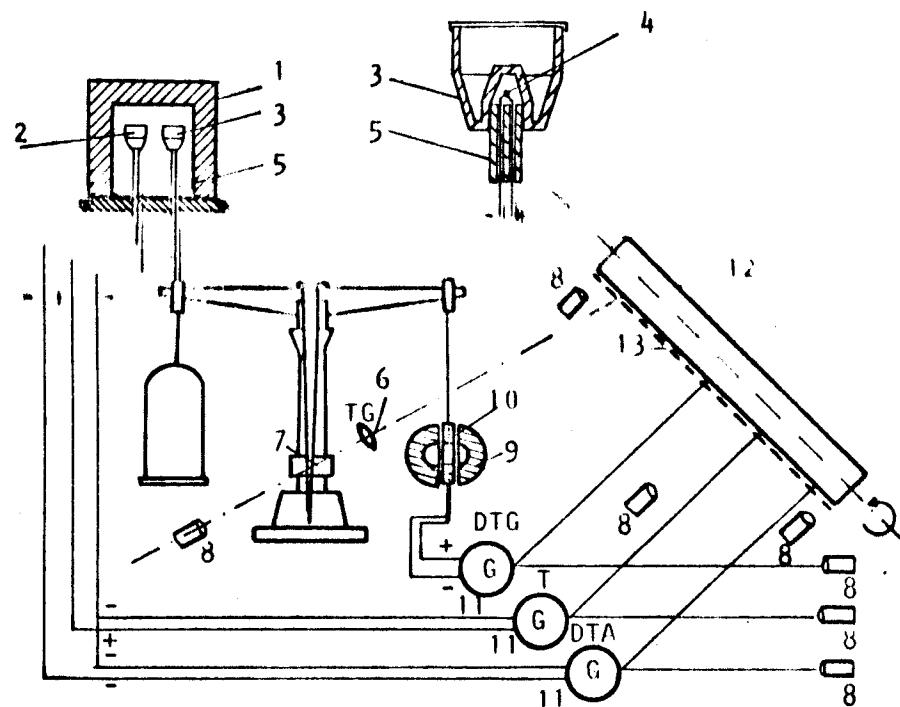
1955. godine F. Paulik i J. Paulik konstruisali su aparatuру pomoću koje se mogu istovremeno sa povećanjem temperature snimiti krive koje karakterišu:

1. diferencijalno termičku analizu (DTA)

2. termogravimetriju (TG)

3. derivacionu termogravimetriju (DTG).

Uredjaj radi potpuno automatski i šematski je prikazan na slici 21.



Sli. 21.: 1. peč, 2. tigl sa inertnom supstancom, 3. tigl sa uzorkom, 4. termopar, 5. porcelanska šipka, 6. soćivo, 7. pukotina, 8. lampa, 9. magnet, 10. kalem, 11. galvanometar, 12. doboš, 13. uređaj za špartanje skala na fotopapir.

Ovakvim snimanjem omogućuje se paralelna prima-
na pomenutih analiza čime one dobijaju svoju punu efikasno-
st.

IV. EKSPERIMENTALNI REZULTATI I I MERENJA

4.1. OPSTE OSOBINE UZORKA (IZGLED, GUSTINA, TVRDOCA)

Ispitivani uzorak je težak oko 650 g i po veličini najverovatnije predstavlja jedinstven primerak gipsa pronađenog u predelu Fruške gore.

Kristal kao celina je žućkaste boje, staklast i mutan. Formiran je od listova koji se sa lakoćom odvajaju. Tanki listići su providni, staklaste sjajnosti i skoro bezbojni.

Gustina uzorka određena je metodom lebdenja. Korišćene su tečnosti etar i bromoform (u prvoj kristal tone a u drugoj pliva). Ove dve tečnosti se dobro mešaju, a ne rastvaraju uzorak. Piknometrijski je određena gustina smeše u kojoj kristal lebdi.

Dobijena vrednost je $\rho = (2.35 \pm 0.01) \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a to je ujedno i gustina kristala.

Tvrdoča uzorka određena je po Mosu i konstatованo je da je sigurno manja od 3 jer se jasno golim okom zapaža paranje. Pokušaj paranja iglom tvrdoće 2 ostavlja slabe tragove koje ne možemo okarakterisati kao paranje.

Zaključujemo da je tvrdoča uzorka nešto veća od 2.

4.2. OPTIČKE OSOBINE UZORKA

4.2.1. Indeks prelamanja

Indeks prelamanja određen je pomoću Abeovog refraktometra, šematski prikazanog na sl. 5.

Izmereni indeks prelamanja iznosi $1,52 \pm 0.005$, a meren je tako da graničnu površinu predstavlja ravan dobre cepljivosti kristala.

Pokušaj da se ovom metodom odredi i indeks prelamanja uzorka sečenog normalno na listove bio je bezuspešan, najverovatnije zbog nemogućnosti dobre obrade površine.

4.2.2. Ispitivanja na polarizacionom mikroskopu

1. Ortoskopsko posmatranje

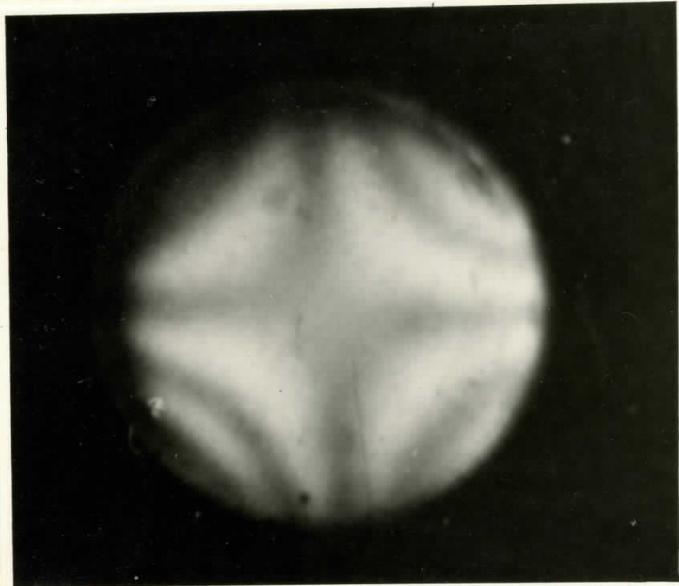
Pri ortoskopskom posmatranju iz šeme na slici 6. isključeno je Bertranovo sočivo, dodatno sočivo za konoskopiju i kvarcni klin. Polarizator i analizator su ukršteni, a blende otvorene. Posmatranje je vršeno pri uvećanju od 300 puta.

Pri posmatranju uzorka sečenog duž listova kristala svetlo polje bilo je smenjeno tamnim (manje svetlim). Maksimalno zatamnjene javlja se četiri puta u ravnomernim uglovnim razmacima pri zakretanju uzorka za 360° . Isti rezultati se dobijaju pri posmatranju uzorka sečenog normalno na listove kristala.

Iz dobijenih efekata zaključeno je da je kristal dvoosan i da mu ni jedna optička osa ne leži normalno na ravan posmatranja.

2. Konoskopsko posmatranje

Šema mikroskopa prema kojoj je vršeno posmatranje prikazana je na slici 6., a izgled konoskopske figure na slici 22.



Slika 22.

puta, ali je vrlo malih dimenzija. Prikazani snimak napravljen je pri uvećanju od 600 puta.

Pomeranjem kvarcnog klina zaključeno je da se radi o optički pozitivnom kristalu, a efekti prikazani fotografijom potvrdjuju da je uzorak dvoosan.

Prema tablici 3 i dobijenim rezultatima može se konstatovati da kristal mora pripadati rombičnom ili monokliničkom kristalografskom sistemu.

Efekat konoskopskog posmatranja zapaža se samo pri posmatranju kroz filter, dok pri upotrebi bele svetlosti efekat nije jasno vidljiv.

Figure se jasno zapažaju golim okom (lažni okular). Najoštrijia slika nastaje pri poluzatvorenim blendama i pri uvećanju od 320

4.3. ISPITIVANJE UZORKA PRIMENOM DIFRAKCIJE X-ZRAKA

4.3.1. Difrakcija na kristalnom prahu

Za rendgensko ispitivanje kristalnog praha korišćen je generator sa kobaltnom antikatodom u režimu rada 23,5 MeV i 19 mA.

Monoenergetski zraci talasne dužine ($\text{Co}_{\text{K}\alpha}$) = 0.179021 nm dobijeni su pomoću filtriranja filterom od gvožđa.

A registriranje difraktovanih x-zrakova korisćen je brojač, koji preko pisanja daje zavisnost intenziteta reflektovanih x-zrakova od ugla (2θ) - debajgram.

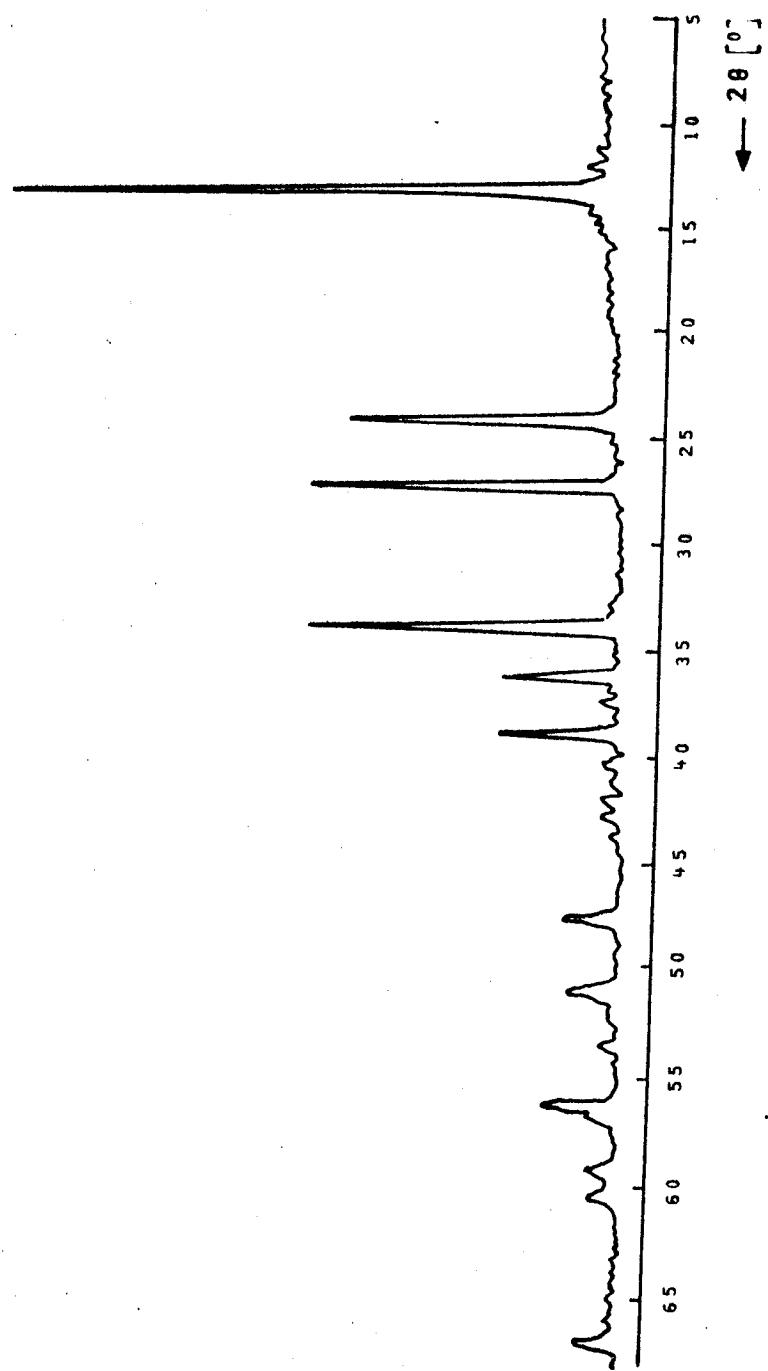
Sa snimljenog debajgrama (slika 23.), korišćenjem Bragovog uslova za refleksiju (relacija (7)), odredjena su interretikularna rastojanja. Dobijeni rezultati složeni su u tabeli 4., a u istoj tablici dati su i relativni intenziteti dobijenih refleksa.

Relativni intenziteti kojima odgovaraju odredjena medjuravanska rastojanja, odredjeni su merenjem odnosa površina koje obuhvataju pojedini pikovi integralne krive. Površine koje obuhvataju ovi pikovi aproksimativno su računati kao površine trouglova.

Poredjenjem dobijenih vrednosti za medjuravanska rastojanja sa vrednostima datim u tablicama utvrđeno je da je ispitivani uzorak gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Nadjeni intenziteti pojedinih refleksa i intenziteti dati u internacionalnim tablicama se ne slažu. To ukazuje da ispitivani uzorak ima specifičnost u smislu preferencije u razvijenosti ravni sa medjuravanskim rastojanjima od

51



SlitKa 23.

0.748 nm i 0.424 nm.

TABELA 4.

$2\theta [^{\circ}]$	$\theta [^{\circ}]$	$d [nm]$	I normirano na 100
13.75	6.875	0.7478 ± 0.0154	100.00
24.35	12.175	0.4244 ± 0.0049	22.33
27.45	13.725	0.3772 ± 0.0039	19.78
34.15	17.075	0.3048 ± 0.0025	21.21
36.50	18.250	0.2858 ± 0.0022	8.66
39.15	19.575	0.2672 ± 0.0019	8.66
42.15	21.075	0.2489 ± 0.0016	n.o.
47.80	23.90	0.2209 ± 0.0012	4.50
51.30	25.65	0.2068 ± 0.0011	n.o.
56.45	28.225	0.1893 ± 0.0009	n.o.
59.4	29.7	0.1807 ± 0.0008	n.o.
60.6	30.3	0.1774 ± 0.0003	n.o.

4.3.2. Difrakcija na monokristalu

Pri rendgenskom ispitivanju monokristala x-zraci dobijeni su sa generatora u režimu rada 30 keV i 25 mA sa kobaltnom ili sa bakarnom antikatodom.

Monoenergetski zraci talasne dužine $\lambda(Cu_{K\alpha}) = 0.54178$ nm dobijeni su pomoću filtera od nikla, a $\lambda(Co_{K\alpha}) = 0.79021$ nm, kao i kod metode praha, pomoću filtera od gvoždja.

Orijentacija kristala vršena je pomoću oscilatornih snimaka.

Sva snimanja vršena su u kameri prečnika 2R =

57.30 mm cilindričnog oblika.

1. *Određivanje parametara
elementarne čelije*

Perioda c je odredjena sa oscilatornog snimka merenjem rastojanja izmedju odgovarajućih tačaka slojnih linija ℓ i $\bar{\ell}$, a po obrascu (12).

Dobijena je vrednost $c = 0.625$ nm. Na slici 24. data je fotografija oscilatornog snimka pomoću kojeg je odredjena perioda c. Podaci dobijeni sa pomenutog snimka, potrebni za određivanje periode c, svrstani su u tabelu 5. Pri snimanju je korišćeno $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ zračenje.



Slika 24.

Perioda a odredjena je po istom postupku kao i perioda c sa adekvatnog oscilatornog snimka. Pri snimanju je korišćeno $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ zračenje. Odredjena vrednost periode je $a = 0.564$ nm. Rezultati sa dobijenog snimka dati su u tabeli 6.

Sa Vajsenbergovog snimka, snimljenog oko nulte ravni a ose, poredjenjem sa Vajsenbergovom mrežom, dobijeno je da je ugao $\alpha = 90^\circ$. Fotografija snimka data je na slici 25.

TABELA 5.

<i>slojna liniјa</i>	l_{2n} [mm]	c [nm]
2	39.1	0.635
	40.06	0.625
	39.5	0.631
	39.62	0.630
	40.7	0.618
	40.8	0.617
	40.5	0.620
$\bar{c} = 0.625$ nm		

TABELA 6.

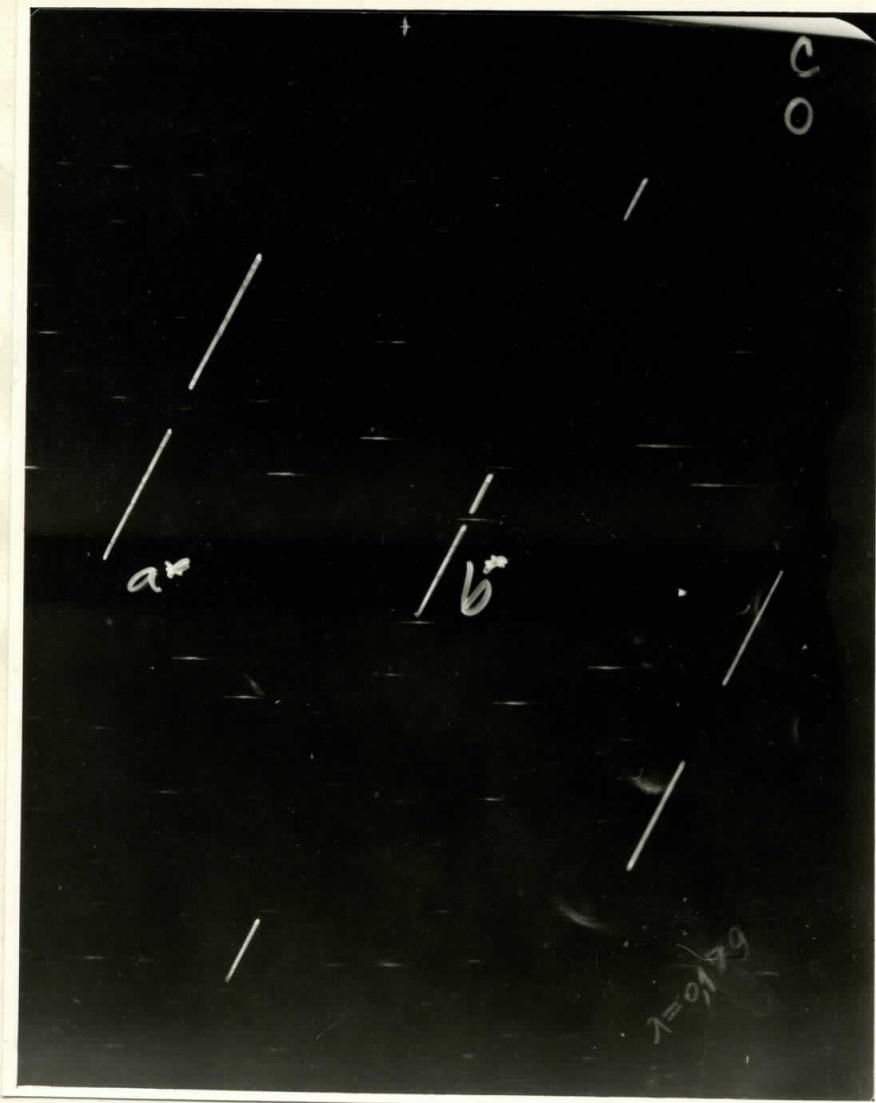
<i>slojna liniјa</i>	l_{2n} [mm]	c [nm]
1	16.0	0.573
	16.0	0.573
	16.4	0.560
	16.2	0.567
	16.7	0.550
2	37.78	0.560
	37.20	0.566
	37.40	0.564
	37.40	0.564
$\bar{a} = 0.564$ nm		



Slika 25.

Ugao $\gamma = 90^\circ$ odredjen je pomoću Vajsenbergovog snimka prikazanog fotografijom na slici 26. Snimanje je kao i u prethodnom slučaju vršeno oko nultog nivoa, ali sada c ose.

Ugao β odredjen je korišćenjem obrasca $\sin\beta = \lambda / cc^*$. Odredjena vrednost periode c je 0.625 nm. Vrednosti periode c^* , potrebnih za određivanje ugla β prema navedenom obrascu, dobijene su sa Vajsenbergovog snimka (slika 25.) snimanog pomoću $\lambda(Cu_{K\alpha})$ zračenja i svrstane su u tabelu 7.



Slika 26.

TABELA 7.

ℓ [mm]	c^* [nm]	β [$^\circ$]
2	0.54	113.98
4	1.075	113.38
$\bar{\beta} = 113.68^\circ$		

Za srednju vrednost ugla β je dobijeno $\beta = 113.68^\circ$.

Perioda b je odredjena pomoću relacije $b = k / b^*$. Vrednosti periode b^* odredjene su sa snimka na slici 25., a neophodni podaci dobijeni sa ovog snimka za određivanje pomenute periode svrstani su u tabelu 8. Za b je dobijena vrednost $b = 1.515 \text{ nm}$.

TABELA 8.

k	b^*	$b \text{ nm}$
2	0.205	1.504
4	0.405	1.523
6	0.610	1.517
8	0.815	1.514
10	1.02	1.512
12	1.22	1.517
14	1.425	1.515
$\bar{b} = 1.515 \text{ nm}$		

2. Određivanje broja molekula po elementarnoj
ćeliji i određivanje rendgenske gustine

Zapremina elementarne ćelije izračunata je pomoću određenih parametara:

$$a = 0.564 \text{ nm}$$

$$V = abc \cdot \sin\beta$$

$$b = 1.515 \text{ nm} \quad \beta = 113.68^\circ$$

$$V = 0.489 \text{ nm}^3$$

$$c = 0.625 \text{ nm}$$

Određena gustina uzorka je $\rho = 2.35 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Molekulska težina jednaka je zbiru atomskih te-

žina pojedinih elemenata u gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

$$\begin{aligned} A(\text{Ca}) &= 40.08 & A(\text{S}) &= 32.066 & A(\text{O}) &= 16 \\ A(\text{H}) &= 1 \end{aligned}$$

pa je molekulska težina

$$M = 172.15.$$

Uvrštavanjem navedenih rezultata u obrazac (18) dobija se da je broj steheometrijskih jedinica

$$Z = 4.023 \approx 4.$$

Uzimajući da je Z ceo broj ($Z = 4$), po obrascu (17) za rendgensku gustinu dobijeno je

$$\rho_V = 2.33 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

Razlika izmedju odredjene i rendgenske gustine je

$$\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{rend}} = 0.02 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

4.4. TERMOANALITIČKA MERENJA

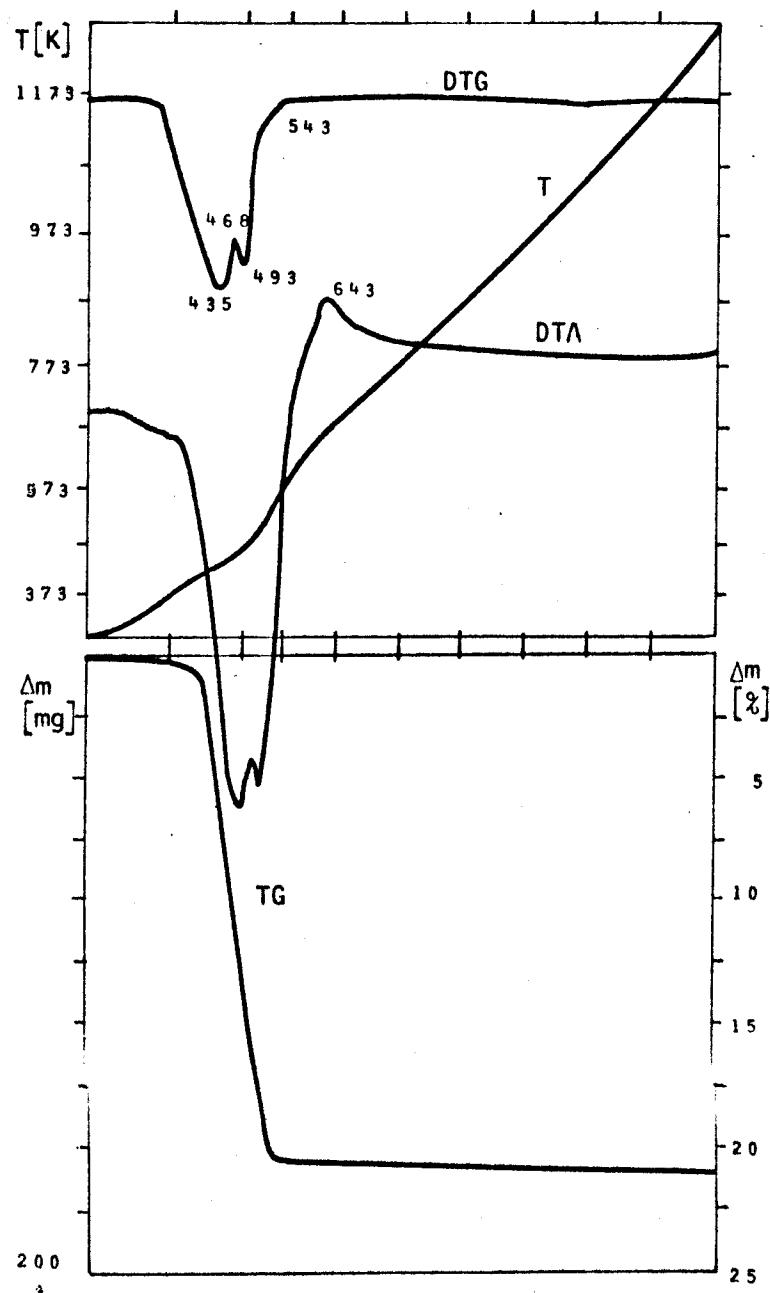
Merenja su vršena na osnovu snimaka prikazanih na slici 27, dobijenih pomoću derivatografa (slika 21.).

Ukupna masa uzorka pre stavljanja u peć bila je $8 \cdot 10^{-4}$ kg. Kao etalon u peć je stavljen Al_2O_3 , a radi ravnomernog grejanja uzorka i etalona oko njih je u peć stavljena kvarcna čaša.

Zagrevanje je vršeno od sobne pa do temperature od 1273 K.

Predpostavljeno je da gips pri zagrevanju u navedenom opsegu temperature neće izgubiti više od 25% svoje po-

četne težine, pa je pisač tako podešen da se na dobijenom grafiku možeочitati maksimalan gubitak od $2 \cdot 10^{-4}$ kg.



Slika 27.

Praćenjem krive (DTA) na snimku zapažen je endotermni efekat koji počinje oko 333 K.

Endotermni proces prati smanjenje mase (TG) uzorka i najverovatnije ono potiče od otpuštanja vode jer je ista u rešeci gipsa vezana veoma slabim vezama.

Pri zagrevanju do 468 K gips gubi od svoje početne težine oko 16% ($0.128 \cdot 10^{-4}$ kg).

Pri promeni temperature za 1° , uzorak gubi najviše mase oko 435 K, što se jasno zapaža na krivoj (DTG).

Molekulska masa gipsa je $M_0 = 172.15$, a vode $M_v = 18$. Pri odpuštanju jednog molekula vode molekulska masa gipsa smanjuje se za 10.46%. Otpuštanjem $3/2$ molekula vode od strane molekula gipsa, smanjuje se molekulska masa za oko 15.68%. Otpuštanjem celokupne vode ($2H_2O$), smanjenje molekulske mase je oko 20.91%.

Poredjenjem dobijenih rezultata i procenta gubitka težine pri zagrevanju do 468 K, zaključeno je da do ove temperature gips gubi $3/4$ vode i prelazi u poluhidrat ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$).

Pri zagrevanju do 543 K, gips gubi oko 21% ($0.168 \cdot 10^{-4}$ kg) od svoje početne težine, a to odgovara celokupnom gubitku vode i prelasku u anhidrit ($CaSO_4$).

Na intervalu od 468 K pa sve dok ne predje u anhidrit najveći gubici vode pri promeni temperature za 1° su oko 493 K (DTG).

Od 543K pa do kraja žarenja (1273K) gips izgubi još oko 0.75% od početne težine a to najverovatnije potiče od sagorevanja nečistoća primešanih gipsu.

Na temperaturi od oko 643 K zapažen je egzotermni efekat (DTA), koji najverovatnije potiče od prekristalizacije pri stvaranju anhidrita II ($\beta-CaSO_4$).

V ZAKLJUČAK O REZULTATIMA MERENJA

Ispitivanje kristala gipsa sa petrovaradinskog nalazišta nije pokazalo neka veća odstupanja u pogledu fizičkih osobina i unutrašnje strukture od rezultata koje predviđa literatura. Izuzetak čine intenziteti pikova dobijenih na debajgramu, koji se za razliku od ostalih rezultata ne slažu sa očekivanim intenzitetima. Netipična preferencija $\text{Ca}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ testirana može se uzeti kao specifično obeležje gradje gipsa sa pomenutog nalazišta.

Ispitivani gips ima monokristalnu formu, što potvrđuju oscilatorni i Vajsenbergovi snimci. Uz to je hemijski savršeno čist, jer nije zapažen ni jedan pik ni najmanjeg intenziteta koji ne pripada gipsu i koji bi pokazivao prisustvo primesnih supstanci.

Na kraju dodajmo još pregled dobijenih rezultata uporedjivanih sa rezultatima koje predviđa literatura (tabela 9.).

TABELA 9.

	<i>dobijeni rezultati</i>	<i>rezultati koje predvidja literatura</i>
<i>kristalografski sistem</i>		
		<i>monoklinički</i>
<i>parametri elementarne čelije</i>	$a = 0.564 \text{ nm}$ $b = 1.515 \text{ nm}$ $c = 0.625 \text{ nm}$ $\beta = 113.68^\circ$	$a = 0.568 \text{ nm}$ $b = 1.518 \text{ nm}$ $c = 0.629 \text{ nm}$ $\beta = 113.40^\circ$
<i>zajemljina elementarne čelije</i>	$V = 0.489 \text{ nm}^3$	$V = 0.498 \text{ nm}^3$
<i>glavne linije prema debajgramu</i>	0.748 0.424 0.305 0.286	0.429 0.306 0.287
<i>izmerena gustina</i>	$\rho_m = 2.35 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	$\rho_m = \begin{vmatrix} 2.30 \\ 2.35 \\ 2.37 \end{vmatrix} \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
<i>rendgenska gustina</i>	$\rho_r = 2.33 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	-
<i>tvrdoča</i>	nešto veća od 2	2.5
<i>indeks prelamanja</i>	1.520	1.5207 1.5230 1.5299
<i>endotermni efekti</i>	435 K 493 K	423 K 498 K
<i>egzotermni efekat</i>	643 K	633 K

VI LITERATURA

1. S. Carić
Uvod u fiziku čvrstog stanja, Univerzitet u Novom Sadu, PMF Novi Sad, (1977).
2. M. Ilić, S. Karamata
Specijalna mineralogija, I deo, Izdavačko-informativni centar studenata, Beograd, (1978).
3. F. Altaba i A. Marki
Minerologija, Vuk Karadžić, Beograd, (1970).
4. А.Н. Винчелл, Г. Винчелл
Оптические свойства искусственных минералов, Изд. "Мир", Москва (1967).
5. Šubnikov, Flint, Bokij
Osnovi kristalografske, Naučna knjiga Beograd, (1952)
6. S. Urošević
Mineralogija, Državna štamparija kraljevine SHS, Beograd, (1929)
7. F. Paulik, J. Paulik and L. Erdey
Derivatoraphy, Budapest (1974)
8. Č. Kitel
Uvod u fiziku čvrstog stanja, "S. Administracija", Beograd, (1970).
9. В.Г. Фенличев
Диагностические спектры минералов, Москва, Изд. "Недра", (1977).