

10025

**B₂O₃ - Sb₂O₃ SİSTEMİNİN X - IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON
YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

Orhan TÜRKOĞLU

Erciyes Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'ne
Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans
Tezi Olarak Sunulmuştur


Eylül - 1990


Erciyes Üniversitesi


Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne

Bu çalışma, jürimiz tarafından kimya anabilim dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

27/9 / 1990

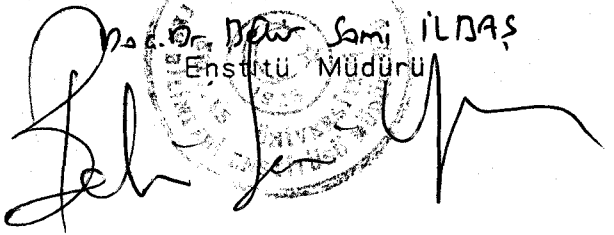
Baskan : Prof.Dr.Mehmet Doğan 

Üye : Doç.Dr.Nevzat Külcü 

Üye : Yrd.Doc.Dr.Mehmet Akkurt 

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

8 / 10 / 1990
Doç. Dr. Behir Sami İLDAŞ
Enstitü Müdürü


ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Orhan TÜRKOĞLU

Baba Adı : Yusuf

Ana Adı : Asiye

1965 yılında Kayseri'de doğdu. İlk, orta ve meslek lisesi öğrenimini Kayseri'de tamamladı.1988 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümünü birincilikle bitirdi.Aynı yıl Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesince açılan araştırma görevliliği sınavını kazandı.Halen aynı görevine devam etmektedir.

TESEKKÜR

Bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan, çalışmamın her aşamasında beni değerli düşünceleriyle yönlendiren, yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, büyük fedakarlıklar göstererek labratuvarımızı kuran değerli hocam Doç.Dr. Nevzat Külcü' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

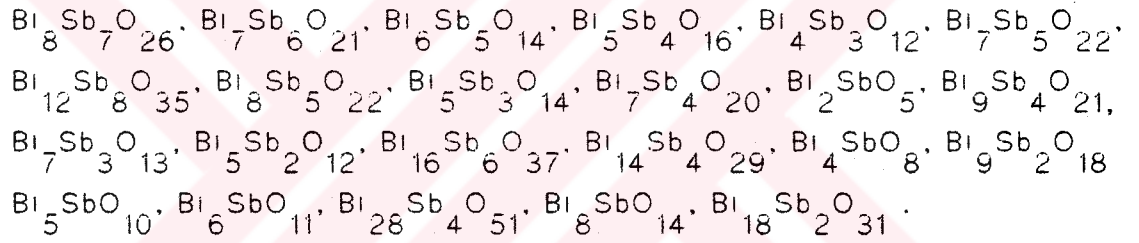
Fakülte olanaklarını sonuna kadar kullanarak bize her konuda yardımcı olan sayın Dekanımız Prof.Dr. Mehmet Doğan' ın şahsında Fen—Edebiyat fakültesi dekanlığına teşekkür ederim.

Yaptıkları maddi ve manevi desteklerinden ötürü Volkswagen Vakfı'nın , Heraeus A.G. Firması'nın Sayın Yöneticilerine ve bu çalışmanın gerçekleştirildiği Katihal Kimyası Arastırma Laboratuvarı'nın kuruluşunda büyük katkıları olan Sayın Prof. Dr. Martin Trömel'in şahsında Johann Wolfgang Goethe Üniversitesi Anorganik Kimya Enstitüsü mensuplarına teşekkürlerimi arz etmek isterim.

Ayrıca yardımlarından dolayı Ars.Gör. Nilgün Özpozan'a da teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 oksitleri arasındaki ikili sistem araştırılmıştır. Her iki oksitin uygun stokiometrik oranlardaki karışımlarının 500 ile 1200 °C arasında havada ısıtılması ile önceden varlığı bilinen fazların (BiSbO_4 ve Bi_3SbO_7) yanında aşağıda verilen 23 yeni faz sentezlenmiştir:

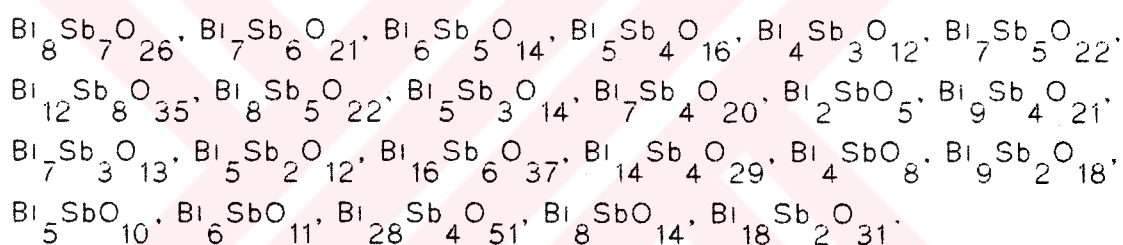


Bütün bu fazlar kübik sistemde kristallenmektedirler. İçinde Bi_2O_3 'ün mol kesri 0.5 ile 0.7 arasında olan fazlar kübik primitif ve mol kesri 0.7 ile 0.9 arasında olan fazlar ise kübik yüzey merkezli bir birimhücreye sahiptirler.

Toz desenlerinin indislenmesi sureti ile bütün fazlar röntgenografik olarak karakterize edilmişlerdir.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das binäre System zwischen Bi_2O_3 und Sb_2O_3 untersucht. Durch Erhitzen der entsprechenden stöchiometrischen Mischungen der beiden Oxide zwischen 500 bis 1200 °C in der Luft wurden neben der schon früher bekannten Phasen (BiSbO_4 und Bi_3SbO_7) wurden folgende 23 neue Phasen präpariert:



Alle diese Phasen kristallisieren in kubischen System. Die Phasen, in denen die Molbrüche der Bi_2O_3 zwischen 0,5 und 0,7 liegen, haben eine kubisch primitive Elementarzelle; und die Phasen, in denen die Molbrüche der Bi_2O_3 zwischen 0,7 und 0,9 liegen, haben eine kubisch flächenzentrierte Elementarzelle.

Durch Indizierung der Pulveraufnahmen wurden alle Phasen röntgenographisch charakterisiert.

SEMBOL VE KISALTMALAR

a : Birim hücre boyutu [Å]

Å : Angström (10^{-10} m)

CuK_{α} : Bakır K_{α} çizgisi ($\lambda = 1.5406 \text{ Å}$)

d : Kristal düzlemleri arasındaki uzaklık

$d_{(\text{düz})}$: Düzeltilmiş d değerleri

$d_{(\text{hes})}$: Hesaplanmış d değerleri

$\Delta\theta$: Sıfır noktası düzeltmesi yapılmış yansıma açısı

G : Gonyometre

I : Yansımaların şiddeti

I_0 : En büyük yansımanın şiddeti

h, k, l : Miller indisleri

λ : Dalga boyu

n : Mol sayısı

s : Sayfa

θ : Bragg yansıma açısı

V : Birim hücre hacmi (Å^3)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ONAY	III
ÖZGEÇMİŞ.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
ZUSAMMENFASSUNG.....	VII
SEMBOL VE KISALTMALAR.....	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÇALIŞMA METODLARI VE KULLANILAN ALETLER.....	3
2.1. Çıkış Maddeleri.....	3
2.2. Katıhal Reaksiyonlarının Yürütülmesi.....	3
2.3. Oluşan Fazların Analizi.....	4
2.4. Katı Karışımların Hazırlanması.....	6
3. $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ SİSTEMİNİN İNCELENMESİ.....	6
3.1. Başlangıç Maddelerinin İncelenmesi.....	6
3.1.1. Sb_2O_3	6
3.1.2. Bi_2O_3	9
3.2. BiSbO_4	14
3.3. Bi_3SbO_7	14
3.4. Bi_4SbO_8	16
3.5. Bi_2SbO_5	18
3.6. $\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$	18
3.7. $\text{Bi}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	21

3.8. $\text{Bi}_5\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	21
3.9. $\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_6$	24
3.10. $\text{Bi}_4\text{Sb}_3\text{O}_{12}$	24
3.11. $\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{O}_{22}$	27
3.12. $\text{Bi}_7\text{Sb}_4\text{O}_{20}$	27
3.13. $\text{Bi}_7\text{Sb}_3\text{O}_{13}$	30
3.14. $\text{Bi}_{28}\text{Sb}_4\text{O}_{51}$	30
3.15. $\text{Bi}_{16}\text{Sb}_6\text{O}_{37}$	33
3.16. $\text{Bi}_9\text{Sb}_2\text{O}_8$	33
3.17. $\text{Bi}_6\text{Sb}_5\text{O}_{14}$	36
3.18. $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$	36
3.19. $\text{Bi}_{12}\text{Sb}_8\text{O}_{35}$	39
3.20. $\text{Bi}_8\text{SbO}_{14}$	39
3.21. $\text{Bi}_6\text{SbO}_{11}$	42
3.22. $\text{Bi}_9\text{Sb}_4\text{O}_{21}$	42
3.23. $\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{O}_{22}$	45
3.24. $\text{Bi}_8\text{Sb}_7\text{O}_{26}$	45
3.25. $\text{Bi}_7\text{Sb}_6\text{O}_{21}$	48
3.26. $\text{Bi}_{14}\text{Sb}_4\text{O}_{29}$	48
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞILMASI....	52
SEKİLLER.....	57
KAYNAKLAR.....	76

1. GİRİŞ

Yapılan literatür taramasında Bi_2O_3 - Sb_2O_3 sistemiyle ilgili oldukça çok çalışma olduğu tesbit edildi.

Sistem ile ilgili ilk çalışma 1968 yılında Lazukin ve çalışma grubu tarafından yapılmış ve Sb_2O_4 ile BiSbO_4 fazlarını elde etmişlerdir [1].

K.Ohdan ve arkadaşları SbCl_3 ve $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ karışımını $540-700^\circ\text{C}$ 'de 16 saatlik bir reaksiyona tabi tutarak BiSbO_4 ve Bi_3SbO_7 fazlarını elde etmişlerdir [2].

S. Ito ve arkadaşları Bi_2O_3 - Sb_2O_3 karışımını $900-1200^\circ\text{C}$ 'de 320 dakika Tamman tüpünde tutarak BiSbO_4 tek kristalini elde etmiş ve bileşiğin kristal yapısını tayin etmişlerdir [3].

N.V. Stoichev ve arkadaşları ise yapmış oldukları çalışmada $\text{BiSbO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve BiSbO_4 bileşiklerini elde etmişlerdir [4].

L.A. Ivanova ve arkadaşları Sb_2O_4 ve BiSbO_4 fazlarını sentezleyerek, bunların ferroelektrik özelliklerini araştırmışlardır [5].

V.B. Cherogorenko ve arkadaşları Bi_2O_3 - Sb_2O_3 sistemine alt faz diyagramı üzerinde çalışarak, Bi_3SbO_7 , BiSb_3O_7 ve BiSb_2O_3 bileşiklerini elde etmişlerdir [6].

M.Witold ise BiSbO_3 fazını sentezlemiştir [10].

T. Abdelmijd ve arkadaşları gerçekleştirdikleri katıhal reaksiyonları sonucunda BiSb_3O_8 . Bi_3SbO_7 fazlarını elde etmişler. ayrıca x ' in ($0 \leq x \leq 1$) değerleri için stokiyometrik olan $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{SbO}_4$ fazlarını, x ' in farklı ($0.01 \leq x \leq 0.035$) ve ($0.045 \leq x \leq 0.055$) değerleri için de stokiyometrik olmayan, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{1.5+x}$ katı çözeltilerini sentezlemişlerdir [7].

M.Manier ve arkadaşları Bi_3SbO_7 ve BSbO_4 fazlarını x -ışınları toz difrak-

tometresi ile yaptıkları çalışmalar neticesinde bulmuşlar ve bunların değişik sıcaklıklardaki dielektrik özelliklerini araştırmışlardır [8].

V.I. Popolitov ve G.F. Plakhov BiSbO_4 fazını elde edip, bunların 360-575 °C arasındaki dielektrik ve antiferrolektrik özelliklerini araştırmışlardır [9].

H.Kagawa ise öncekilerin aksine katihal reaksiyonu yerine sulu çözelti ortamında çalışarak $\text{BiSbO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ fazını elde etmiştir[11].

Bu çalışmada ise yukarıda belirtilen ve daha önce bilinen fazlar yeniden sentezlenmeye çalışıldı. Sentez çalışmaları sırasında daha önce uygulanan deneysel koşulların yanında daha değişik koşullarda da aynı fazların elde edilip edilemediği araştırıldı.

Sistem içerisinde önceden bilinen fazların yanında henüz bilinmeyen yeni fazların varlıkları da araştırılarak, bunların hangi koşullarda saf olarak elde edilebilecekleri tesbit edilmeye çalışıldı.

Elektronik ve kimya sanayinde ilginç kullanım alanlarına sahip olan ve bu sistem içerisinde karşılaşılan bilinen ve yeni sentezlenecek fazların tanı çalışmaları yanında kristallografik özellikleri de x-ışınları toz difraksiyoyöntemi ile gerçekleştirildi.

Çalışmanın sonuçlanması ile bilim dünyasına yeni fazlar kazandırabilmeyi ve kazandırılacak bu fazlardan ilginç fiziksel özelliği olanların yardımı ile endüstriye de bir katkıda bulunabilmeyi ümit etmekteyiz.

2. Çalışma Metodları ve Kullanılan Aletler

2.1. Başlangıç Maddeleri

Antimontrioksit

Çalışmada analitik saflığı %99.9 (Merck) olan antimontrioksit kullanıldı.

Sb_2O_3 (ya da Sb_4O_6) $656^\circ C$ ' de erimekte ve $1550^\circ C$ ' de süblimleşmektedir [12].

Saf antimontrioksitin x-ışınları toz difraktometresi ile toz deseni çekildi.

Desenin değerlendirilmesi sonucunda Sb_2O_3 için ölçümlerin literatürde verilen değerlere uyduğu görüldü [13]. Bu değerlendirmeler sonucunda eldeki maddenin tek bir fazdan ibaret olduğu anlaşıldı.

Oksitlenme ve faz dönüşümü kontrolleri için saf antimontrioksit çalışılan sıcaklıklarda fırınlandı ve x-ışınları toz difraktometresi ile toz deseni alındı (s. 60).

Bizmuttrioksit

%99.9 saflıkta bizmuttrioksit (Merck) kullanıldı. Erime noktası $825 \pm 3^\circ C$ ve kaynama noktası $1890^\circ C$ 'dir [14].

Saf Bi_2O_3 ' in toz deseni çekildi. Toz deseninin değerlendirilmesi sonucunda değerlerin literatürde verilen değerlere uyduğu görüldü [15]. Buradan da kullanılan bizmuttrioksitin tek bir faz olduğu tespit edilmiş oldu. Yine çalışılan sıcaklıklarda oksitlenme ve faz dönüşümlerini kontrol için saf bizmuttrioksit fırınlanıp toz deseni çekildi (s. 61).

2.2. Alet ve Ölçüm Düzeni

Başlangıç maddeleri önce $125^\circ C$ ' de Nüve marka FN-400 model etüvde

kurutulduktan sonra yine Nüve marka MF-120 ve MF-140 model kül fırınlarında katihal reaksiyonlarına tabi tutuldu. 1000 °C'nin altındaki reaksiyonlar için MF-120 ve üzerindeki reaksiyonlar için de MF-140 model fırın kullanıldı. Fırın sıcaklıkları ise Pt-Pt / Rh termokapılı kullanılarak kontrol edildi. Kontrol ölçümleri sonucunda fırın sıcaklıklarının ± 10 °C'lik bir sapma ile doğru olduğu tespit edildi. Değişik mol oranlarında hazırlanan karışımlar (bkz. karışımların hazırlanması, kısım 2.4.) 1-2 gramlık miktarlarda altın veya platin kayıkcıklarda katihal reaksiyonlarına tabi tutuldu. 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda platin altındaki sıcaklıklarda ise altın kayıkcıklar kullanıldı. Fırınlamalardan sonraki kütle artışları ve kayıpları ise sürekli tartımlar yapılarak kontrol edildi. Fırınlanan karışımlar içinde CaCl_2 bulunan desikatörlerde muhafaza edildi.

2.3. Oluşan Fazların Analizi

Reaksiyon ürünlerinin faz analizleri x-ışınları toz difraksiyon yöntemi ile yapılmıştır. Kullanılan difraktometre sisteminin ünitelerini gösteren bir sema şekil 2.1'de görülmektedir(s. 58).

Sistemde kullanılan x-ışınları jeneratörü Philips marka PW-1010 model olup 20 - 50 kV ve 6 -50 mA aralığında kullanılabilir. Jeneratör bir adet Cu-tüpü ile donatılmış olup bütün çalışmada bu tüp kullanılmıştır. CuK_β ışınları bir tüp penceresi önüne monte edilmiş ve diğer dedektör penceresinin önüne takılan Ni filtreler ile elimine edilmiştir. Böylece çalışmanın CuK_{α_1} ışını ($\lambda = 1.5406$ Å) ile yapılması sağlanmıştır.

Goniometre ünitesi ise Siemens marka F modeldir. Goniometrenin bir se-

ması şekil 2.2.'de görülmektedir (s. 59).X-ışınlarının odaklanma metodu Bragg-Brentano geometrisini esas almaktadır.Ayırma gücünü artırmak ve zemin ısımasının miktarını azaltmak için gelen (birincil) ışınlar ve yansıyan (ikincil) ışınlar birer slitten geçirilerek paralel ışın demetleri ile çalışma imkanı sağlanmıştır.Goniometrenin dönüş hareketleri otomatik olarak bilgisayar ile kontrol edilmektedir.

Sayıcı (dedektör) olarak Wenzel Elektronik marka bir sınıtılasyon sayıcısı kullanılmıştır.Bu sayıcı örnekten yansıyan ışınları elektrik sinyallerine çevirmektedir.

Ratemeter ve Yükseltici (Amplifikatör) üniteleri sayıcıdan gelen elektrik sinyallerini işlemek , yabancı sinyalleri süzmek ve esas sinyalleri yükseltmek için kullanılmıştır.Her iki ünite sayıcıyı besleyen bir güç kaynağı üzerine monte edilmiştir.Bu üniteler de yine Wenzel Elektronik markadır.Yükselticiden çıkan sinyaller bilgisayar ünitesine gönderilerek digitalleştirilmektedir.

Stepmotor ise motor kontrol cihazından gelen elektronik sinyallere göre difraktometrenin hareket etmesini sağlamaktadır.

Commodore 64 bilgisayarı iki amaç ile kullanılmıştır: Birincisi bir program çerçevesinde motorkontrol ünitesine uygun sinyalleri göndererek stepmotoru ve dolaylı olarak da difraktometreyi çalıştırmak; ikincisi ise yükselticiden gelen elektrik sinyallerini digitalleştirerek sayısal şekle dönüştürmektir.

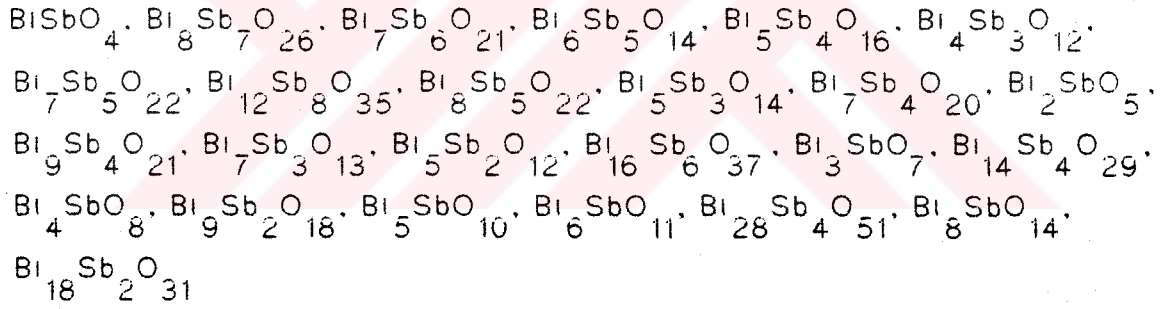
Şekil 2.1.'de görülen Atari marka bilgisayar , hem ölçüm sonuçlarını değerlendirmek hem de dökümantasyon amacı ile kullanılmıştır.

2.4. Katı Karışımların Hazırlanması

Karışımları hazırlamak için kullanılan Bi_2O_3 ve Sb_2O_3 maddeleri etüvde kurutuldu. Değişik mol oranlarına karşılık gelen stokiometrik miktarlardaki maddeler tartılıp, achat havanda öğütülerek homojen olarak karışımları sağlandı. Katıhal reaksiyonları bu stok karışımlardan yola çıkarak gerçekleştirildi. Hazırlanan karışımların listesi sayfa 7 ve 8'de bulunan tablolarda verilmiştir.

3. Bi_2O_3 - Sb_2O_3 Sisteminin İncelenmesi

Sistem ile ilgili çalışmalara başlangıç maddelerinin x-ray toz desenleri çekilerek başlandı. Yapılan çalışmalar neticesinde şu fazlar elde edildi:



Bu fazlardan BiSbO_4 , Bi_3SbO_7 fazları literatürde var olmalarına karşın diğer fazlar bu çalışmada elde edildiler.

3.1. Başlangıç Maddelerinin İncelenmesi

3.1.1. Sb_2O_3

Saf antimontrioksit etüvde kurutulduktan sonra toz deseni çekildi.

Toz deseni üzerindeki reflekslerin yerleri bilgisayar kontrolü ile tespit

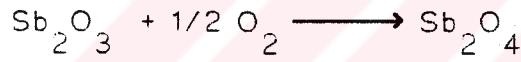
Karışım no	$n_{\text{Bi}_2\text{O}_3} / n_{\text{Sb}_2\text{O}_3}$	Bi_2O_3 ' in mol kesri	Bi_2O_3 ' in Kütle kesri
1	1:9	0.1	0.1508
2	1:8	0.1111	0.1665
3	1:7	0.125	0.1859
4	1:6	0.1429	0.2104
5	1:5	0.1666	0.2423
6	2:9	0.1818	0.2621
7	2:8	0.2	0.2855
8	2:7	0.2222	0.3135
9	1:3	0.25	0.3476
10	3:8	0.2727	0.3748
11	3:7	0.3	0.4066
12	4:9	0.3077	0.5847
13	1:2	0.3333	0.4442
14	5:9	0.3571	0.4704
15	4:7	0.3636	0.4734
16	3:5	0.375	0.4896
17	5:8	0.3846	0.4998
18	2:3	0.4	0.5159
19	5:7	0.4167	0.5331
20	3:4	0.4286	0.5452
21	7:9	0.4375	0.5542
22	4:5	0.4444	0.5612
23	5:6	0.4545	0.5712
24	6:7	0.4615	0.5781

Karışım no	$n_{\text{Bi}_2\text{O}_3} / n_{\text{Sb}_2\text{O}_3}$	Bi_2O_3 'in mol kesri	Bi_2O_3 'in kütle kesri
26	8:9	0.4706	0.5869
27	5:5	0.5	0.6152
28	8:7	0.5333	0.6462
29	7:6	0.5384	0.6509
30	6:5	0.5454	0.6573
31	5:4	0.5555	0.6665
32	7:5	0.5833	0.6912
33	6:4	0.6	0.7057
34	8:5	0.6153	0.7189
35	5:3	0.625	0.7271
36	7:4	0.6363	0.7367
37	9:5	0.6429	0.7421
38	2:1	0.6666	0.7617
39	9:4	0.6923	0.7824
40	7:3	0.7	0.7886
41	5:2	0.7143	0.7998
42	8:3	0.7272	0.8099
43	3:1	0.75	0.8275
44	7:2	0.7777	0.8484
45	8:2	0.8	0.8648
46	9:2	0.8181	0.8779
47	5:1	0.8333	0.8888
48	6:1	0.8571	0.9056
49	7:1	0.875	0.9180
50	8:1	0.8888	0.9275
51	9:1	0.9	0.935

edildi. Saf antimontrioksitin ölçülen toz deseni şekil 3.1'de görülmektedir (s. 60). Sayfa 10'da ki tabloda ise Sb_2O_3 için ölçülen değerleri verilmiştir. Bu sonuçların literatürde verilen değerle karşılaştırılmasıyla Sb_2O_3 ' in bir faz olduğu tesbit edilmiştir.

Sb_2O_3 650 ve 750 °C' de 4 saat fırınılandı. Fırınılamalardan sonra maddelerde kütle artışlarının olduğu kesin olarak gözlemlendi. Fırınılamalardan sonra yapılan ölçümlerle ilgili toz desenleri şekil 3.2 ve 3.3'de görülmektedir (s. 60 ve 61). Ölçümler sonucunda elde edilen değerler tablo 3.2. ve 3.3.' de (s. 11) verilmiştir.

Yapılan değerlendirmelerin sonuçları Sb_2O_3 ' in değişime uğradığını gösterdi. Değerlerin literatürde [15] verilen değerlere uyduğu görüldü. Burada tespit edilen kütle artışı Sb_2O_3 ' in aşağıdaki reaksiyona uygun olarak oksitlendiğini göstermektedir:



Ürünün ölçülen toz deseni verileri de bunu doğrulamaktadır. Sb_2O_3 ' ün tamamı çalışılan sıcaklıklarda Sb_2O_4 ' e dönüşmektedir.

3.1.2. Bi_2O_3

Etüvde kurutulmuş olan saf bizmuttrioksitin toz deseni çekildi. Elde edilen toz deseni şekil 3.4' de görülmektedir (s. 61). Toz deseninden elde edilen veriler sayfa 12' deki tabloda verilmiştir.

Antimontrioksitte olduğu gibi bizmuttrioksit de 650 ve 750 °C' de 4 saat fırınılandı. Fırınılamalar sonucundaki kütle değişimlerinin ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görüldü. Tablo 3.5. ve 3.6.'da (s. 13) ölçümlerden elde edilen değerler yer almaktadır.

Tablô-3.1. Saf Antimontrioksitin ölçümünden elde edilen değerler

Numara	I/I_0	ϑ	d [$^{\circ}$ A]
1	12.7	6.8696	6.44
2	100.0	13.8407	3.22
3	34.4	16.0271	2.79
4	8.2	17.5115	2.56
5	35.3	23.0176	1.97
6	35.2	27.2911	1.68
7	9.6	28.5840	1.61
8	11.7	36.9986	1.28
9	1.6	39.2296	1.218
10	5.0	42.7824	1.1341

Tablo 3.2. 650 °C' de Sb_2O_3 in ölçümünden elde edilen degerler

Numara	I/I_0	ϑ	d [°A]
1	28.1	12.9014	3.45
2	100.0	14.5314	3.07
3	27.4	15.1891	2.94
4	23.0	16.8986	2.65
5	21.4	18.7208	2.40
6	14.8	24.4651	1.86
7	14.2	25.6423	1.78
8	32.6	26.605	1.72

Tablo 3.3. 750 °C' de Sb_2O_3 in ölçümünden elde edilen degerler

Numara	I/I_0	ϑ	d [°A]
1	31.6	12.9014	3.45
2	100.0	14.5314	3.07
3	34.0	15.1891	2.94
4	23.4	16.8986	2.65
5	21.1	18.7208	2.4
6	17.1	24.4651	1.86
7	15.5	25.6423	1.78
8	25.9	26.6051	1.72

Tablo 3.4. Saf Bi_2O_3 'in ölçümünden elde edilen değerler

Numara	I/I_0	θ	d [Å]
1	100.0	13.9735	3.19
2	32.3	16.3901	2.73
3	12.6	23.1432	1.96
4	2.2	23.5244	1.93
5	16.2	27.1163	1.69
6	8.0	27.8314	1.65
7	12.3	28.9779	1.59
8	8.2	35.9233	1.313
9	3.7	37.3416	1.27

Tablo 3.5. 650 °C'de fırınlanmış Bi_2O_3 ' in ölçüm değerleri

Numara	I/I_0	θ	d [Å]
1	100.0	13.9735	3.19
2	33.8	16.3901	2.73
3	2.0	23.1432	1.96
4	1.6	23.5244	1.93
5	15.4	27.1163	1.69
6	18.4	27.8314	1.65
7	6.8	28.9779	1.59
8	6.7	35.9233	1.313
9	1.9	37.3416	1.27

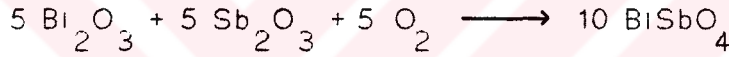
Tablo 3.6. 750 °C'de fırınlanmış Bi_2O_3 ' in ölçüm değerleri

Numara	I/I_0	θ	d [Å]
1	100.0	13.9735	3.19
2	51.5	16.3901	2.73
3	11.4	23.1432	1.96
4	21.4	23.5244	1.93
5	22.1	27.1163	1.69
6	20.5	27.8314	1.65
7	15.9	28.9779	1.59
8	9.0	35.9233	1.313
9	4.8	37.3416	1.27

Bizmuttrioksitin fırınlanmasından sonra elde edilen toz desenleri ise şekil 3.4 ve 3.5'de (s. 62) görülmektedir.

3.2. BiSbO_4

BiSbO_4 fazı, $5\text{Bi}_2\text{O}_3 : 5\text{Sb}_2\text{O}_3$ stokiyometrisine uyan karışımın 650°C de 6 saat süre ile fırınlanması sonucunda elde edildi. Daha yüksek sıcaklarda ise oluşan fazın kaybolduğu görüldü. Diğer taraftan 650°C 'de fırınlama süresinin artırılması da oluşan fazın bozulmasına yol açmaktadır. Reaksiyon sonucunda tespit edilen kütle artışı 5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Bu artışın dikkate alınması halinde oluşan fazın aşağıdaki reaksiyon denkleminde belirtildiği gibi BiSbO_4 formülüne sahip olması gerekir:



Elde edilen fazın x-ışınları toz deseni çizgi diyagramı şekil 3.7.'de görülmektedir (s. 63). X-ışınları toz deseni verileri ve indisleme sonucunda elde edilen değerler tablo 3.7.'de (s. 15) görülmektedir. Buradan bu fazın kübik sistemde kristallendiği anlaşılmaktadır.

Daha önce literatürde [1-8] varlığından bahsedilen bu faz için hiç bir kaynakta bu faza ait toz deseni verilmediğinden, literatür ile herhangi bir karşılaştırma yapılamadı.

3.3. Bi_3SbO_7

$3\text{Bi}_2\text{O}_3 : 1\text{Sb}_2\text{O}_3$ stokiyometrisine uyan karışımın 750°C 'de 5 saat süreyle fırınlanması sonucunda Bi_3SbO_7 fazı elde edildi. Oluşan faz ise yaklaşık 850°C 'de niteliği bilinmeyen ürünleri vererek bozunmaktadır. Reaksiyon sonunda tespit edilen kütle artışı 1 mol-gram O_2 'e

Tablo 3.7. BiSbO_4 fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [\AA]	d (hes) [\AA]
100.0	2	2	2	3.1257	3.1257
14.0	3	2	1	2.8939	2.8938
34.9	4	0	0	2.7069	2.7069
7.6	4	2	0	2.4211	2.4211
22.6	4	4	0	1.9141	1.9141
5.9	6	0	0	1.8046	1.8046
24.0	5	4	1	1.6707	1.6707
4.4	8	0	0	1.3535	1.3535
7.9	6	6	2	1.2420	1.2420
4.6	8	4	0	1.2106	1.2106
2.1	7	6	3	1.1168	1.1168

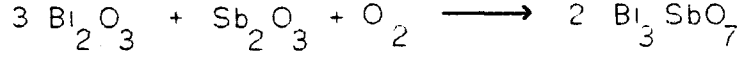
θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (2.3 \mp 1.3) \cdot 10^{-4}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.8276 \mp 4.0 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$$

$$V = 1269.424 \text{\AA}^3$$

denk gelmektedir. Buradan reaksiyon denklemi:



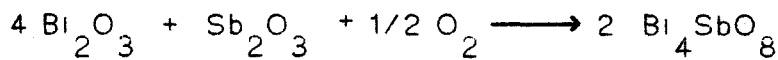
olarak yazılabilmektedir.

Bi_3SbO_7 fazının x-ışınları toz difraktometresiyle ölçümünden elde edilen sonuçlar tablo 3.8.'de (s. 17) yer almaktadır. İndesleme çalışmaları sonucunda oluşan fazın kübik yüzey merkezli olarak kristallendiği anlaşıldı. Ölçülen toz deseni şekil 3.8.'de (s.63) ve değerlendirme sonuçları da tablo 3.8.'de görülmektedir. Daha önceki çalışmada [6.7] her ne kadar bu fazın varlığından bahsediliyorsa da hiç bir kaynakta bu faza ait toz deseni verilmemektedir. Bu nedenle de literatür değerleri ile karşılaştırma yapılamamıştır.

3.4. Bi_4SbO_8

Bu faz $4 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 1 \text{Sb}_2\text{O}_3$ oranının 750°C 'de 4 saat ısıtılması sonucunda elde edildi. 750°C 'nin altındaki sıcaklıklarda bu faz saf olarak elde edilememekte ve bilinmeyen yabancı fazlarla birlikte oluşmaktadır. Saf olarak elde edilen bu faz 750°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda bilinmeyen bir faza veya fazlara dönüşmektedir.

Reaksiyon sonunda tespit edilen kütle artışı 0.5 mol-gram O_2 'e karşı gelmektedir. Buna göre oluşan fazın aşağıdaki kimyasal denkleme uygun olarak Bi_4SbO_8 şeklinde olması gerekmektedir:



Tablo 3.8. Bi_3SbO_7 fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [Å]	d (hes) [Å]
100.0	1	1	1	3.1094	3.1093
38.4	2	0	0	2.6928	2.6928
36.6	2	2	0	1.9041	1.9041
34.4	3	1	1	1.6238	1.6238
4.8	2	2	2	1.5546	1.5547
3.8	4	0	0	1.3464	1.3464
5.6	3	3	1	1.2355	1.2355
3.3	4	2	0	1.2043	1.2042
3.2	4	2	2	1.0993	1.0993

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-1.07 \pm 2.25) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.3855 \pm 2.9 \cdot 10^{-4}$$

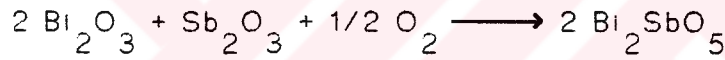
$$V = 156.201 \text{ Å}^3$$

Olusan fazın ölçülen toz deseni şekil 3.9'da (s. 64) ve bu desenin değerlendirilmesi ile elde edilen toz deseni verileri de tablo 3.9'da (s. 19) görülmektedir. Buna göre faz kübik yüzey merkezli sistemde kristallenmektedir.

3.5. Bi_2SbO_5

$2 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 1 \text{Sb}_2\text{O}_3$ karışımının 750°C ' de 5 saat fırınlanması sonucunda Bi_2SbO_5 fazı elde edildi. Elde edilen bu faz 850°C civarında bilinmeyen faz veya fazlara dönüşerek bozunmaktadır.

Katihal reaksiyonu sonucunda meydana gelen kütle artışı $0.5 \text{ mol-gram } \text{O}_2$ 'e karşılık gelmektedir. Buradan kimyasal reaksiyonun

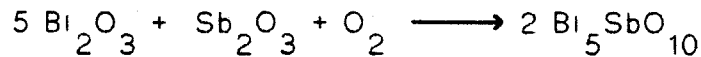


şeklinde olması gerektiği anlaşılmaktadır.

Elde edilen ürüne ait toz deseni şekil 3.10'da (s.64) ve bu desenin değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar da tablo 3.10'da (s. 20) görülmektedir. Bu faz ise kübik sistemde kristallenmektedir.

3.6. $\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$

$5 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 1 \text{Sb}_2\text{O}_3$ oranına karşılık gelen karışımın $700-750^\circ\text{C}$ ' de katihal reaksiyonuna tabi tutulması neticesinde $\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı $1 \text{ mol-gram } \text{O}_2$ 'e karşılık gelmektedir. Buna göre meydana gelen kimyasal reaksiyon denklemi şu şekilde verilebilir:



Tablo 3.9 Bi_4SbO_8 fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

I/I_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	1	1	1	3.1211	3.1211
39.8	2	0	0	2.7029	2.7029
36.9	2	2	0	1.9113	1.9112
32.7	3	1	1	1.6299	1.6299
6.1	2	2	2	1.5605	1.5605
2.5	4	0	0	1.3515	1.3515
5.3	3	3	1	1.2402	1.2402
4.4	4	2	0	1.2088	1.2088
3.1	4	2	2	1.1035	1.1035

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-3.9 \mp 2.8) \cdot 10^{-4}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.4058 \mp 4 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$$

$$V = 157.974 \text{ \AA}^3$$

Tablo 3.10. Bi_2SbO_5 fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.1154	3.1148
4.7	3	2	1	2.8842	2.8837
35.1	4	0	0	2.6978	2.6975
4.5	4	2	0	2.4129	2.4127
36.8	4	4	0	1.9074	1.9074
2.7	6	0	0	1.7963	1.7983
35.7	6	2	2	1.6265	1.6266
7.5	4	4	4	1.5571	1.5574
4.7	8	0	0	1.3503	1.3487
11.5	6	6	2	1.2375	1.2377
7.8	8	4	0	1.2062	1.2063
4.6	8	4	4	1.1011	1.1012

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (- 6.80 \pm 18.01) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

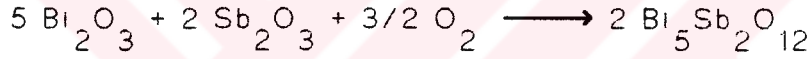
$$a = 10.7898 \pm 5.03 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 1256.158 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

$\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$ fazının ölçülen toz deseni şekil 3.11'de (s. 65) ve toz deseninin değerlendirilmiş sonuçları da tablo 3.11'de (s. 22) görülmektedir. Buna göre bu faz kübik yüzey merkezli bir hücreye sahiptir.

3.7. $\text{Bi}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$

$5 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 2 \text{Sb}_2\text{O}_3$ karışımının 750°C 'de 4 saat katıhal reaksiyonuna tabi tutulması neticesinde $\text{Bi}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonunda bulunan kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Kütle artışını da dikkate alarak meydana gelen reaksiyonun denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:



Elde edilen reaksiyon ürününün ölçülen toz deseni şekil 3.12'de (s. 65) ve bu desenin değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçları ise tablo 3.12'de görülmektedir (s. 23). Buna göre elde edilen faz kübik yüzey merkezli sistemde kristallenmektedir.

3.8. $\text{Bi}_5\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

$5 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ stokiyometrik oranına karşılık gelen karışımın 750°C 'de 5-6 saat fırınlanması neticesinde $\text{Bi}_5\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ fazı elde edildi. Reaksiyon 650°C 'de henüz tamamlanmamaktadır ve kısmen gerçekleşebilmektedir. 850°C ve daha yukarıdaki sıcaklıklarda oluşan faz niteliği henüz bilinmeyen faz veya fazlara dönüşmektedir. Reaksiyon sonunda meydana gelen kütle artışı ise 2 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Buna göre reaksiyon denkleminin aşağıdaki şekilde olması gerekir:

Tablo 3.11. $\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [Å]	d (hes) [Å]
100.0	1	1	1	3.1059	3.1063
38.4	2	0	0	2.6904	2.6901
35.1	2	2	0	1.9018	1.9022
30.0	3	1	1	1.6222	1.6222
4.9	2	2	2	1.5535	1.5531
6.1	4	0	0	1.3451	1.3451
7.4	3	3	1	1.2343	1.2343
6.3	4	2	0	1.2030	1.2031
3.8	4	2	2	1.0983	1.0982

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (4.42 \mp 4.05) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.38025 \pm 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ Å}$$

$$V = 155.743 \text{ Å}^3$$

Tablo 3.12. $Bi_5Sb_2O_{12}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

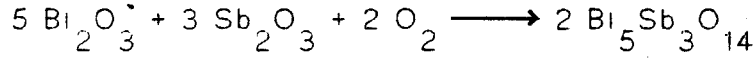
2θ	h	k	l	d (düz) [Å]	d (hes) [Å]
100.0	1	1	1	3.1021	3.1021
37.8	2	0	0	2.6865	2.6865
37.3	2	2	0	1.8997	1.8997
35.0	3	1	1	1.6200	1.6200
4.7	2	2	2	1.5511	1.5511
6.2	4	0	0	1.3433	1.3433
8.7	3	3	1	1.2327	1.2327
7.1	4	2	0	1.2014	1.2014
4.5	4	2	2	1.0968	1.0968

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-1.0 \pm 4.0) \cdot 10^{-5}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.3730 \pm 0.0 \text{ Å}$$

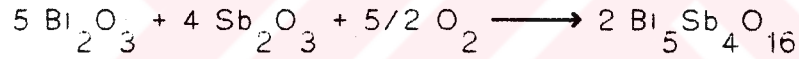
$$V = 155.116 \text{ Å}^3$$



$\text{Bi}_5\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ fazı için elde edilen toz deseni şekil 3.13'de (s. 66) görülüyor. Bu toz deseninin değerlendirilmesi ile varılan sonuçlar tablo 3.13'de görülmektedir (s. 25). Bu faz kübik primitif bir hücreye sahip olarak kristallenmektedir.

3.9. $\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_{16}$

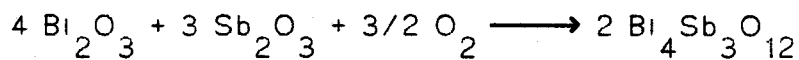
$5 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 4 \text{Sb}_2\text{O}_3$ karışımının 750°C 'de 4-5 saat fırınlanması sonucunda $\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_{16}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonucunda tespit edilen kütle artışları 2.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Bu artışın dikkate alınması ile reaksiyon denkleminin şu şekilde olması gerekir :



$\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_{16}$ fazının x-ışınları toz difraktometresiyle yapılan ölçümlerinden elde edilen sonuçlar tablo 3.14'de (s. 26) yer almaktadır. Bu faza ait toz deseni şekil 3.14'de (s. 66) görülmektedir. Bu faz da yine kübik sistemde primitif bir hücre ile kristallenmektedir.

3.10. $\text{Bi}_4\text{Sb}_3\text{O}_{12}$

$4 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ mol oranlarına karşılık gelen karışımın 750°C 'de 4 saat fırınlanması sonucunda $\text{Bi}_4\text{Sb}_3\text{O}_{12}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 'ne karşılık gelmektedir. Reaksiyon denklemi aşağıda görülmektedir:



Tablo 3.13. $\text{Bi}_5\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [Å]	d (hes) [Å]
100.0	2	2	2	3.1092	3.1093
6.2	3	2	1	2.8787	2.8786
37.8	4	0	0	2.6927	2.6927
6.3	4	2	0	2.4084	2.4084
37.7	4	4	0	1.9040	1.9040
7.7	6	0	0	1.7951	1.7951
39.3	6	2	2	1.6238	1.6238
8.8	4	4	4	1.5546	1.5546
6.9	8	0	0	1.3464	1.3464
8.4	6	6	2	1.2355	1.2355
6.5	8	4	0	1.2042	1.2042
4.9	8	4	4	1.0993	1.0993

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-7 \pm 8) \cdot 10^{-5}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.77086 \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$$

$$V = 1249.544 \text{ Å}^3$$

Tablo.3.14. $\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_{16}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [Å]	d (hes) [Å]
100.0	2	2	2	3.1186	3.1186
12.3	3	2	1	2.88783	2.8873
38.2	4	0	0	2.7008	2.7008
6.2	4	2	0	2.4157	2.4157
27.8	4	4	0	1.9098	1.9098
7.6	6	0	0	1.8005	1.8005
32.6	6	2	2	1.6287	1.6287
6.6	4	4	4	1.5593	1.5593
6.7	8	0	0	1.3504	1.3504
11.0	6	6	2	1.2392	1.2392
5.4	8	4	0	1.2078	1.2078
7.5	8	4	4	1.1026	1.1026

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (3.0 \mp 9.0) \cdot 10^{-5}$

Birim hücre parametreleri:

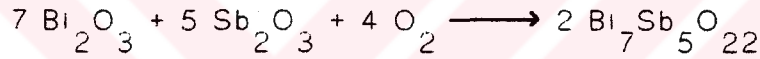
$$a = 10.8033 \mp 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ Å}$$

$$V = 1260.857 \text{ Å}^3$$

Bu faza ait toz deseni şekil 3.15'de (s. 67) ve bu desenin değerlendirilmesi ile bulunan sonuçlar da tablo 3.15'de (s. 28) görülmektedir. Tablodan bu fazın kübik sistemde kristallendiği anlaşılmaktadır.

3.11. $\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{O}_{22}$

$7 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 5 \text{Sb}_2\text{O}_3$ stokiyometrik oranına karşılık gelen karışımın 750°C 'de 6 saat reaksiyona tabi tutulması sonucunda $\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{O}_{22}$ fazı elde edildi. Aynı karışımın reaksiyonu sonucunda meydana gelen kütle artışı 4 mol-gram O_2 'ne karşılık gelmektedir. Bu durumda reaksiyon denklemi:



şeklinde olmaktadır.

X-ışınları toz difraktometresi ile yapılan ölçüm çalışmaları sonucunda elde edilen değerler ve indisleme sonuçları tablo 3.16.' da (s. 29) görülmektedir. X-ışınları toz deseni ise şekil 3.16 ' da (s.67) görülmektedir.

Bu faz kübik primitif hücreye sahip olarak kristallenmektedir.

3.12. $\text{Bi}_7\text{Sb}_4\text{O}_{20}$

$7 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 4 \text{Sb}_2\text{O}_3$ mol oranına karşılık gelen karışımın 750°C 'de 4-5 saat fırınlanması neticesinde $\text{Bi}_7\text{Sb}_4\text{O}_{20}$ fazı elde edildi. Oluşan bu faz daha yukarı sıcaklıklarda tekrar bilinmeyen ürünlere dönüşmek sureti ile bozunmaktadır.

Katıhal reaksiyonu sonucunda meydana gelen kütle artışı 3.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Bu durumda reaksiyon denklemi şöyle olmaktadır:

Tablo 3.15. $\text{Bi}_4\text{Sb}_3\text{O}_{12}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.1161	3.1161
10.7	3	2	1	2.8850	2.8850
36.3	4	0	0	2.6986	2.6986
6.0	4	2	0	2.4138	2.4137
31.7	4	4	0	1.9083	1.9082
6.0	6	0	0	1.7987	1.7991
38.1	6	2	2	1.6274	1.6273
8.3	4	4	4	1.5581	1.5581
5.7	8	0	0	1.3494	1.3493
9.5	6	6	2	1.2383	1.2382
8.3	8	4	0	1.2069	1.2069
4.6	9	4	0	1.0960	1.0960

θ için sıfır noktası düzeltmesi $\Delta\theta = (1.01 \pm 2.16) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.79450 \pm 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 1257.789 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

Tablo 3.16. $\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{O}_{22}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

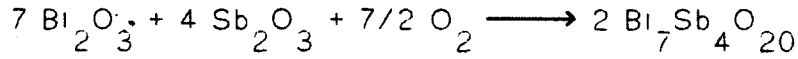
I/I_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.0991	3.0996
7.3	3	2	1	2.8692	2.8697
38.8	4	0	0	2.6840	2.6843
4.7	4	2	0	2.4007	2.4009
31.7	4	4	0	1.8980	1.8981
6.1	6	0	0	1.7894	1.7896
36.1	6	2	2	1.6194	1.6187
6.5	4	4	4	1.5497	1.5497
5.6	8	0	0	1.3421	1.3422
12.8	6	6	2	1.2316	1.2317
8.0	8	4	0	1.2005	1.2005
4.1	8	4	4	1.0959	1.0959

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (3.34 \mp 4.01) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.7373 \mp 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

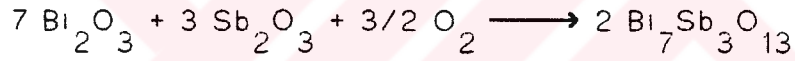
$$V = 1237.909 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$



Toz deseninin değerlendirilmesi ile bulunan sonuçlar tablo 3.17'de verilmektedir ve toz deseni ise şekil 3.17'de (s. 68) görülmektedir. Bu faz da yine kübik sistemde primitif hücreli olarak kristallenmektedir.

3.13. $\text{Bi}_7\text{Sb}_3\text{O}_{13}$

$7 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 3 \text{Sb}_2\text{O}_3$ karışımının $700-750^\circ\text{C}$ ' de 5 saat fırınlanması neticesinde $\text{Bi}_7\text{Sb}_3\text{O}_{13}$ fazı elde edildi. Fırınlama neticesinde meydana gelen kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 ' e karşılık gelmektedir. Buna göre reaksiyon denklemleri şu şekilde gösterilebilir:



X-ışınları toz difraktometresiyle yapılan ölçüm ve indisleme çalışmalarından elde edilen sonuçlar tablo 3.18'de (s. 32) görülmektedir.

Ayrıca oluşan faz için elde edilen toz deseni şekil 3.18 .'de (s. 68) görülmektedir. Bu faz da yine kübik sistemde kristallenmektedir.

3.14. $\text{Bi}_{28}\text{Sb}_4\text{O}_{51}$

Bu faz $7 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 1 \text{Sb}_2\text{O}_3$ karışımının 750°C ' de 4 saat fırınlanması ile elde edildi. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 ' ne karşılık gelmektedir. Meydana gelen reaksiyonun denklemleri ise şöyledir:

Tablo 3.17. $\text{Bi}_7\text{Sb}_4\text{O}_{20}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.1436	3.1391
7.6	3	2	1	2.9139	2.9062
44.6	4	0	0	2.7236	2.7185
8.9	4	2	0	2.4481	2.4315
55.6	4	4	0	1.9313	1.9223
6.5	6	0	0	1.8050	1.8123
54.7	6	2	2	1.6428	1.6393
10.9	4	4	4	1.5651	1.5695
7.4	8	0	0	1.3632	1.3593
13.6	6	6	2	1.2421	1.2473
10.0	8	4	0	1.2097	1.2158
17.2	9	4	0	1.1092	1.1041

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (2.2855 \mp 1.6048) \cdot 10^{-1}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.8740 \mp 4.527 \cdot 10^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 1285.794 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

Tablo 3.18. $\text{Bi}_7\text{Sb}_3\text{O}_{13}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

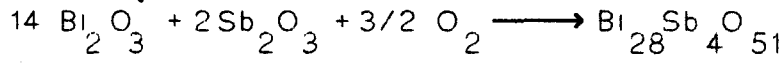
2θ	h	k	l	d (düz) [\AA]	d (hes) [\AA]
100.0	2	2	2	3.1012	3.1033
2.8	3	2	1	2.8713	2.8731
39.1	4	0	0	2.6859	2.6876
4.8	4	2	0	2.4024	2.4038
37.8	4	4	0	1.8993	1.9004
2.0	6	0	0	1.7907	1.7917
35.2	6	2	2	1.6198	1.6207
6.2	4	4	4	1.5509	1.5517
4.0	8	0	0	1.3484	1.3438
9.8	6	6	2	1.2325	1.2331
10.6	8	4	0	1.2013	1.2019
6.8	8	4	4	1.0967	1.0972

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (4.13 \mp 49.10) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.75023 \mp 1.357 \cdot 10^{-2} \text{\AA}$$

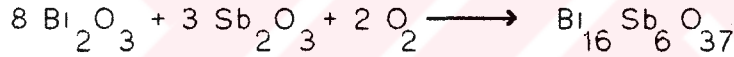
$$V = 1242.376 \text{\AA}^3$$



Ölçülen toz deseni şekil 3.19.'da (s. 69) ve bu desenin değerlendirme sonuçları ise tablo 3.19.'da (s. 34) verilmiştir. Bu faz kübik sistemde yüzey merkezli hücreye sahip olarak kristallenmektedir.

3.15. $\text{Bi}_{16}\text{Sb}_6\text{O}_{37}$

8 Bi_2O_3 : 3 Sb_2O_3 karışımının 650°C ' de 6 saat ısıtılması sonucunda $\text{Bi}_{16}\text{Sb}_6\text{O}_{37}$ fazı elde edildi. Oluşan bu faz 750°C civarında tekrar bozunmaktadır. Reaksiyon sonunda tesbit edilen kütle artışı 2 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Buna göre reaksiyon denkleminin



şeklinde olması gerekmektedir. Oluşan bu faza ait toz deseni şekil 3.20'de (s.69) görülmektedir. Toz deseninin değerlendirilmesi sonucunda fazın kübik yüzey merkezli sistemde kristallendiği tespit edilmiş ve toz desenine ait sonuçlar tablo 3.20'de verilmiştir (s. 35).

3.16. $\text{Bi}_9\text{Sb}_2\text{O}_{18}$

9 Bi_2O_3 : 2 Sb_2O_3 stokiyometrik oranına tekabül eden karışımın 750°C de 5-6 saat ısıtılması sonucunda $\text{Bi}_9\text{Sb}_2\text{O}_{18}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Bu artışın reaksiyona ilave edilmesi ile reaksiyon denklemleri şöyle olmaktadır:

Tablo 3.19. $\text{Bi}_{28}\text{Sb}_4\text{O}_{51}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	1	1	1	3.2225	3.2172
63.1	2	0	0	2.7897	2.7862
73.0	2	2	0	1.9714	1.9701
37.3	3	1	1	1.6791	1.6801
16.3	2	2	2	1.6088	1.6086
8.6	4	0	0	1.3921	1.3931
27.8	3	3	1	1.2787	1.2784
4.3	3	3	2	1.1875	1.1880
20.9	4	3	1	1.0933	1.0928

† için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-3.686 \pm 2.434) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.5723 \pm 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 173.026 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

Tablo 3.20. $\text{Bi}_{16}\text{Sb}_6\text{O}_{37}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

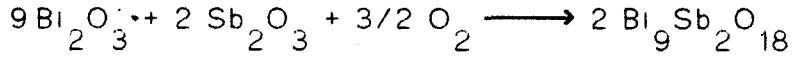
2θ	h	k	l	d (düz) [°Å]	d (hes) [°Å]
100.0	1	1	1	3.0951	3.1041
32.3	2	0	0	2.6823	2.6883
36.0	2	2	0	1.9013	1.9009
27.7	3	1	1	1.6225	1.6211
7.3	2	2	2	1.5500	1.5521
4.2	4	0	0	1.3486	1.3441
7.8	3	3	1	1.2323	1.2335
5.8	4	2	2	1.0975	1.0975

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (4.460 \mp 7.767) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.3765 \mp 1.011 \cdot 10^{-2} \text{ Å}$$

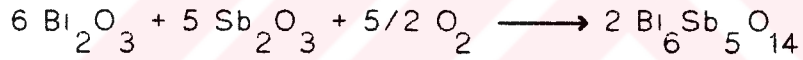
$$V = 155.421 \text{ Å}^3$$



Reaksiyon ürününe ait toz deseni şekil 3.21'de (s.70) verilmiştir.İndisleme çalışmaları sonunda bu ürünün kübik yüzey merkezli sistemde kristallendiği ve saf bir fazdan ibaret olduğu anlaşılmıştır.Toz deseni değerlendirme sonuçları tablo 3.21'de görülmektedir (s. 37).

3.17. $\text{Bi}_6\text{Sb}_5\text{O}_{14}$

6 Bi_2O_3 : 5 Sb_2O_3 oranına karşılık gelen karışımının 750 °C' de 5 saat fırınlanması sonucunda $\text{Bi}_6\text{Sb}_5\text{O}_{14}$ fazı elde edildi.Katıhal reaksiyonu sonucu meydana gelen kütle artışı 2.5 mol-gram O_2 'ne karşılık gelmektedir.Buradan meydana gelen reaksiyonu şöyle yazabiliriz:



Reaksiyon sonunda oluşan reaksiyon ürününe ait toz deseni şekil 3.22'de (s. 70) verilmiş olup,toz desenine ait değerlendirme sonuçları da tablo 3.22'de görülmektedir(s. 38). Bu sonuçlar bu fazın kübik sistemde kristallendiğini göstermektedir.

3.18. $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$

9 Bi_2O_3 : 1 Sb_2O_3 karışımının 750 °C' de yaklaşık 5 saat fırınlanması sonucunda meydana gelen kütle artışı 0.5 mol-gram O_2 'ne karşılık geldiği tespit edilmiştir.Bu durumda reaksiyon denkleminin aşağıdaki gibi olması gerekir:

Tablo 3.21. $\text{Bi}_9\text{Sb}_2\text{O}_{18}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [Å]	d (hes) [Å]
100.0	1	1	1	3.1169	3.1243
42.0	2	0	0	2.7003	2.7058
56.9	2	2	0	1.9124	1.9133
49.1	3	1	1	1.6314	1.6316
10.7	2	2	2	1.5615	1.5622
7.9	4	0	0	1.3533	1.3529
10.5	3	3	1	1.2442	1.2415
6.7	4	2	0	1.2102	1.2100
3.6	4	2	2	1.1032	1.1046

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (5.259 \mp 6.692) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.4115 \mp 8.85 \cdot 10^{-3} \text{ Å}$$

$$V = 158.472 \text{ Å}^3$$

Tablo 3.22. $\text{Bi}_6\text{Sb}_5\text{O}_{14}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

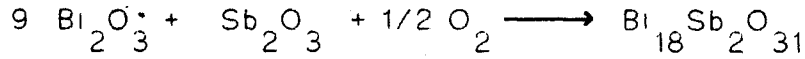
l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.1209	3.1186
16.3	3	2	1	2.8890	2.8872
40.5	4	0	0	2.7016	2.7008
9.4	4	2	0	2.4170	2.4156
26.0	4	4	0	1.9106	1.9097
3.2	5	3	0	1.8535	1.8535
7.9	6	0	0	1.8012	1.8005
5.7	6	2	0	1.7078	1.7081
31.0	6	2	2	1.6271	1.6286
8.7	4	4	4	1.5598	1.5593
6.9	8	0	0	1.3486	1.3504
13.6	6	6	2	1.2395	1.2392
9.9	8	4	0	1.2081	1.2078
7.3	8	4	4	1.1028	1.1026

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (- 1.053 \mp 1.891) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.80309 \mp 5.48 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

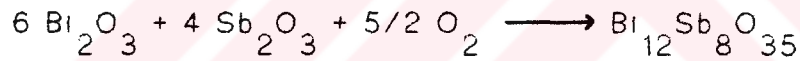
$$V = 1260.792 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$



Reaksiyonda oluşan ürünün toz deseni şekil 3.23'de (s. 71) görülmektedir. Aynı toz deseni indislenmeye çalışılmış olup kübik yüzey merkezli sistemde kristallendiği tesbit edilmiştir. Toz deseninin değerlendirme sonuçları tablo 3.23' de verilmiştir (s. 40).

3.19. $\text{Bi}_{12}\text{Sb}_8\text{O}_{35}$

Bu faz $6 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : 4 \text{ Sb}_2\text{O}_3$ fazının 750°C ' de 4 saat ısıtılması sonucunda elde edildi. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı 2.5 mol-gram O_2 ' ne karşılık gelmektedir. Bu durumda fırında cereyan eden reaksiyon denkleminin



şeklinde olması gerekir. Ürüne ait ölçülen toz deseni şekil 3.24'de (s. 71) ve bu toz deseninin değerlendirilmesi ile bulunan sonuçlar tablo 3.24'de verilmiştir (s. 41) . Bu ürün de diğerleri gibi kübik sistemde kristallenmektedir.

3.20. $\text{Bi}_8\text{SbO}_{14}$

Bu faz $8 \text{ Bi}_2\text{O}_3 : 1 \text{ Sb}_2\text{O}_3$ karışımının 750°C ' de 4 saat ısıtılması sonucunda elde edildi. Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı 0.5 mol-gram O_2 ' e karşılık gelmektedir. Buradan reaksiyon denkleminin

Tablo 3.23. $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	1	1	1	3.1640	3.1596
41.4	2	0	0	2.7350	2.7363
36.2	2	2	0	1.9346	1.9349
26.4	3	1	1	1.6504	1.6501
6.0	2	2	2	1.5816	1.5798
4.9	4	0	0	1.3661	1.3682
6.8	3	3	1	1.2577	1.2555
7.3	4	2	0	1.2216	1.2237
5.6	4	2	2	1.1176	1.1171

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-6.467 \pm 6.926) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.4726 \pm 9.44 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 163.902 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

Tablo 3.24. $\text{Bi}_{12}\text{Sb}_8\text{O}_{35}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

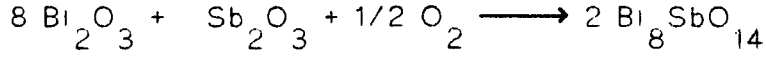
l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.1316	3.1240
10.6	3	2	1	2.8975	2.8922
36.2	4	0	0	2.7023	2.7054
8.6	4	2	0	2.4237	2.4198
31.9	4	4	0	1.9135	1.9130
1.8	5	3	0	1.8541	1.8559
6.7	6	0	0	1.7991	1.8036
33.9	6	2	2	1.6325	1.6314
7.4	4	4	4	1.5603	1.5620
5.3	8	0	0	1.3556	1.3527
11.4	6	6	2	1.2415	1.2413
6.4	8	4	0	1.2091	1.2099
4.1	6	6	5	1.0987	1.0988

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-4.914 \pm 3.577) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.8217 \pm 1.023 \cdot 10^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

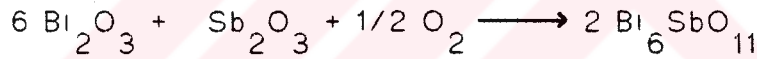
$$V = 1267.344 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$



seklinde olduğu ortaya çıkar. Reaksiyon ürününe ait toz deseni şekil 3.25' de (s. 72) ve toz deseninin değerlendirme sonuçları da tablo 3.25' de görülmektedir (s. 43) . Ölçüm sonuçları fazın kübik yüzey merkezli örgü tipine sahip olduğunu göstermektedir.

3.21. $\text{Bi}_6\text{SbO}_{11}$

6 Bi_2O_3 : 1 Sb_2O_3 stokiyometrisine uyan karışımın 750 °C' de 4-5 saat civarında ısıtılması sonucunda $\text{Bi}_6\text{SbO}_{11}$ fazı elde edildi.Reaksiyon sonucunda meydana gelen kütle artışı 0.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir.Buradan reaksiyon denkleminin



seklinde olacağı anlaşılır.Sekil 3.26. (s. 72) verilen bu faza ait toz deseninin değerlendirme sonuçları tablo 3.26'de belirtilmiştir (s. 44) .Sonuçlar bu fazın kübik yüzey merkezli sistemde kristallendiğini göstermektedir.

3.22. $\text{Bi}_9\text{Sb}_4\text{O}_{21}$

9 Bi_2O_3 : 4 Sb_2O_3 karışımının 650 °C' de 8 saat ısıtılması sonucunda $\text{Bi}_9\text{Sb}_4\text{O}_{21}$ fazı elde edildi. Reaksiyon bitiminde meydana gelen kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir.Buradan meydana gelen reaksiyon denklemi aşağıda görülmektedir :

Tablo 3.25. $\text{Bi}_8\text{SbO}_{14}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	1	1	1	3.2415	3.2354
45.5	2	0	0	2.8056	2.8019
59.2	2	2	0	1.9830	1.9812
36.9	3	1	1	1.6908	1.6896
6.9	2	2	2	1.6169	1.6177
5.1	4	0	0	1.3984	1.4010-
14.3	3	3	1	1.2852	1.2856
6.6	4	2	0	1.2535	1.2530
6.0	4	2	2	1.1445	1.1445

Ø için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (- 3.087 \mp 4.374). 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.6038 \mp 6.32 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 175.974 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

Tablo 3.26. $\text{Bi}_6\text{SbO}_{11}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

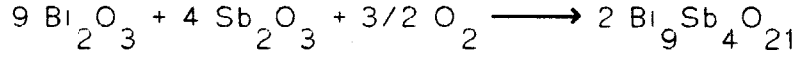
2θ	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	1	1	1	3.1343	3.1418
52.6	2	0	0	2.7203	2.7209
68.5	2	2	0	1.9229	1.9240
45.3	3	1	1	1.6417	1.6408
3.9	2	2	2	1.5720	1.5709
3.6	3	2	0	1.5135	1.5093
6.6	4	0	0	1.3579	1.3605
7.4	3	3	1	1.2495	1.2484
7.3	4	2	0	1.2123	1.2168
2.7	4	2	1	1.1892	1.1875
4.6	4	2	2	1.1117	1.1108

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (8.246 \mp 100.62) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.4418 \mp 1.332 \cdot 10^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

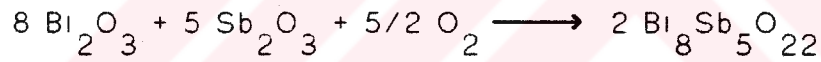
$$V = 161.150 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$



Oluşan ürünün toz deseni şekil 3.27 'de (s. 73) ve toz deseninin değerlendirme sonuçları da tablo 3.27'de (s. 46) görülmektedir.Tablodan ürünün kübik yüzey merkezli sistemde kristallenen bir faz olduğu anlaşılmaktadır.

3.23. $\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{O}_{22}$

8 Bi_2O_3 : 5 Sb_2O_3 oranındaki karışımın 650 °C' de 6-8 saat ısıtılması sonucunda $\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{O}_{22}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonucunda tespit edilen kütle artışının 2.5 mol-gram O_2 'e karşılık geldiği tesbit edildi.Meydana gelen reaksiyon denklemi aşağıda görülmektedir :



Yine kübik sistemde kristallendiği tespit edilen reaksiyon ürününün ölçülen toz deseni şekil 3.28 'de (s. 73) ve değerlendirilen toz deseni sonuçları da tablo 3.28 'de görülmektedir (s.47).

3.24 $\text{Bi}_8\text{Sb}_7\text{O}_{26}$

8 Bi_2O_3 : 7 Sb_2O_3 karışımının 650 °C' de 8 saat ısıtılması sonucunda bu faz elde edildi.Reaksiyon sonucu meydana gelen kütle artışı ise 3.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir.Buradan meydana gelen reaksiyonun denkleminin

Tablo 3.27. $\text{Bi}_9\text{Sb}_4\text{O}_{21}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	1	1	1	2.9797	2.9797
38.1	2	0	0	2.5801	2.5790
38.6	2	2	0	1.8254	1.8236
36.91	3	1	1	1.5561	1.5552
10.0	2	2	2	1.4860	1.4890
6.5	4	0	0	1.2901	1.2895
9.8	4	1	1	1.2158	1.2158
6.0	3	3	1	1.1833	1.1833
3.4	3	3	2	1.0998	1.0997

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (- 6.88 \mp 38.47) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 5.158 \mp 4.71 \cdot 10^{-3}$$

$$V = 137.233$$

Tablo 3.28. $\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{O}_{22}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

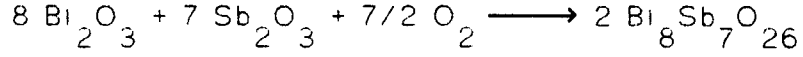
l/l_0	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.1113	3.1100
7.0	3	2	1	2.8804	2.8793
32.3	4	0	0	2.6940	2.6933
4.4	4	2	0	2.4078	2.4090
28.2	4	4	0	1.9049	1.9045
4.7	6	0	0	1.7958	1.7955
29.6	6	2	2	1.6236	1.6241
9.2	4	4	4	1.5548	1.5550
10.1	8	0	0	1.3469	1.3467
7.6	6	6	2	1.2356	1.2358
5.5	8	4	0	1.2044	1.2045
7.1	8	4	4	1.0996	1.0995

θ için sıfır noktası düzeltmesi : $\Delta \theta = (- 1.011 \mp 0.58) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.7733 \mp 1.63 \cdot 10^{-3} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$V = 1250.392 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

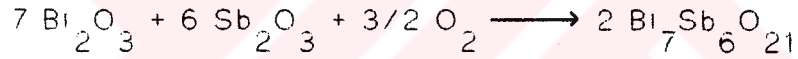


şeklinde olduğu sonucuna varılır.

Reaksiyon ürününün toz deseni şekil 3.29'da (s.74) ve toz deseninin değerlendirme sonuçları da tablo 3.29'da verilmiştir (s. 49). Tablo bu üründe kübik sistemde kristallendiğini gösteriyor.

3.25. $\text{Bi}_7\text{Sb}_6\text{O}_{21}$

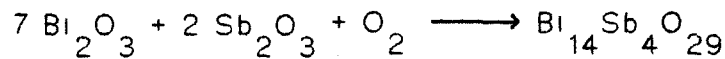
$7 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 6 \text{Sb}_2\text{O}_3$ oranındaki karışımın 650°C ' de 10 saat ısıtılması sonucunda bu faz elde edildi. Reaksiyondaki kütle artışı 1.5 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Buna göre cereyan eden reaksiyonun denklemi



şeklinde dir. Alınan toz deseni şekil 3.30'da (s. 74) görülmektedir. Toz deseni kübik olarak indislenmiş olup diğer değerlendirme sonuçları ile birlikte tablo 3.30 'da verilmiştir (s. 50).

3.26. $\text{Bi}_{14}\text{Sb}_4\text{O}_{29}$

$7 \text{Bi}_2\text{O}_3 : 2 \text{Sb}_2\text{O}_3$ stokiyometrisine uyan karışımın 750°C ' de 5 saat fırınlanması neticesinde $\text{Bi}_{14}\text{Sb}_4\text{O}_{29}$ fazı elde edildi. Reaksiyon sonucu kütle artışı 1 mol-gram O_2 'e karşılık gelmektedir. Buradan reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir:



Oluşan fazın çizgi diyagramı şekil 3.31.'de (s. 75) görülmektedir. Tablo 3.31.'de ise ölçümlerden elde edilen değerler görülmektedir (s. 51).

Tablo 3.29. $\text{Bi}_8\text{Sb}_7\text{O}_{26}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [$^{\circ}\text{A}$]	d (hes) [$^{\circ}\text{A}$]
100.0	2	2	2	3.0905	3.0931
6.2	3	2	1	2.8613	2.8636
38.8	4	0	0	2.6772	2.6787
8.7	4	2	0	2.3930	2.3959
29.6	4	4	0	1.8926	1.8941
8.4	6	0	0	1.7843	1.7858
38.1	5	3	3	1.6325	1.6340
10.3	4	4	4	1.5453	1.5453
7.4	8	0	0	1.3468	1.3393
12.4	8	3	1	1.2445	1.2456
12.7	7	5	2	1.2122	1.2132
12.8	8	4	4	1.0928	1.0936

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (-4.6 \pm 794.9) \cdot 10^{-4}$

Birim hücre parametreleri:

$$a = 10.7147 \pm 7.949 \cdot 10^{-2} \text{ } ^{\circ}\text{A}$$

$$v = 1230.129 \text{ } ^{\circ}\text{A}^3$$

Tablo 3.30. $\text{Bi}_7\text{Sb}_6\text{O}_{21}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [\AA]	d (hes) [\AA]
100.0	2	2	2	3.1079	3.1087
15.4	3	2	1	2.8753	2.8781
34.4	4	0	0	2.6866	2.6922
7.8	4	2	0	2.4046	2.4080
26.4	4	4	0	1.9067	1.9037
9.2	6	0	0	1.7941	1.7948
27.8	6	2	2	1.6262	1.6235
3.7	4	4	4	1.5534	1.5543
3.4	8	0	0	1.3455	1.3461
5.6	6	6	2	1.2347	1.2353
6.7	8	4	0	1.2052	1.2040
7.2	8	4	4	1.0987	1.0991

θ için sıfır noktası düzeltmesi: $\Delta\theta = (- 5.18 \mp 30.46) \cdot 10^{-3}$

Birim hücre sabitleri:

$$a = 10.7687 \mp 8.46 \cdot 10^{-3} \text{\AA}$$

$$V = 1248.810 \text{\AA}^3$$

Tablo 3.31. $\text{Bi}_{14}\text{Sb}_4\text{O}_{29}$ fazının x-ışınları toz deseni verileri ve birim hücre parametreleri

2θ	h	k	l	d (düz) [\AA]	d (hes) [\AA]
100.0	1	1	1	3.1024	3.0987
33.7	2	0	0	2.6858	2.6835
44.7	2	2	0	1.8979	1.8975
44.3	3	1	1	1.6182	1.6182
22.5	2	2	2	1.5492	1.5493
6.4	3	3	1	1.2308	1.2313
7.8	4	2	0	1.1996	1.2001
8.5	4	2	2	1.0961	1.0955

Ø için sıfır noktası düzeltmesi : $\Delta\theta = (-3.455 \mp 2.379) \cdot 10^{-2}$

Birim hücre sabitleri:

$$a = 5.3670 \mp 3.07 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$$

$$V = 154.599 \text{ \AA}^3$$

4. Sonucların Değerlendirilmesi ve Tartışılması

Bu çalışmanın giriş kısmında belirtildiği gibi $Sb_2O_3 - Bi_2O_3$ sisteminde öncelikle varlığı bilinen fazlar yeniden elde edilmeye çalışılmıştır. çünkü sistem içinde daha önceden bilinen fazların varlığı oldukça sınırlı gözükmemektedir. Bu sistem içinde bilinen ve üzerinde en çok çalışılan faz $BiSbO_4$ fazıdır. Bunun nedeni de bu fazın plastik sanayinde oksidasyon madde ve katalizör olarak kullanım alanı bulmasından kaynaklanmaktadır. Bunun yanında yine daha önceden varlığı bilinen ve pil sanayinde katı pillerin üretiminde kullanılan fazlardan biri de Bi_3SbO_7 fazıdır. Bu fazların her ikisi de bu çalışmada tekrar elde edildi ve laboratuvarımızda ölçtüğümüz toz deseni verilerinin, literatürde bunlara ait toz deseni verileri olmadığından karşılaştırması yapılamadı. Bunun yanında varlığı daha önceden bilinen bazı fazların ($BiSbO_4 \cdot 0.5 H_2O$, $BiSb_3O_7$, $BiSb_2O_3$, $BiSbO_3$, $BiSb_3O_8$, $BiSbO_4 \cdot 0.5 H_2O$) sentezleri yaptığımız çalışmada mümkün olmamıştır.

Bu fazların elde edilemeyen nedenleri belki de yeterli zaman ve sıcaklık taramasına imkan bulunamayışıdır. Ayrıca bu fazlardan bahsedilen yayınlarda bunların elde edilme koşulları hakkında yeterli kadar açık bilgi de bulunmamaktadır. Böylece çalışmada daha önceden varlığı bilinen fazların yeniden elde edilmesi ile ilgili amacı kısmen gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma ile amaçlanan bir konu da sistem içinde var olabilecek muhtemel yeni fazların varlıklarının araştırılmasıydı. Bu amaçla mol oranları 1:9 ile 9:1 arasında değişen toplam 51 farklı karışım hazırlanarak, bu karışımlar $500 - 1200^\circ C$ arasında yaklaşık 4 - 10 saat aralıklarında katı hal reaksiyonlarına tabi tutuldular. Neticede varlığı daha önceden bilinen fazların yanında 23 yeni fazın sentezlenmesi bu çalışma ile gerçekleştirilmiştir. Önceden bilinen ve bu çalışma ile varlığı ortaya konulan fazlar

ve bunların bazı kristalografik özellikleri tablo 4.1'de toplu olarak verilmiştir. Buna göre çalışmada amaçlanan yeni maddelerin sentezi de bizmuttrioksitin mol kesrinin 0.5 ile 0.9 olduğu aralıkta detaylı olarak araştırılmış ve tabloda belirtilen yeni fazlar elde edilerek gerçekleştirilmiştir.

Ancak bizmuttrioksitin mol kesrinin 0 ile 0.5 aralığında kalan kısmında yapılan araştırmalar 0.5 ile 0.9 aralığında olduğu gibi olumlu sonuçlanmamıştır. Nitekim bileşimi bu aralığa düşen hiç bir faz şu ana kadar elde edilememiştir. Bundan sonraki çalışmalarımızın bu bölge üzerinde yoğunlaştırılması planlanmıştır.

Çalışmanın başında da belirtildiği gibi katıhal reaksiyonları açık atmosferde gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni ise koruyucu gaz atmosferinde çalışma koşullarının çalışmanın yapıldığı sırada daha henüz sağlanamamış olmasıdır. Yine daha önce belirtildiği gibi sistemin bileşenlerinden biri olan antimontrioksit oksitlenmektedir. Bu durum katıhal reaksiyonlarındaki kütle artışı ile de kendini belli etmektedir. Verilen reaksiyon denklemleri antimonun kısmi olarak oksitlendiğini de gösteriyor.

Bu çalışma ile eksik kalan bir konu da bu reaksiyonların koruyucu gaz atmosferinde yürütülmesi gereken kısmıdır ki, bu da bundan sonraki çalışmalarda üzerinde öncelikle durulacak hususlardan biri olacaktır.

Tablo 4.1'de belirtilen fazların dikkati çeken bir özelliği bütün fazların kübik sistemde kristallenmesidir. Bizmuttrioksitin mol kesri bütün bu fazlarda 0.5 veya daha büyüktür; yani bütün fazlar bizmutça daha zengindir. Tabloda dikkati çeken bir husus da mol kesrinin 0.5 ile 0.666 olduğu aralıkta fazlar mutlaka kübik basit hücreye sahiptirler; çünkü bu aralıkta kalan fazlara ait toz desenlerindeki yansımaların Miller İndisler tek ve çift sayıların bir karışımı halindedirler.

Mol kesri 0.715 ile 0.900 aralığında bir bileşime sahip olarak hazırlanan diğer fazlar ise yine kübik sistemde ancak kübik yüzey merkezli bir hücreye sahiptirler; çünkü bu aralıktaki fazların toz desenlerindeki yansımaların Miller İndisleri ya hep tek ya da hep çift sayılardan meydana gelmektedirler ,yani ya

$$h + k + l = 2n$$

veya

$$h + k + l = 2n + 1$$

koşulunu sağlamaktadırlar.

Sistem içerisinde karşılaşılan bütün fazların birim hücre hacimleri ve birim hücre sabitleri bizmuttrioksitin mol kesrine karşı grafiği şekil 4.1'de görülmektedir. Yukarıda belirtilen hususlar şekilde de çok bariz olarak dikkati çekmektedir.

Dikkati çeken noktalardan biri de kübik primitif hücreye sahip fazların bölgesinden (bu bölgede bizmuttrioksitin mol kesri 0.5 ile 0.666'dır) yüzey merkezli hücreye sahip fazların bulunduğu (bu bölgede bizmuttrioksitin mol kesri 0.714 ile 0.900 arasındadır) bölgeye geçişde gözlenen anormalliktir; çünkü geçiş bölgesinde yer alan iki faz, yani $Bi_7Sb_3O_{13}$ fazı ile $Bi_9Sb_4O_{21}$ fazı sanki yanlış yerde bulunuyorlar. Bu ters durum da henüz anlaşılmamıştır ve açıklanması gereken bir durumdur.

Yukarıda değinilen ve bu çalışmanın kapsamını aşan ve incelenemeyen noktalar bir tarafa bırakılırsa, sistem içinde önceden bilinen fazların kısmi olarak yeniden sentezlenmesi ile ve bu çalışma ile de sisteme yeni kazandırılan 23 adet yeni fazın elde edilmesi ile bu çalışma amacına ulaşmış bulunmaktadır.

Bu çalışma ile incelenemeyen koruyucu gaz atmosferindeki katıhal reaksiyonları, mol kesrinin 0.0 ile 0.5 aralığında oluşabilecek muhtemel fazların incelenmesi, bütün fazları termal analiz sistemi ile incelenmesi ve sistemin faz diyagramının çıkarılması bundan sonraki çalışmalarımızın konusunu teşkil edecektir.

Tablo 4.1. Oluşan Fazlar ve Bu Fazlarla İlgili Bazı Bilgiler

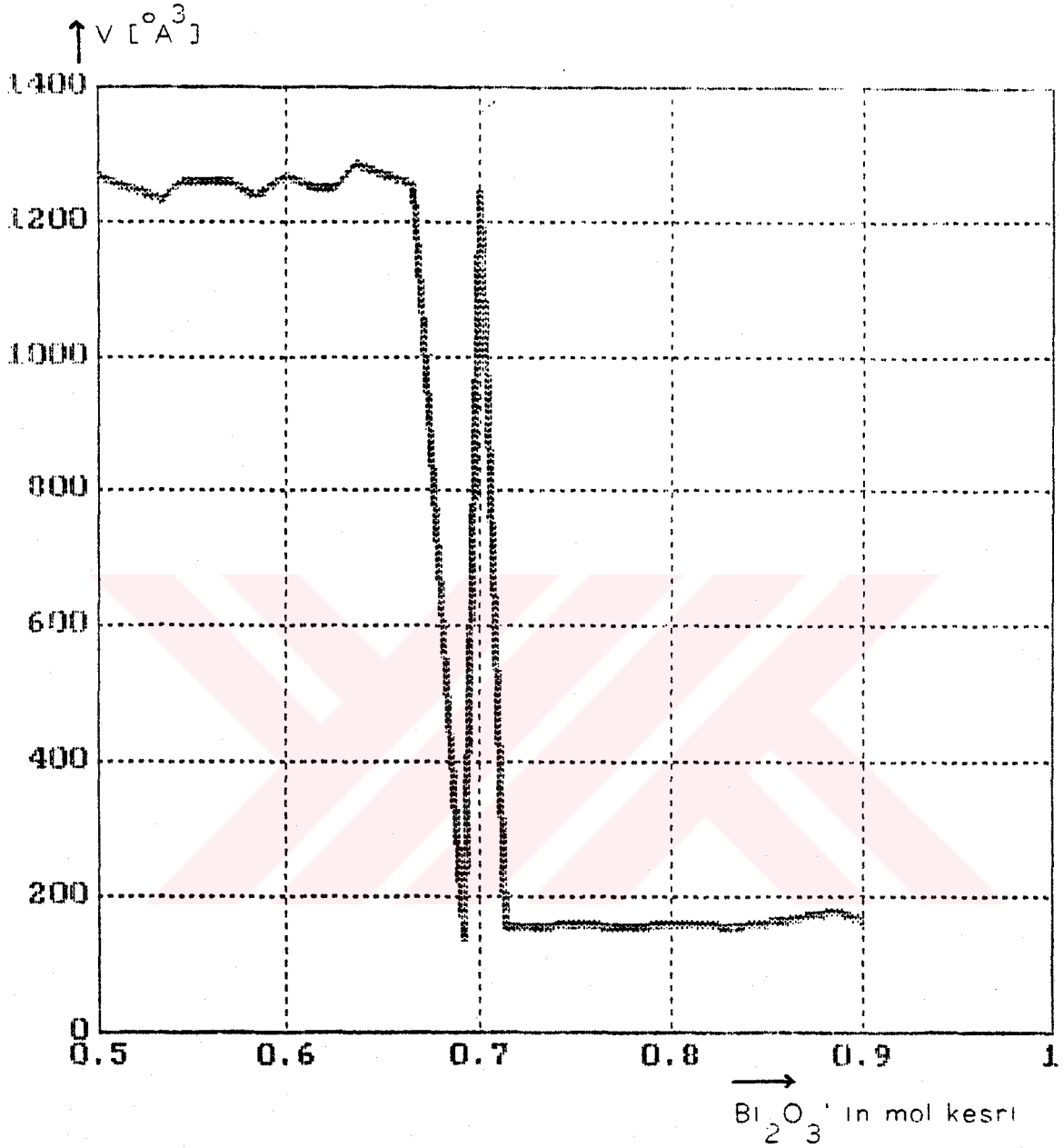
Numara	Oluşan Faz	Birim Hücre Parametreleri	
		Hücre Hacmi $V [\text{Å}^3]$	Hücre Sabiti $a [\text{Å}]$
1	BiSbO_4^*	1269.42	10.83 ∓ 4.10^{-5}
2	$\text{Bi}_8\text{Sb}_7\text{O}_{26}$	1230.129	$10.71 \mp 8.0 \cdot 10^{-2}$
3	$\text{Bi}_7\text{Sb}_6\text{O}_{21}$	1248.81	$10.77 \mp 8.46 \cdot 10^{-3}$
4	$\text{Bi}_6\text{Sb}_5\text{O}_{14}$	1260.79	$10.80 \mp 5.48 \cdot 10^{-3}$
5	$\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_{16}$	1260.86	$10.80 \mp 3 \cdot 10^{-5}$
6	$\text{Bi}_4\text{Sb}_3\text{O}_{12}$	1257.79	$10.79 \mp 6 \cdot 10^{-4}$
7	$\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{O}_{22}$	1237.91	$10.74 \mp 1.1 \cdot 10^{-3}$
8	$\text{Bi}_{12}\text{Sb}_8\text{O}_{35}$	1267.34	$10.82 \mp 1.02 \cdot 10^{-2}$
9	$\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{O}_{22}$	1249.39	$10.77 \mp 1.63 \cdot 10^{-3}$
10	$\text{Bi}_5\text{Sb}_3\text{O}_{14}$	1249.54	$10.77 \mp 2 \cdot 10^{-5}$
11	$\text{Bi}_7\text{Sb}_4\text{O}_{20}$	1285.794	$10.8740 \mp 4.527 \cdot 10^{-2}$
12	Bi_2SbO_5	1256.16	$10.79 \mp 5.03 \cdot 10^{-3}$
13	$\text{Bi}_9\text{Sb}_4\text{O}_{21}$	137.23	$5.16 \mp 4.71 \cdot 10^{-3}$

* : Bu faz literatürde mevcuttur.

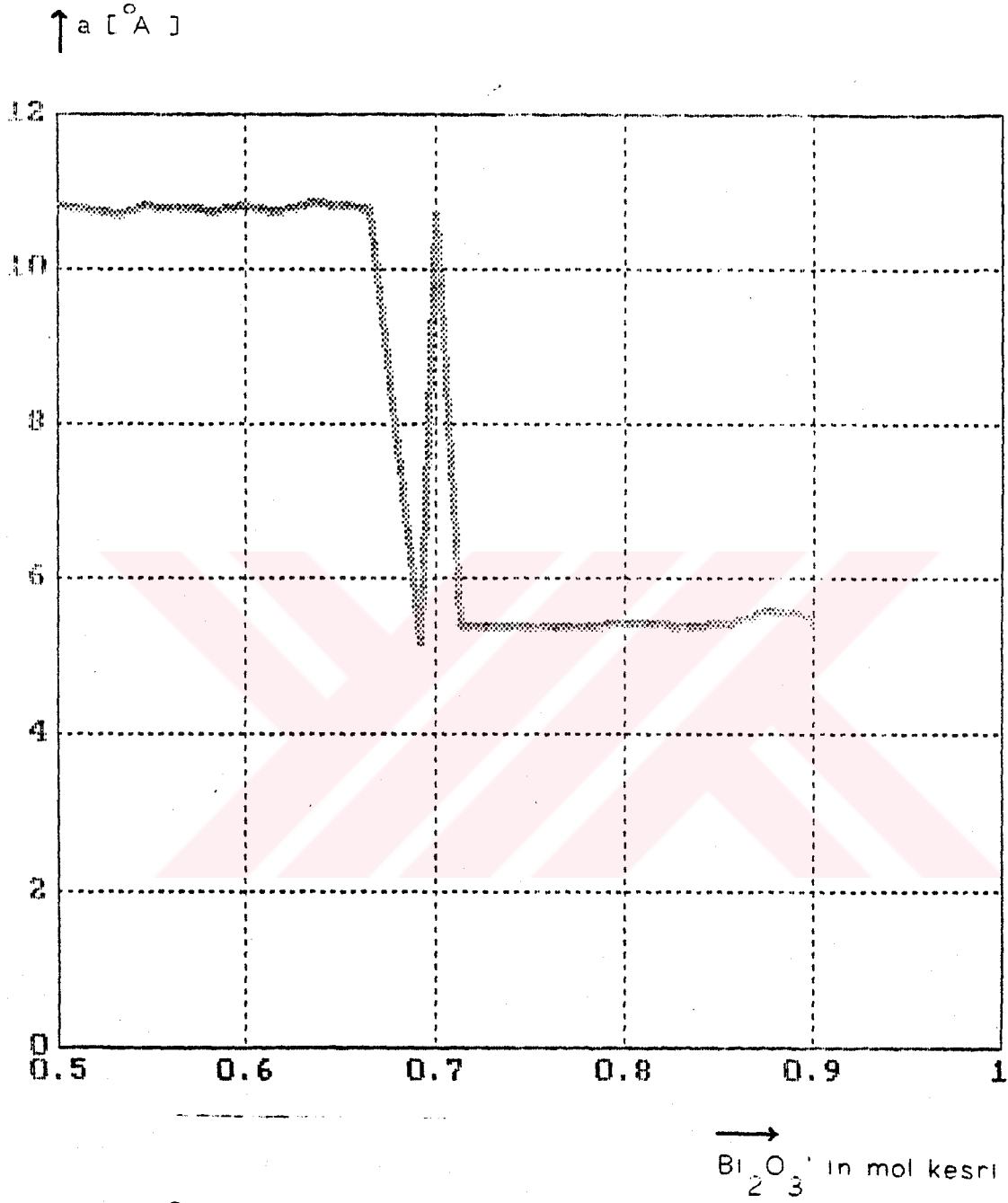
Tablo 4.1.' in devamı

14	$\text{Bi}_7\text{Sb}_3\text{O}_{13}$	1242.38	$10.75 \mp 1.36 \cdot 10^{-3}$
15	$\text{Bi}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$	155.11	5.37 ∓ 0.00
16	$\text{Bi}_{16}\text{Sb}_6\text{O}_{37}$	155.421	$5.38 \mp 1.01 \cdot 10^{-2}$
17	$\text{Bi}_3\text{SbO}_7^*$	156.20	$5.39 \mp 2.90 \cdot 10^{-4}$
18	$\text{Bi}_{14}\text{Sb}_4\text{O}_{29}$	154.599	$5.37 \mp 3.07 \cdot 10^{-3}$
19	Bi_4SbO_8	157.97	$5.41 \mp 4.0 \cdot 10^{-4}$
20	$\text{Bi}_9\text{Sb}_2\text{O}_{18}$	158.472	$5.41 \mp 8.85 \cdot 10^{-3}$
21	$\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$	155.74	$5.38 \mp 5.30 \cdot 10^{-4}$
22	$\text{Bi}_6\text{SbO}_{11}$	161.15	$5.44 \mp 1.33 \cdot 10^{-2}$
23	$\text{Bi}_{28}\text{Sb}_4\text{O}_{51}$	173.026	$5.57 \mp 2.43 \cdot 10^{-2}$
24	$\text{Bi}_8\text{SbO}_{14}$	175.97	$5.60 \mp 6.32 \cdot 10^{-3}$
25	$\text{Bi}_{18}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$	163.902	$5.47 \mp 9.44 \cdot 10^{-3}$

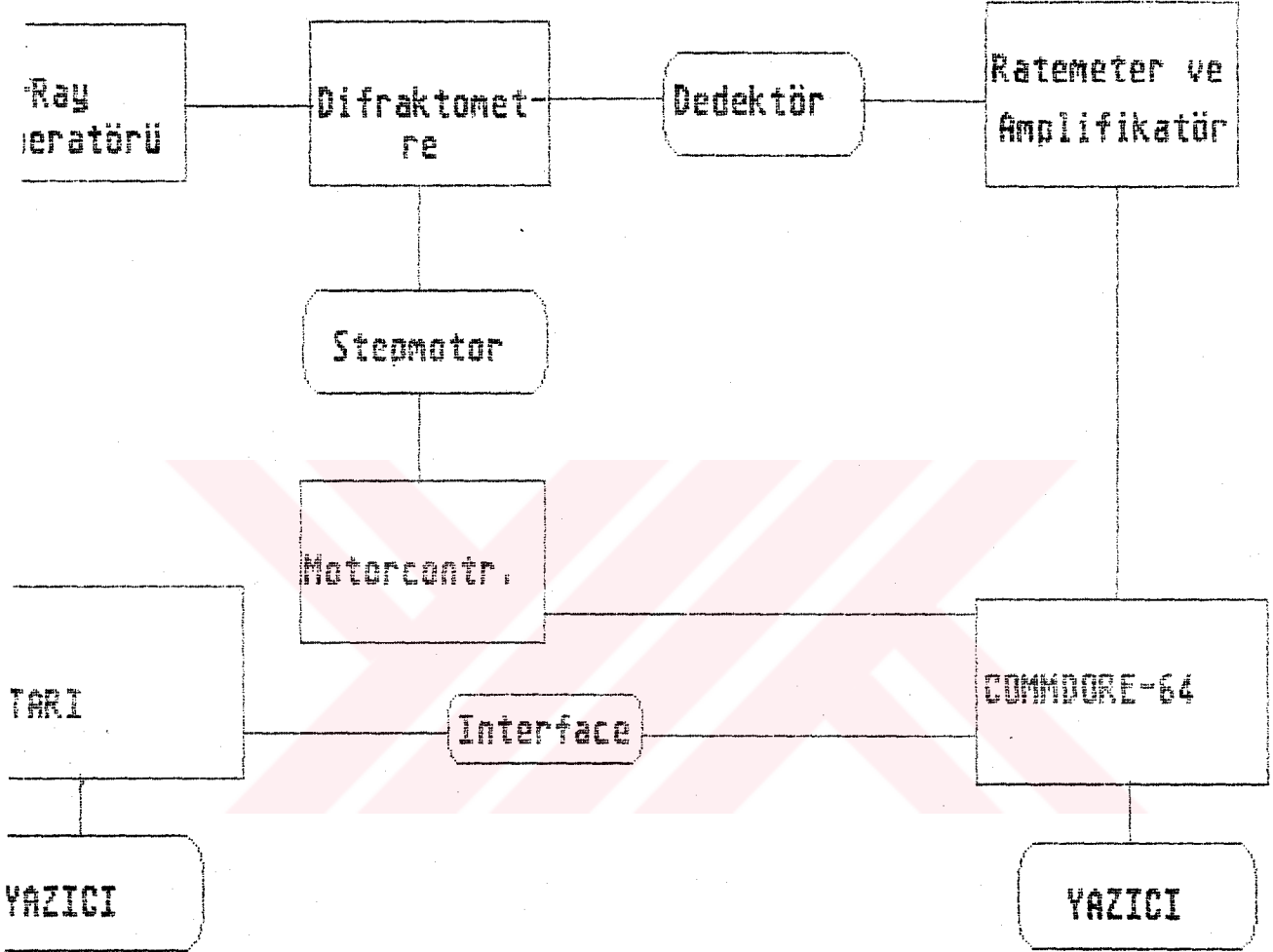
* : Bu faz literatürde mevcuttur.



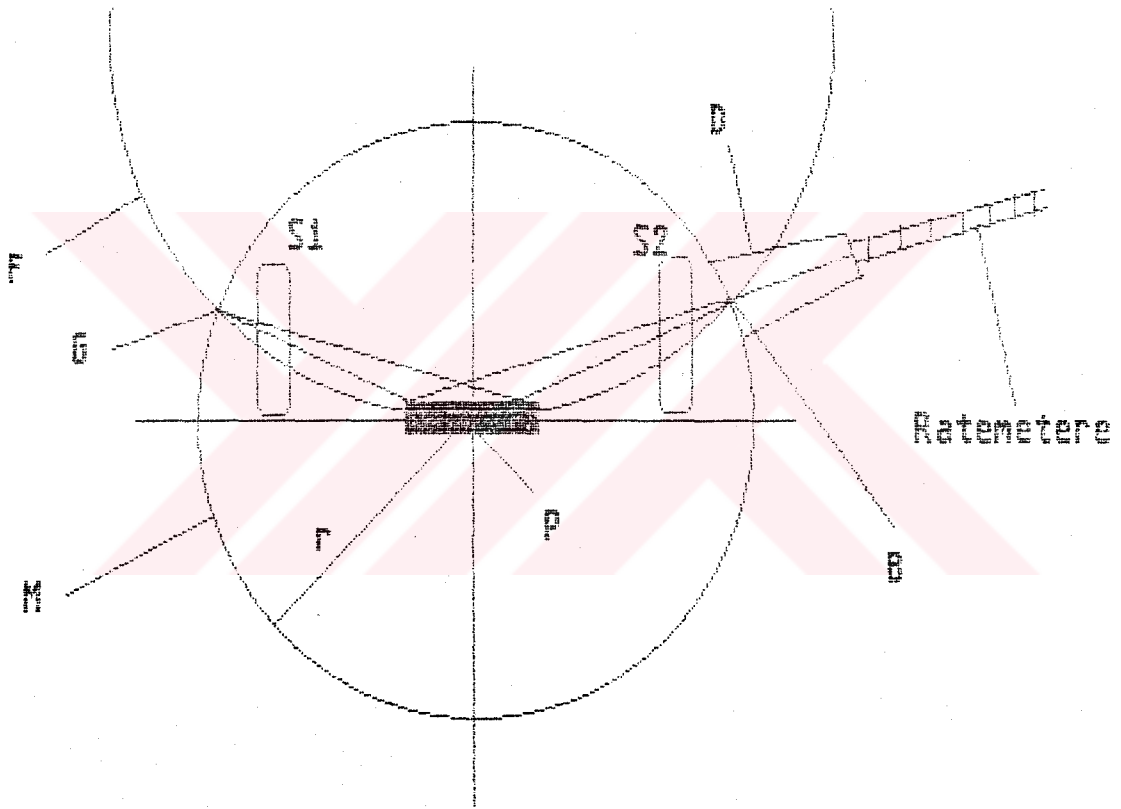
Sekil 4.1. Olusan fazların birim hücre hacimleri ile Bi_2O_3 ' in mol kesri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



Sekil 4.1. Oluşan fazların birim hücre sabitleri ile Bi₂O₃' in mol kesri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik



Şekil.2.1.X-Ray Toz Difraktometresinin Kapalı Devre Şeması



Şekil.2.2.Difraktometrenin Şematik Görünümü

S1,S2: Siltler

D : Dedektör

F : Fokuslama ya da odaklama çemberi
(Bragg-Brentano Ekseni)

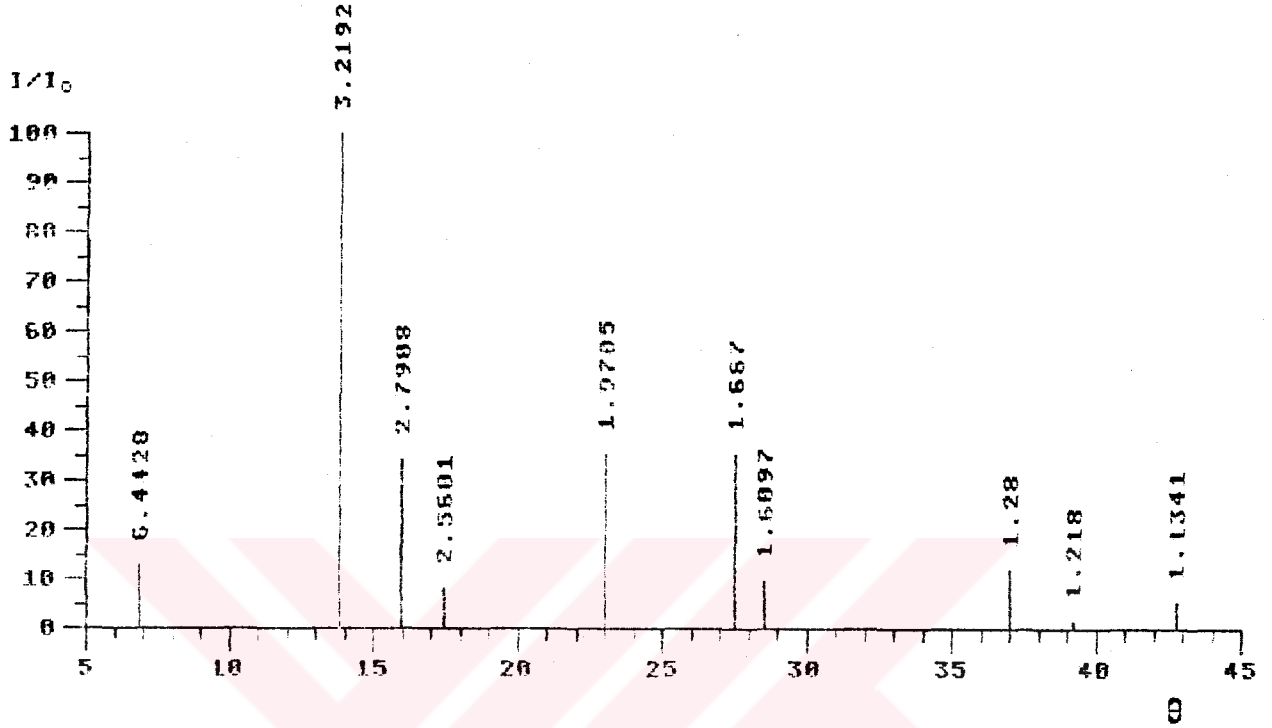
r : Difraktometre eksenin yarıçapı

P : Preperat (Toz Numune)

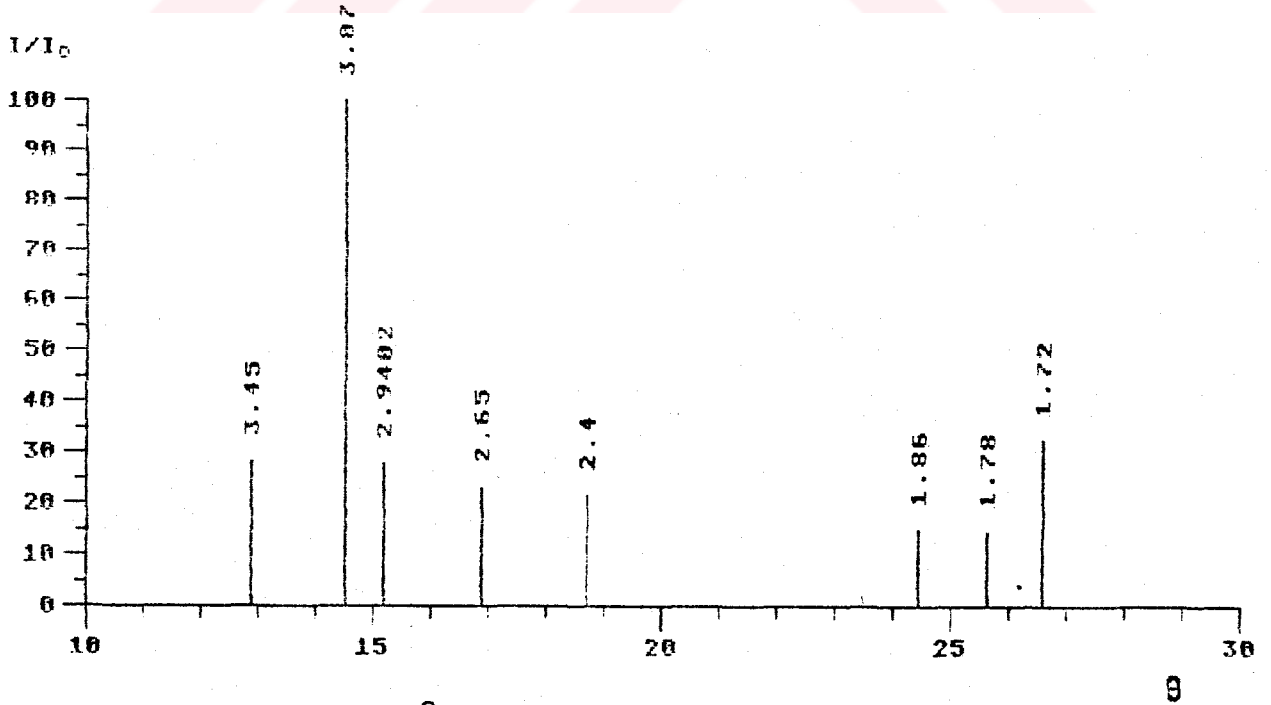
M : Difraktometre ekseni

G : Monokromatize ışınların difraktometreye giriş noktası

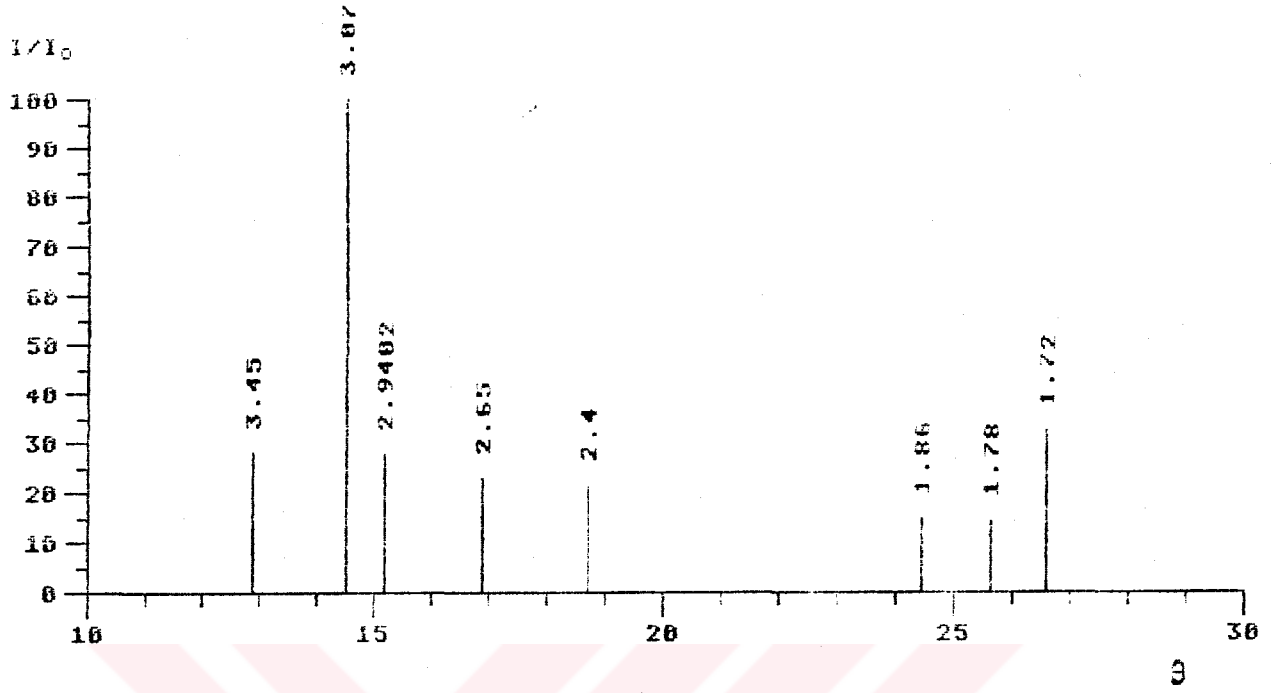
B : Çıkış noktası



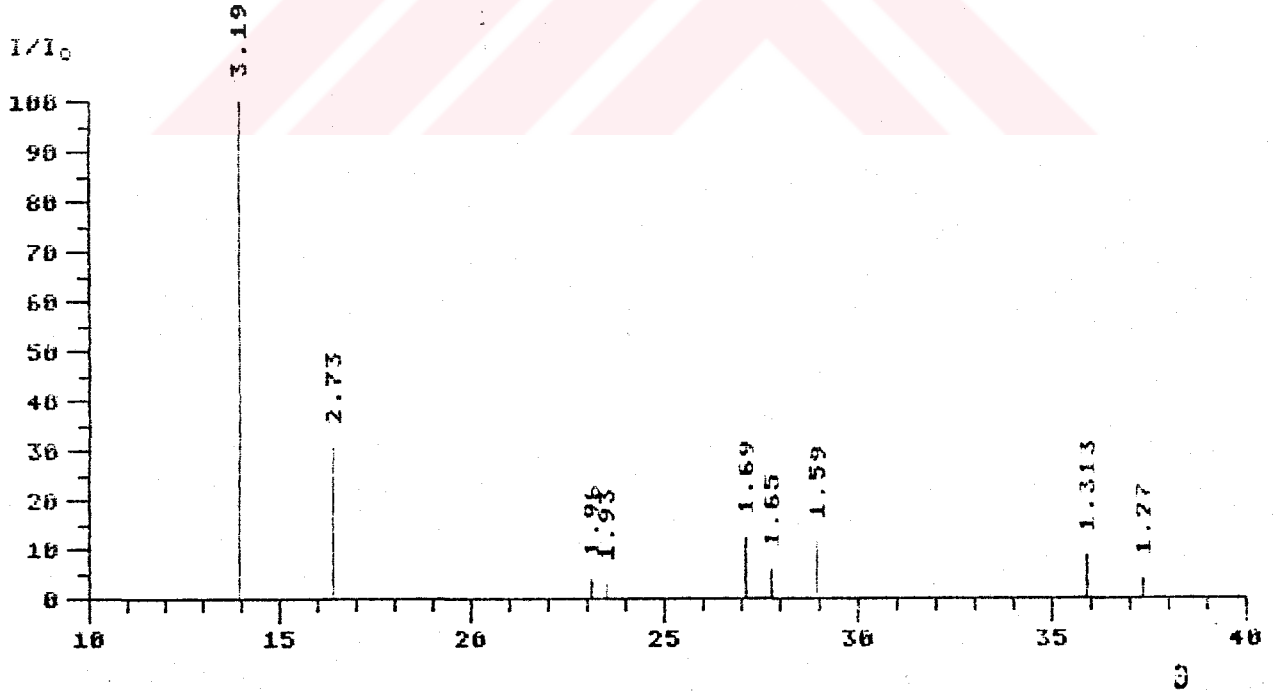
Sekil 3.1. Saf Sb_2O_3 ' in x-ışınları çizgi diyagramı



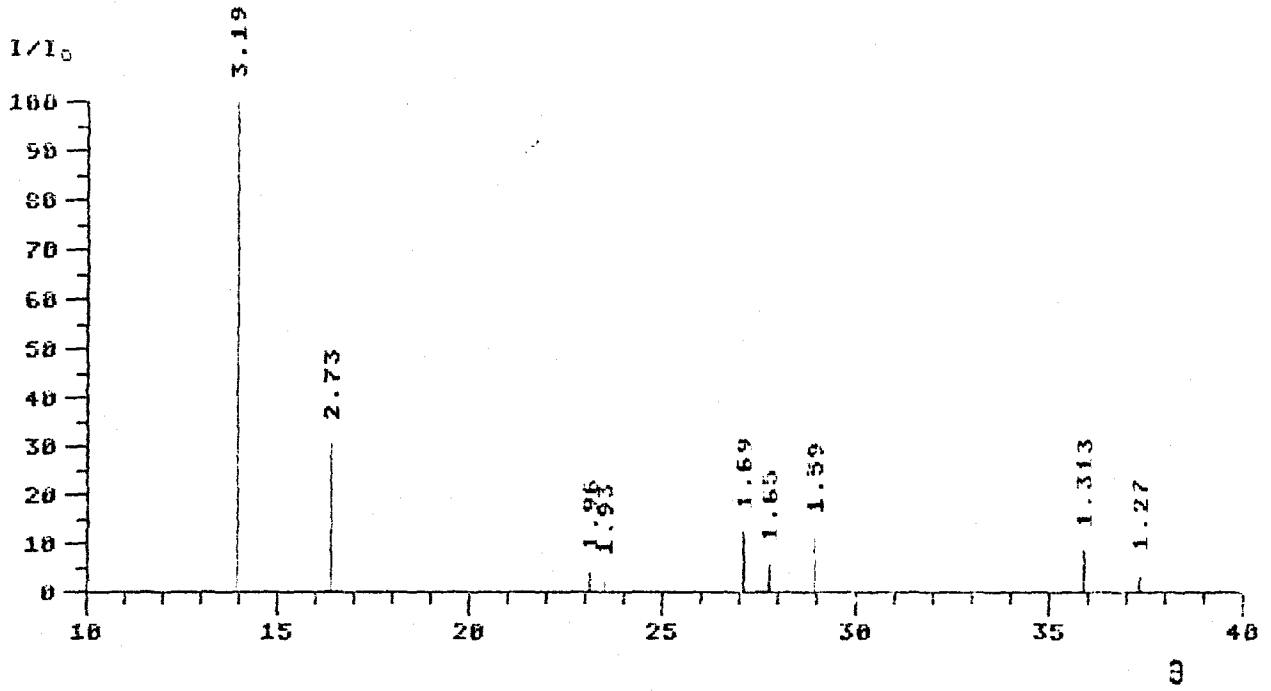
Sekil 3.2. $650^{\circ}C$ ' de fırınlanmış Sb_2O_3 ' in x-ışınları çizgi diyagramı



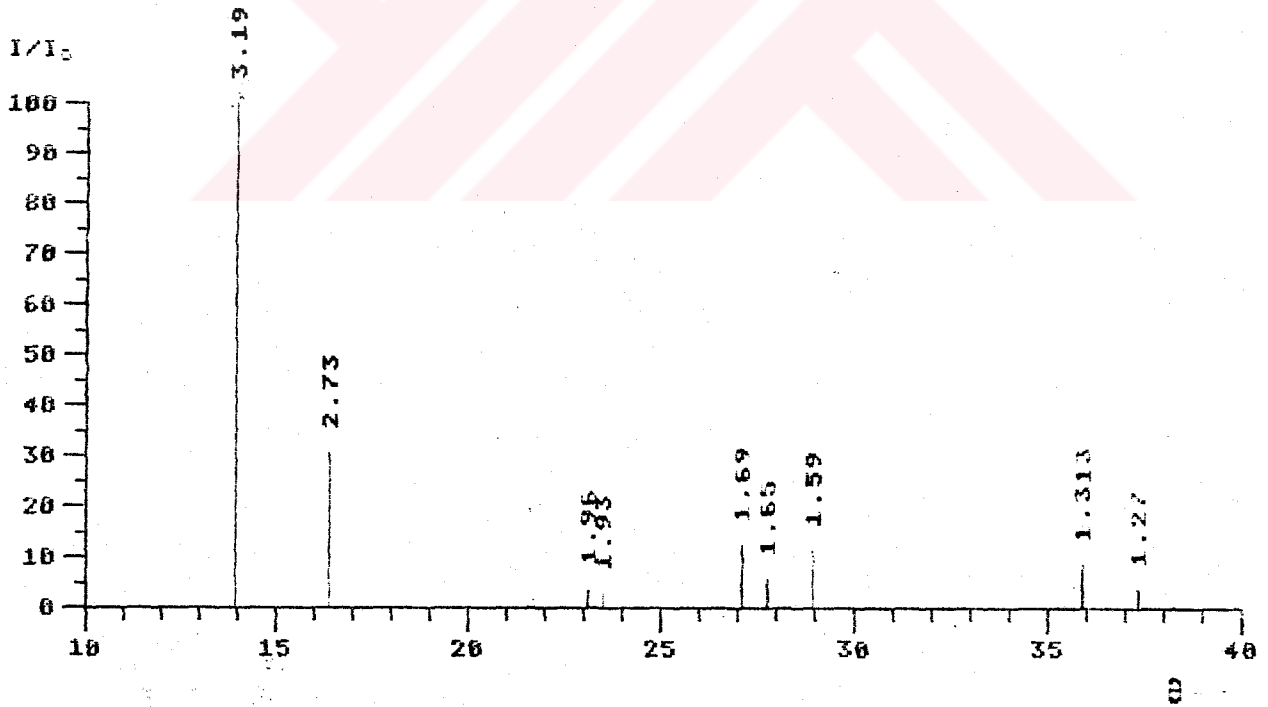
Sekil 3.3. 750 °C' de fırınlanmış Sb_2O_3 'in x-ışınları çizgi diyagramı



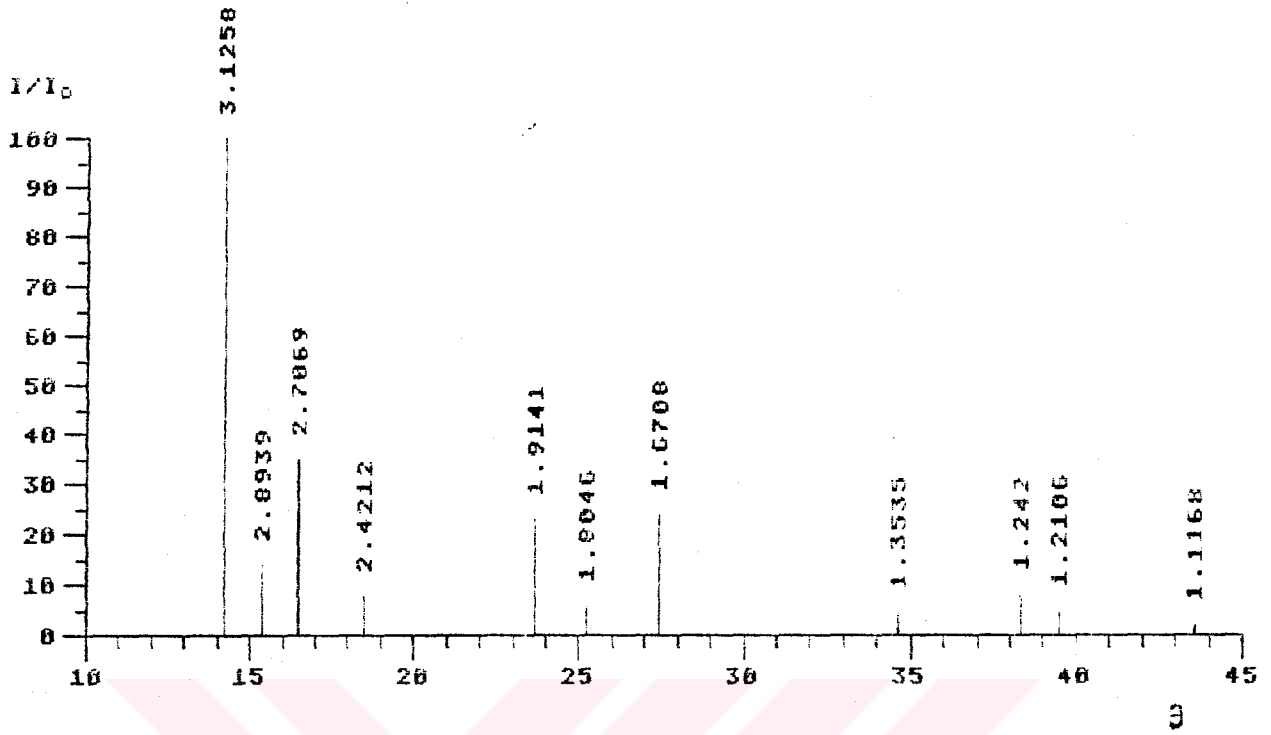
Sekil 3.4. Saf Bi_2O_3 'in x-ışınları çizgi diyagramı



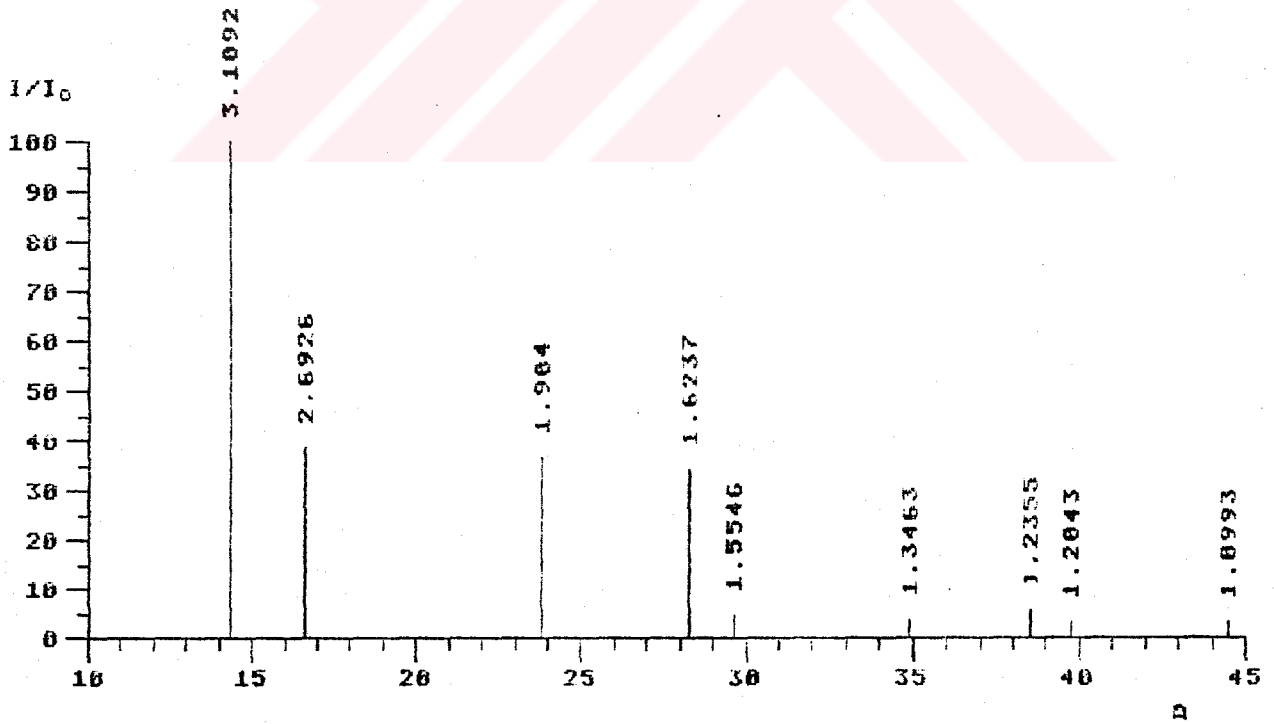
Sekil 3.5. 650 °C' de fırınlanmış Bi_2O_3 ' in x-ışınları çizgi diyagramı



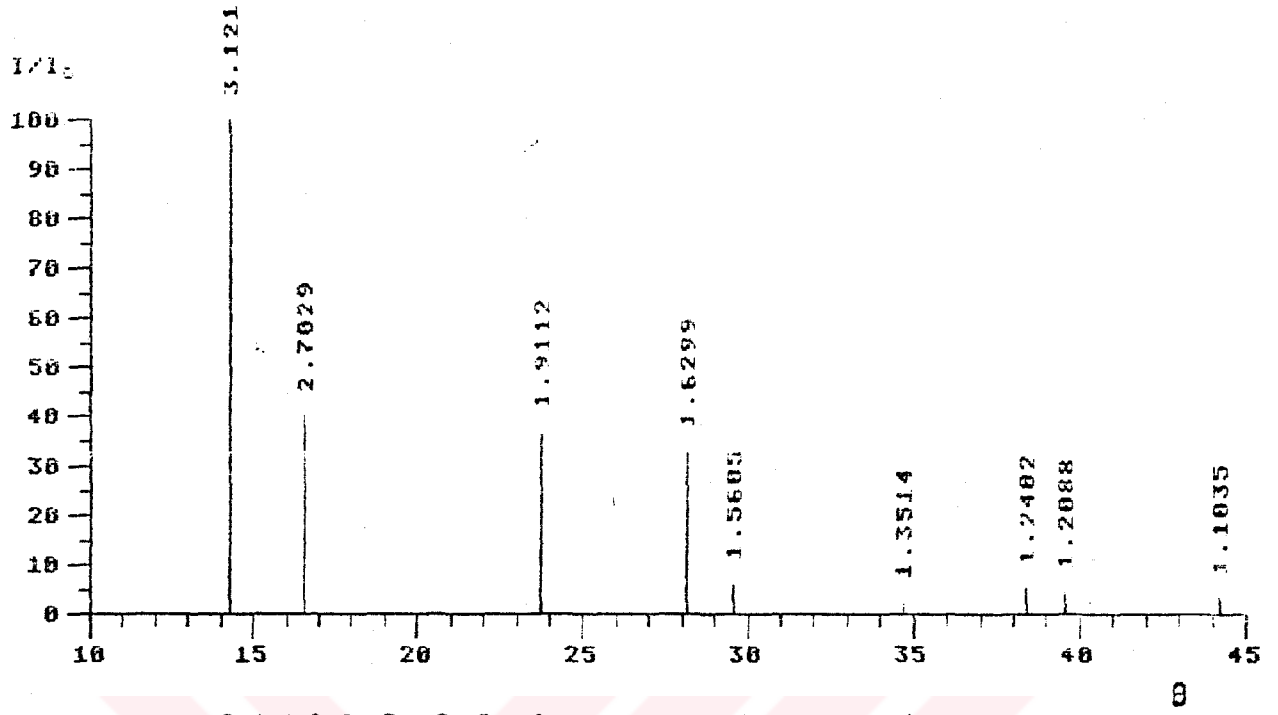
Sekil 3.6. 750 °C' de fırınlanmış Bi_2O_3 ' in x-ışınları çizgi diyagramı



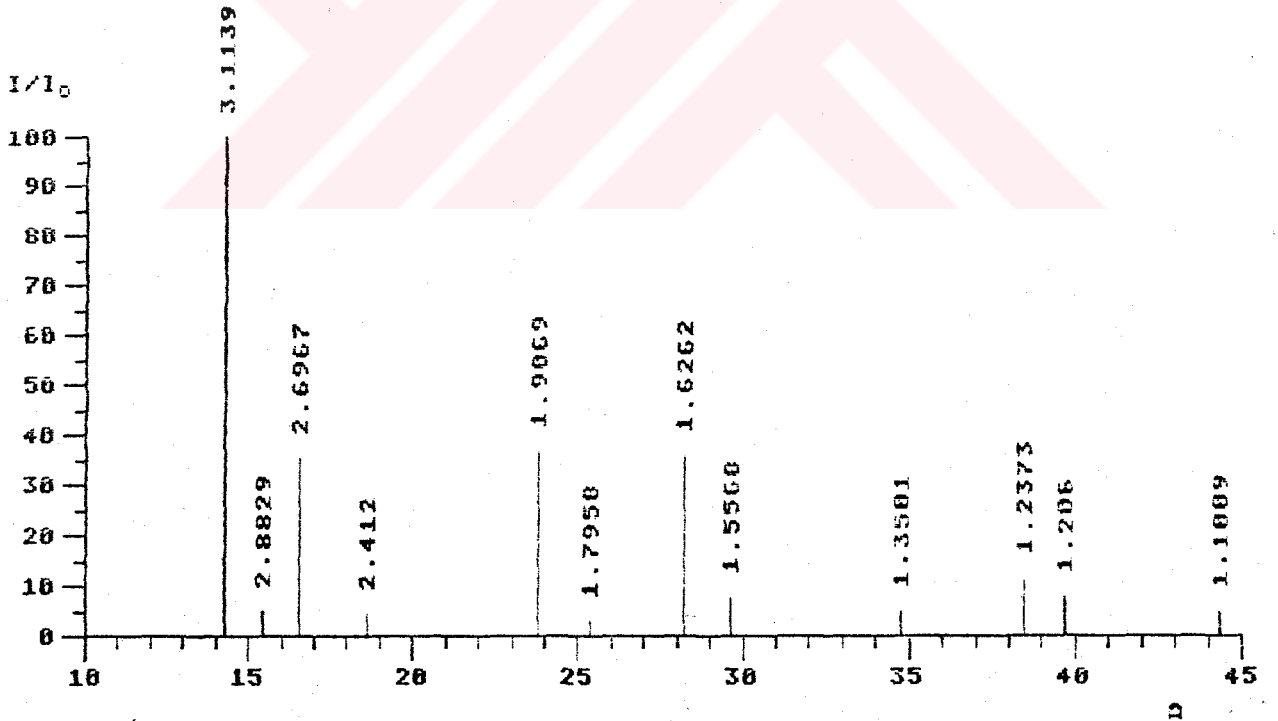
Sekil 3.7. BiSbO_4 fazının x-ışınları çizgi diyagramı



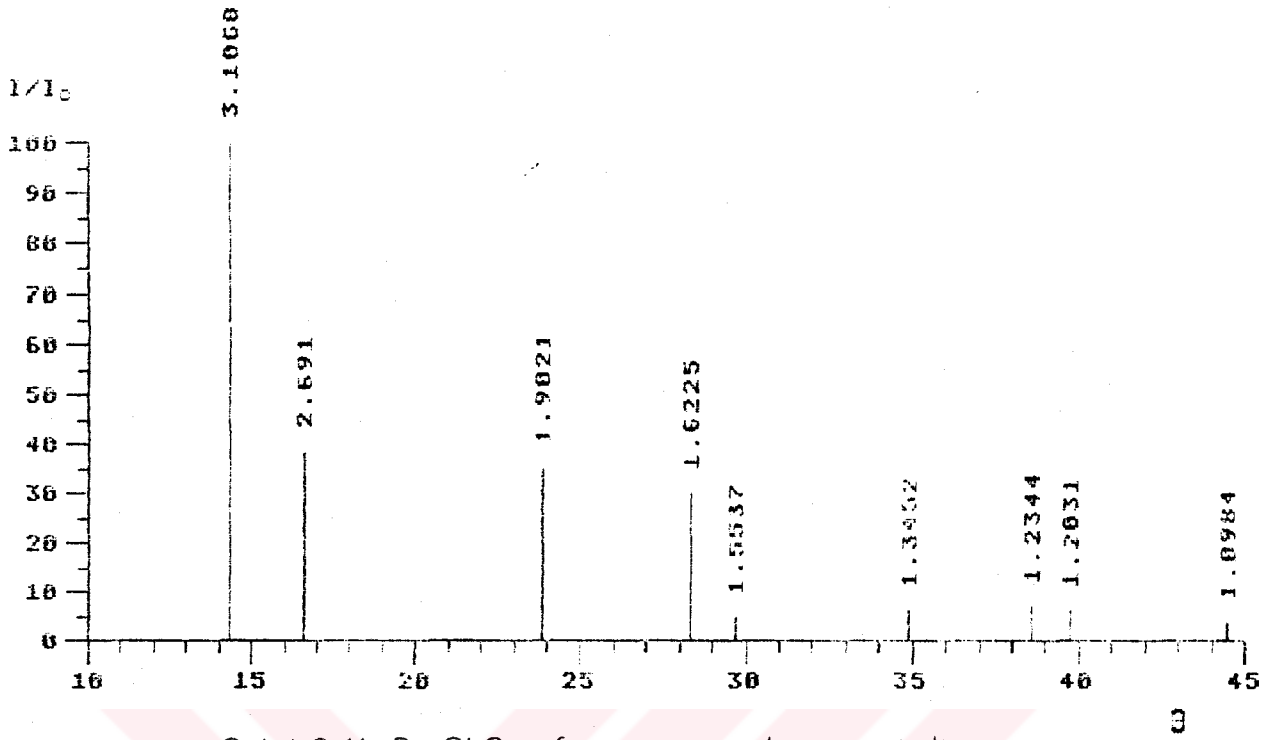
Sekil 3.8. Bi_3SbO_7 fazının x-ışınları çizgi diyagramı



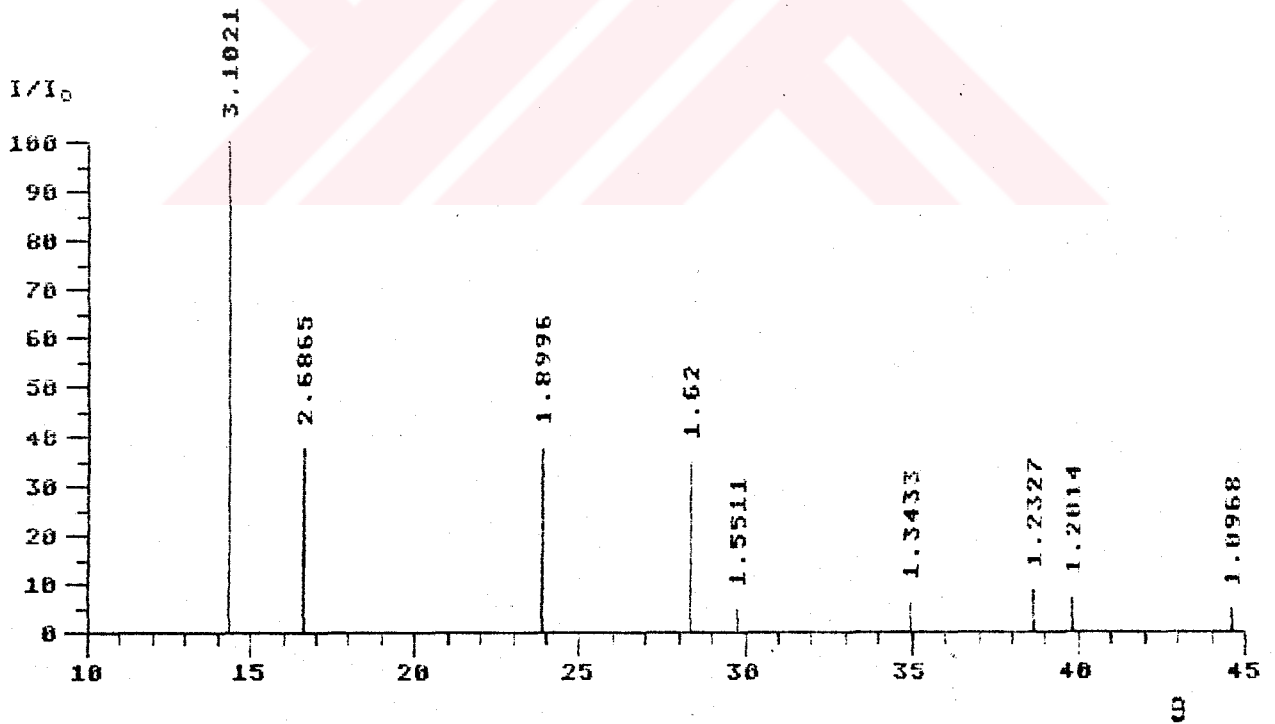
Sekil 3.9. Bi_4SbO_8 fazının x-ışınları çizgi diyagramı



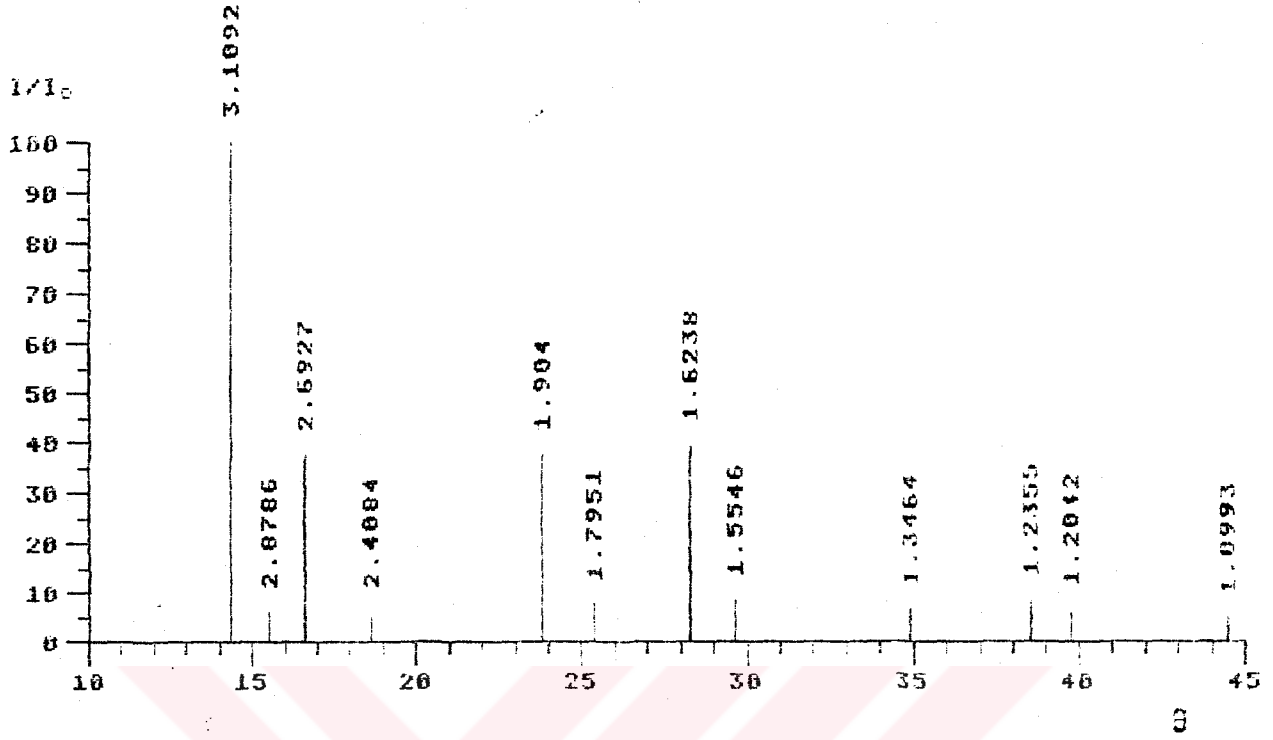
Sekil 3.10. Bi_2SbO_5 fazının x-ışınları çizgi diyagramı



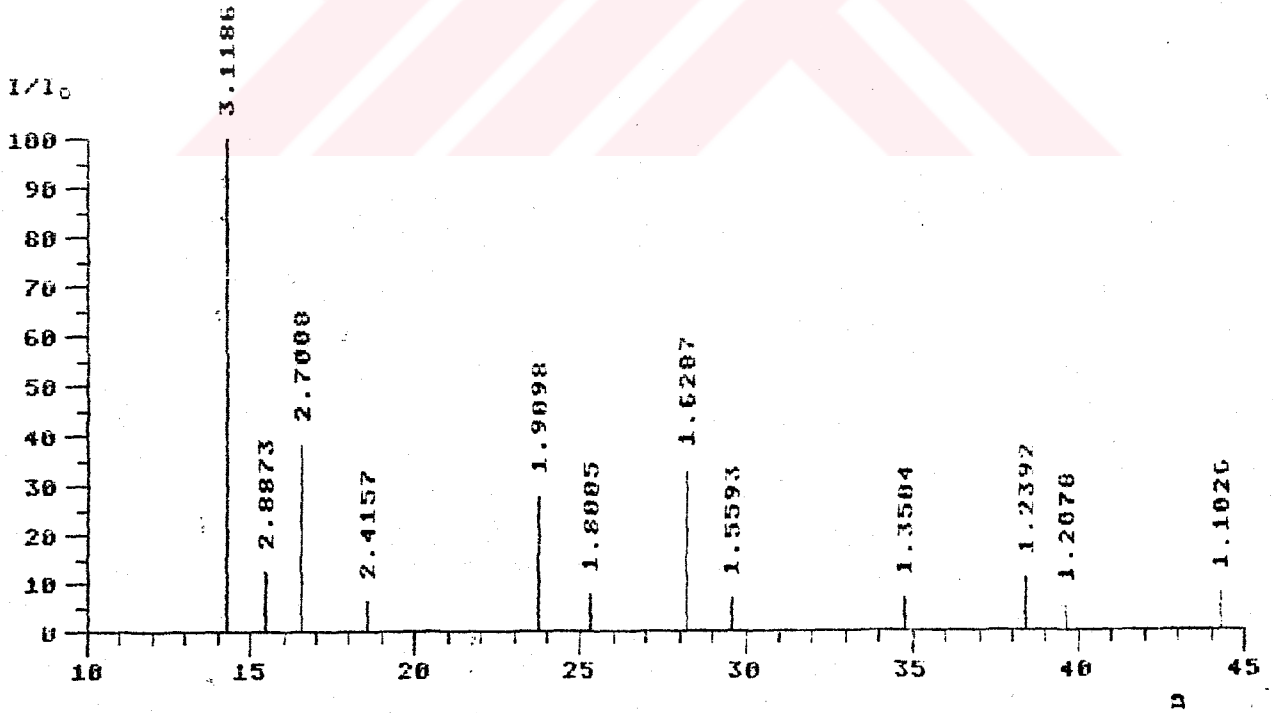
Sekil 3.11. $\text{Bi}_5\text{SbO}_{10}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



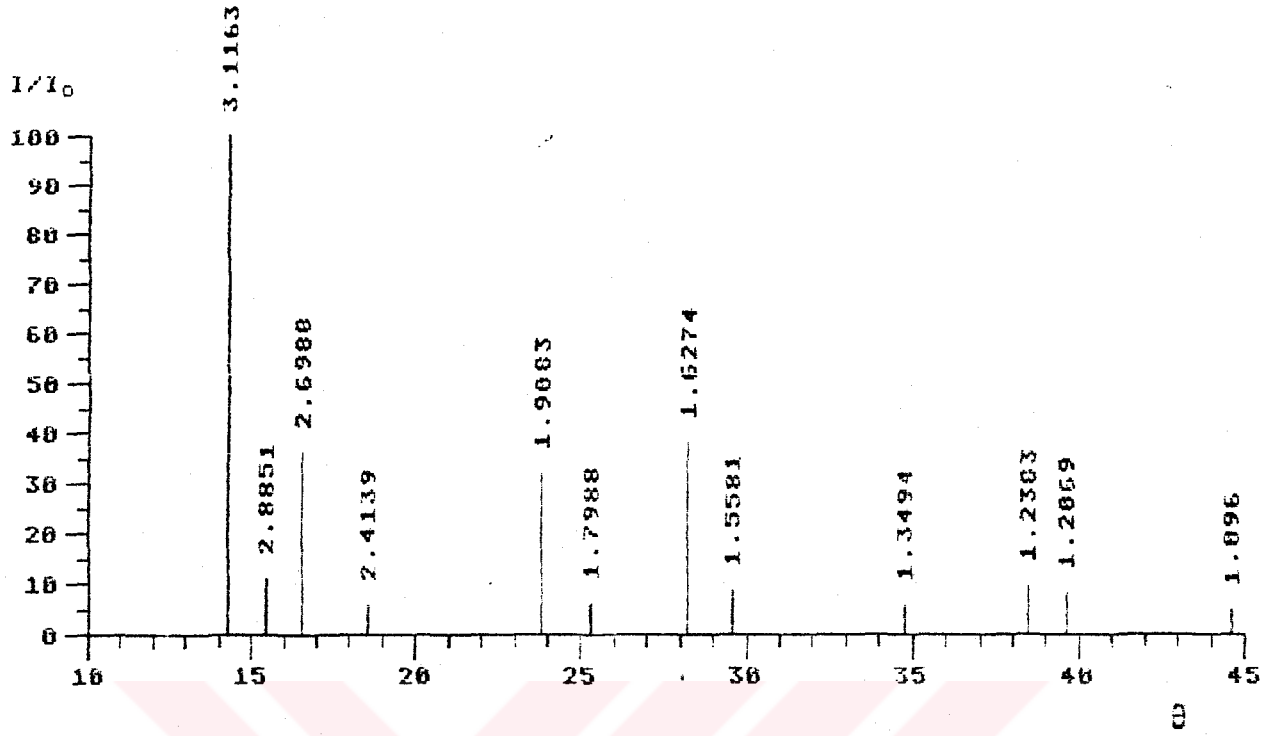
Sekil 3.12. $\text{Bi}_5\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



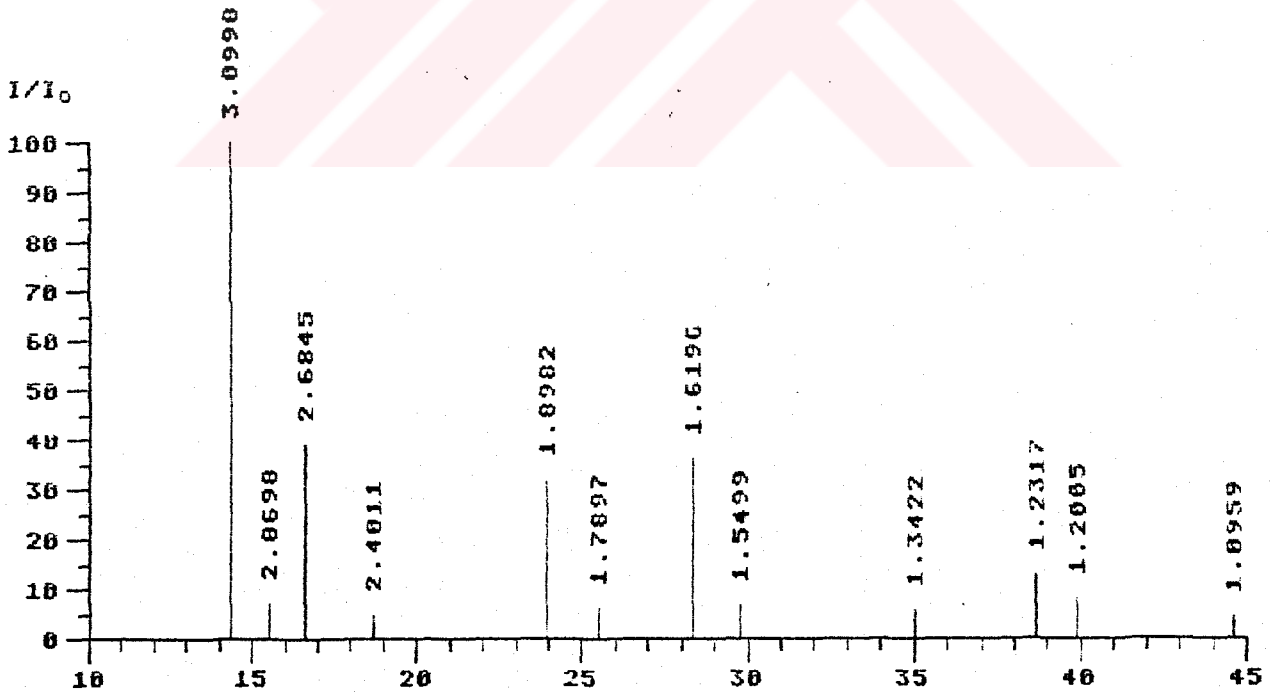
Sekil 3.13. $\text{Bi}_5\text{SbO}_{14}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



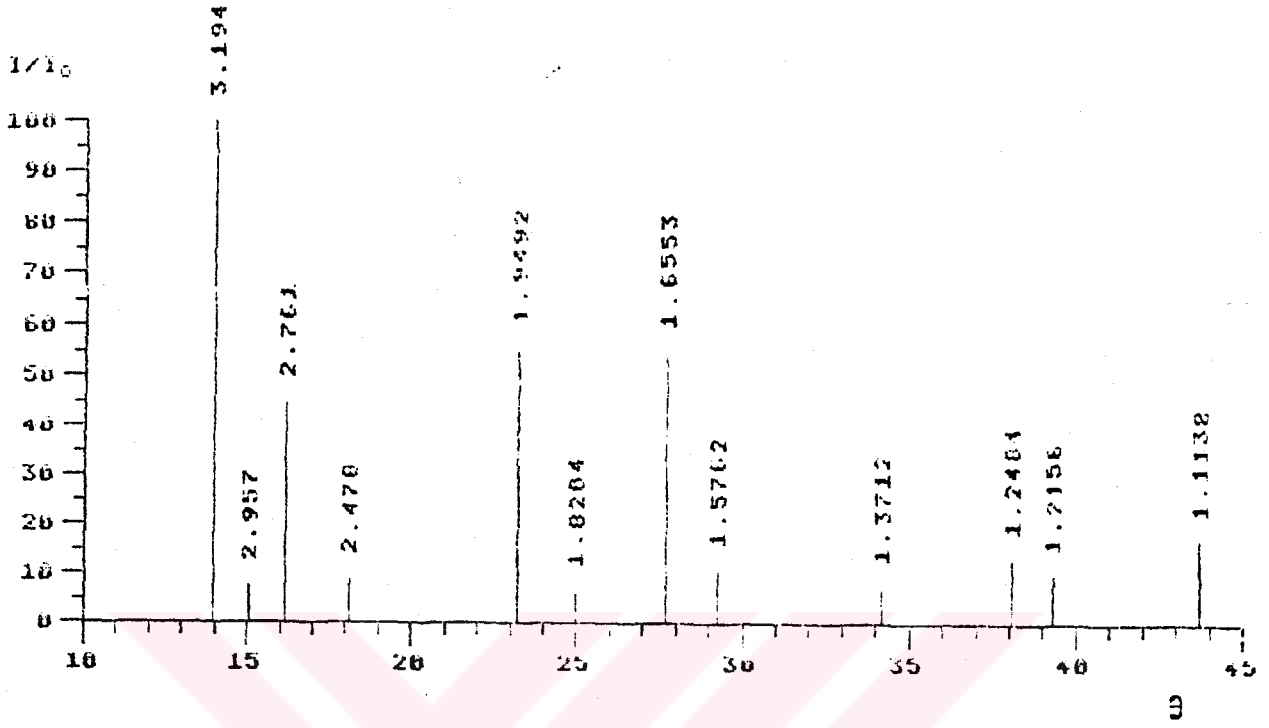
Sekil 3.14. $\text{Bi}_5\text{Sb}_4\text{O}_{16}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



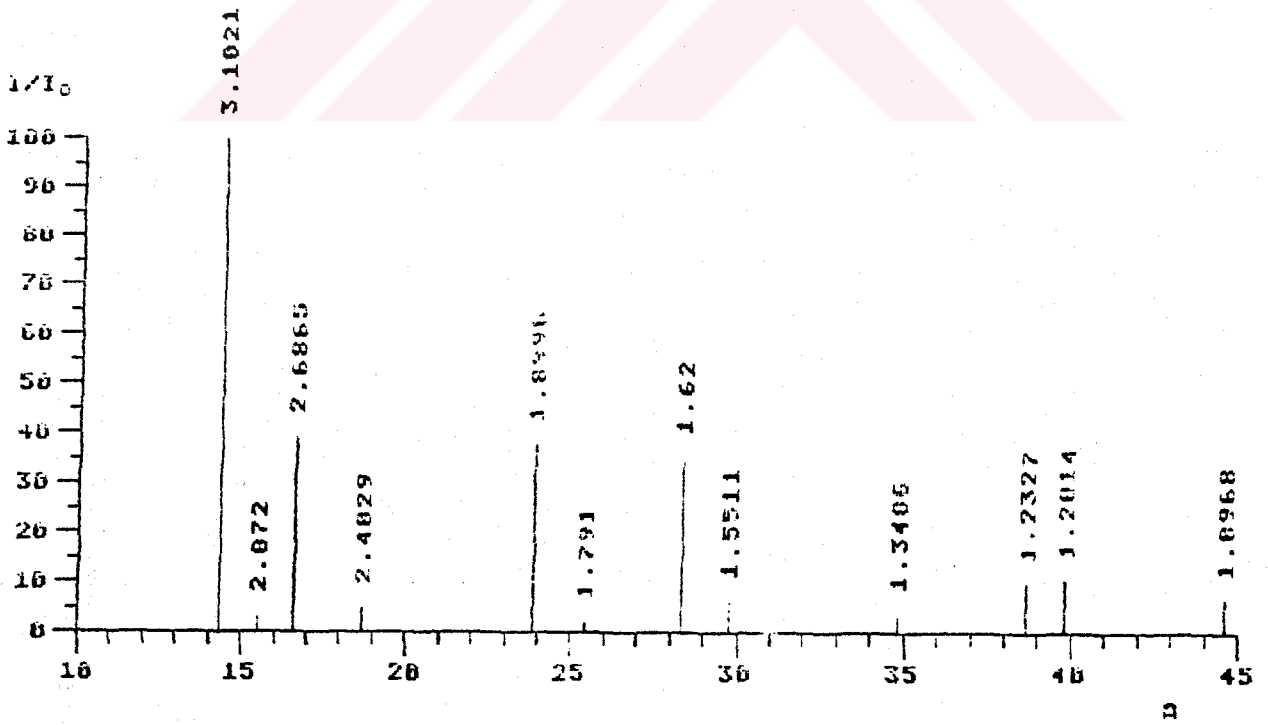
Sekil 3.15. $\text{Bi}_4\text{Sb}_3\text{O}_{12}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



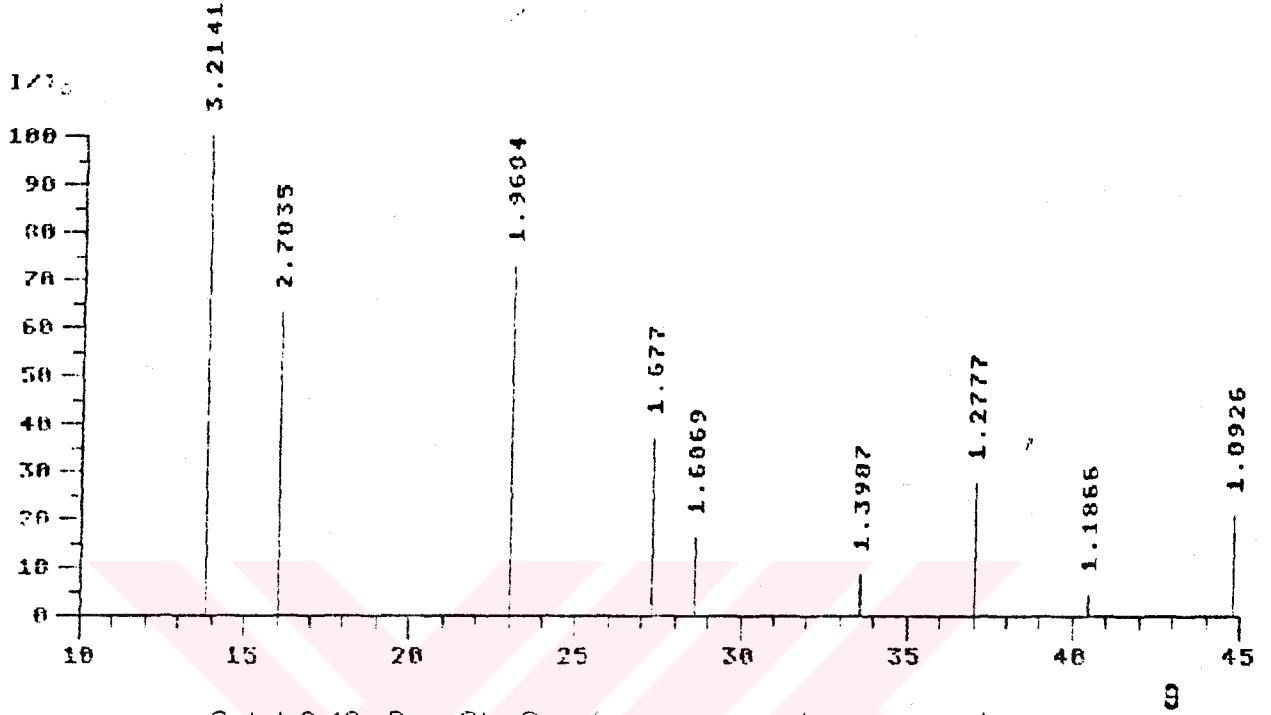
Sekil 3.16. $\text{Bi}_7\text{Sb}_5\text{O}_{22}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



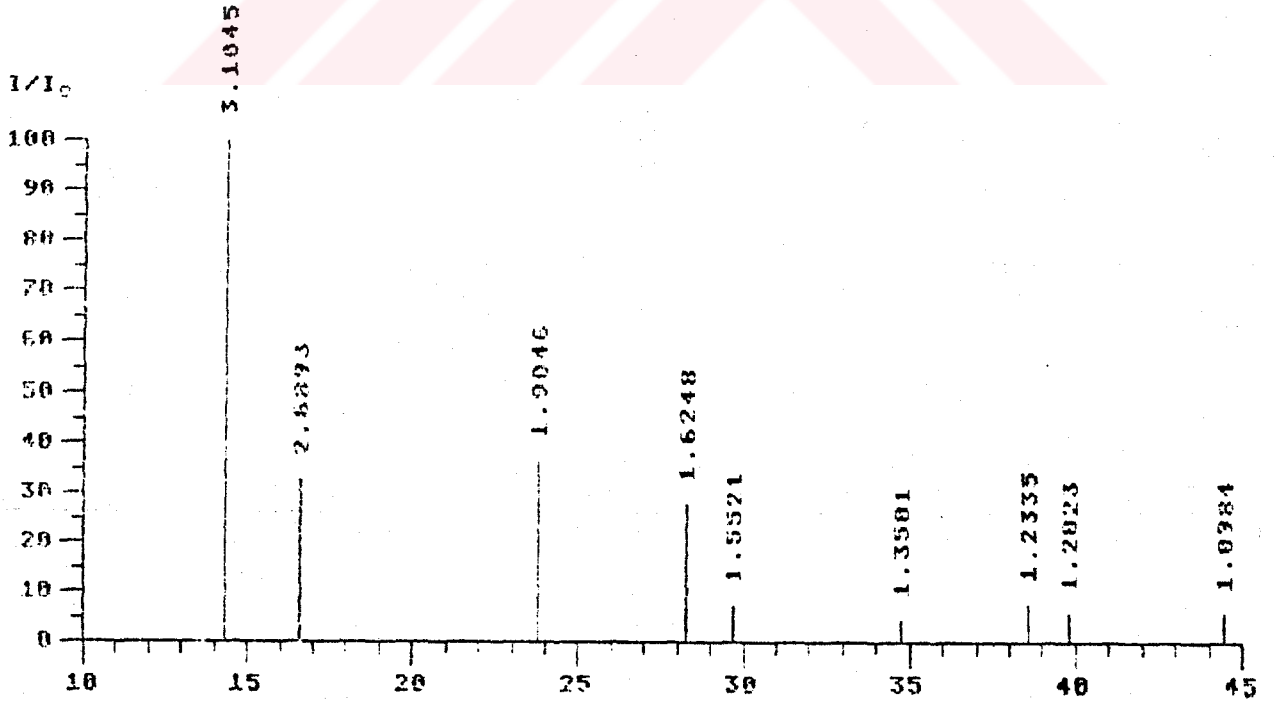
Sekil 3.18. $\text{Bi}_7\text{Sb}_4\text{O}_{20}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



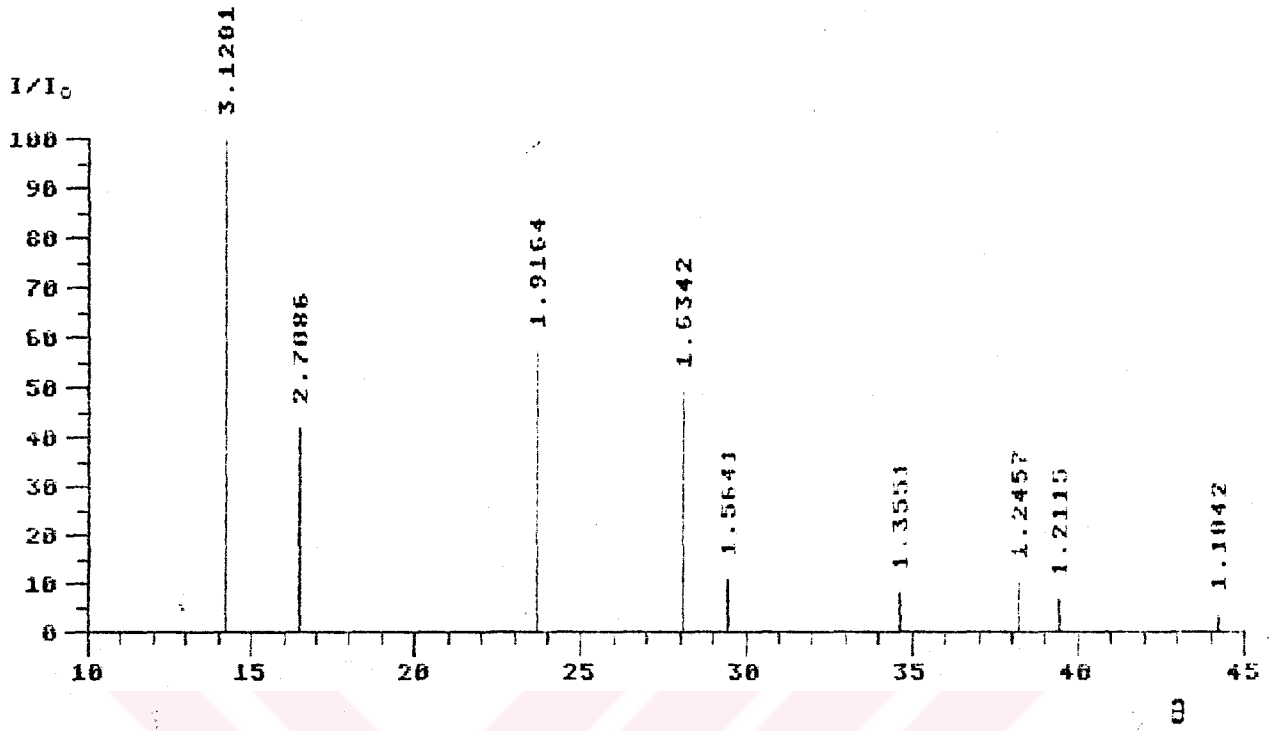
Sekil 3.18. $\text{Bi}_7\text{Sb}_3\text{O}_{13}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



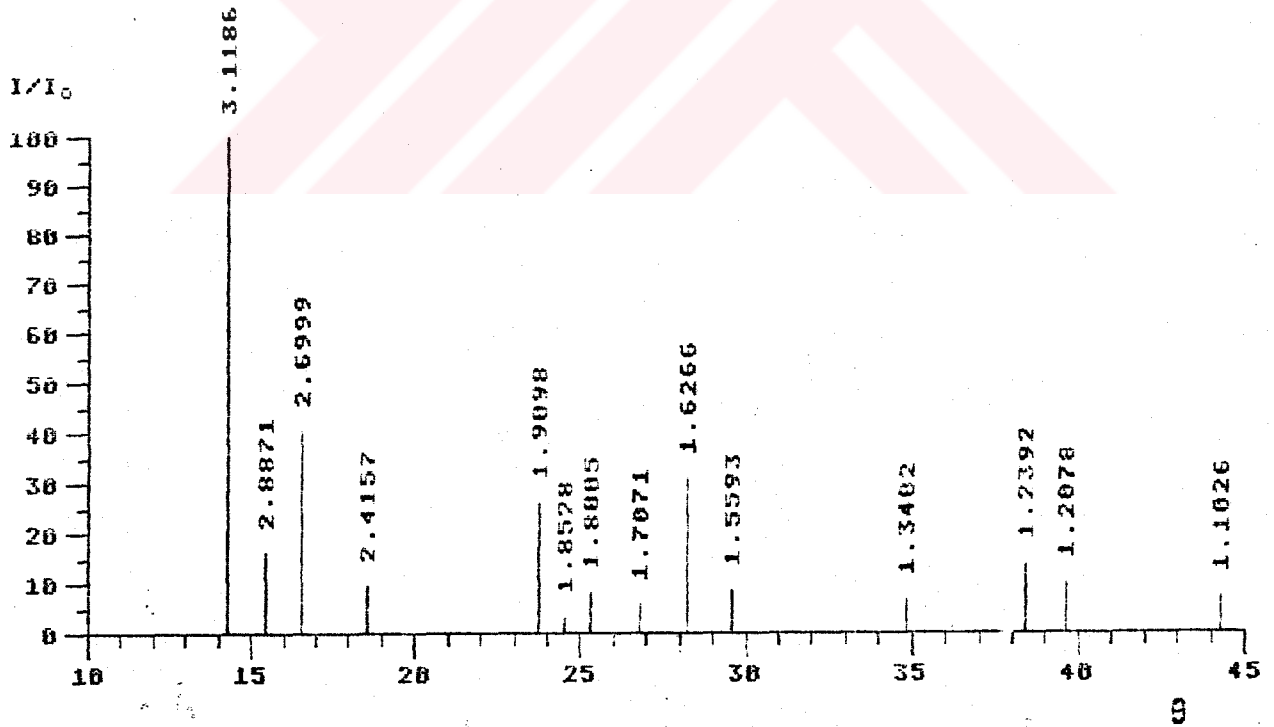
Sekil 3.19. $\text{Bi}_{28}\text{Sb}_4\text{O}_{51}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



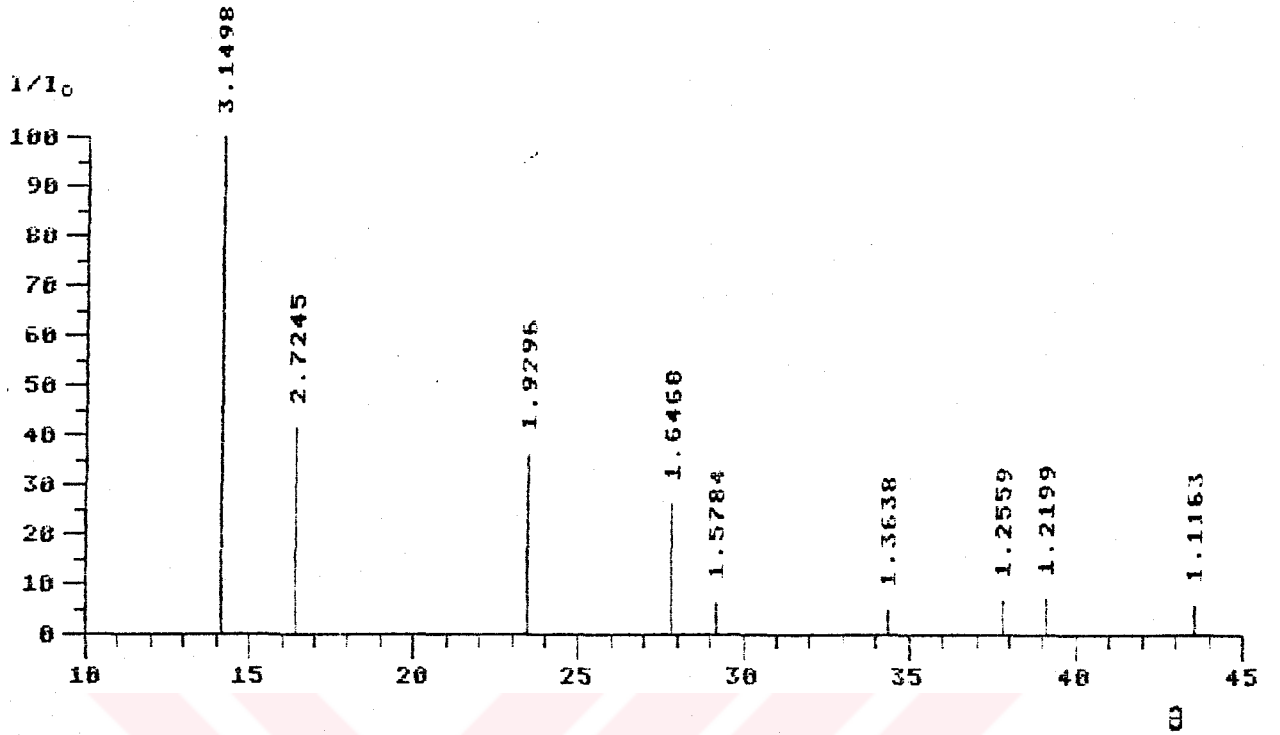
Sekil 3.20. $\text{Bi}_{16}\text{Sb}_6\text{O}_{37}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



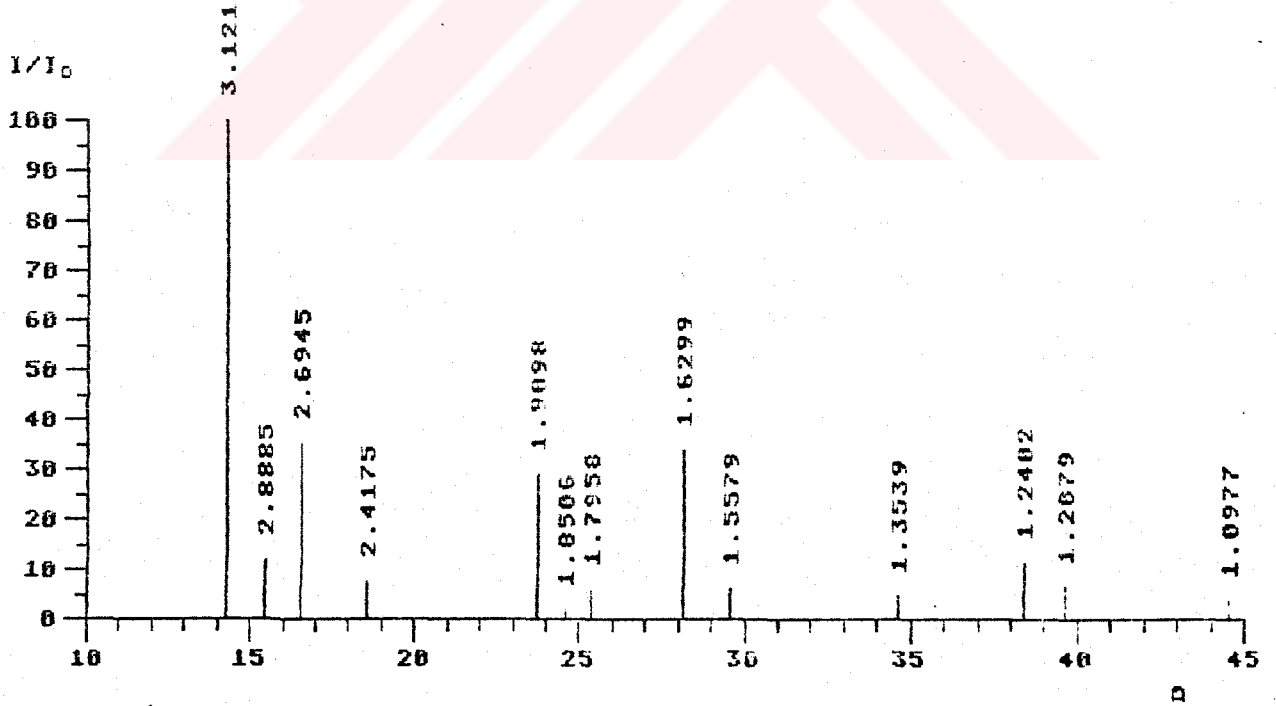
Sekil 3.21. $\text{Bi}_9\text{Sb}_2\text{O}_{18}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



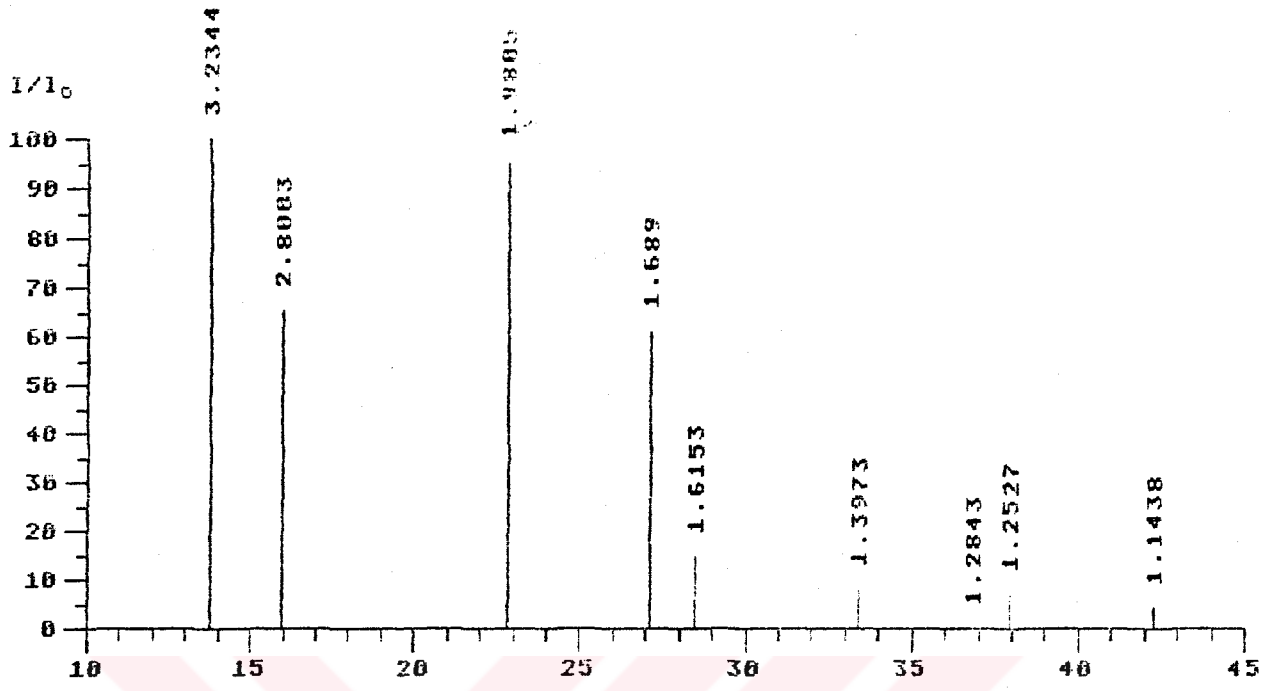
Sekil 3.22. $\text{Bi}_6\text{Sb}_5\text{O}_{14}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



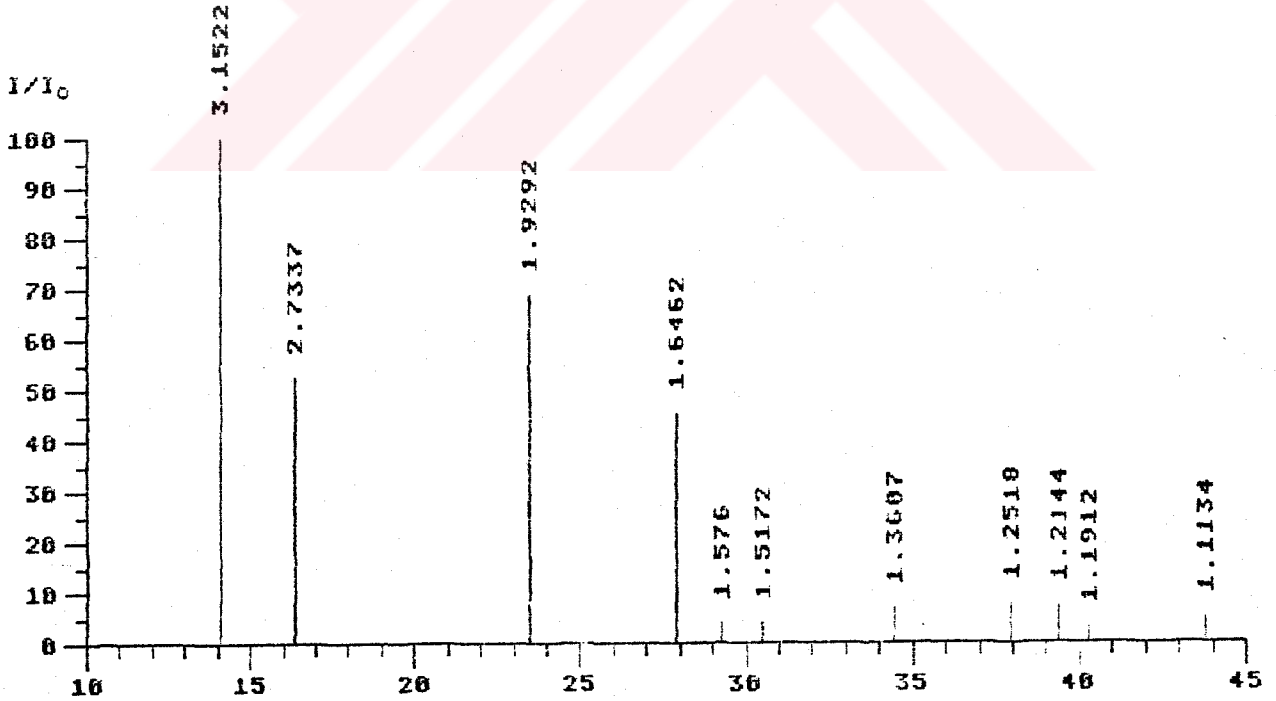
Sekil 3.23. $\text{Bi}_{18}\text{Sb}_2\text{O}_{31}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



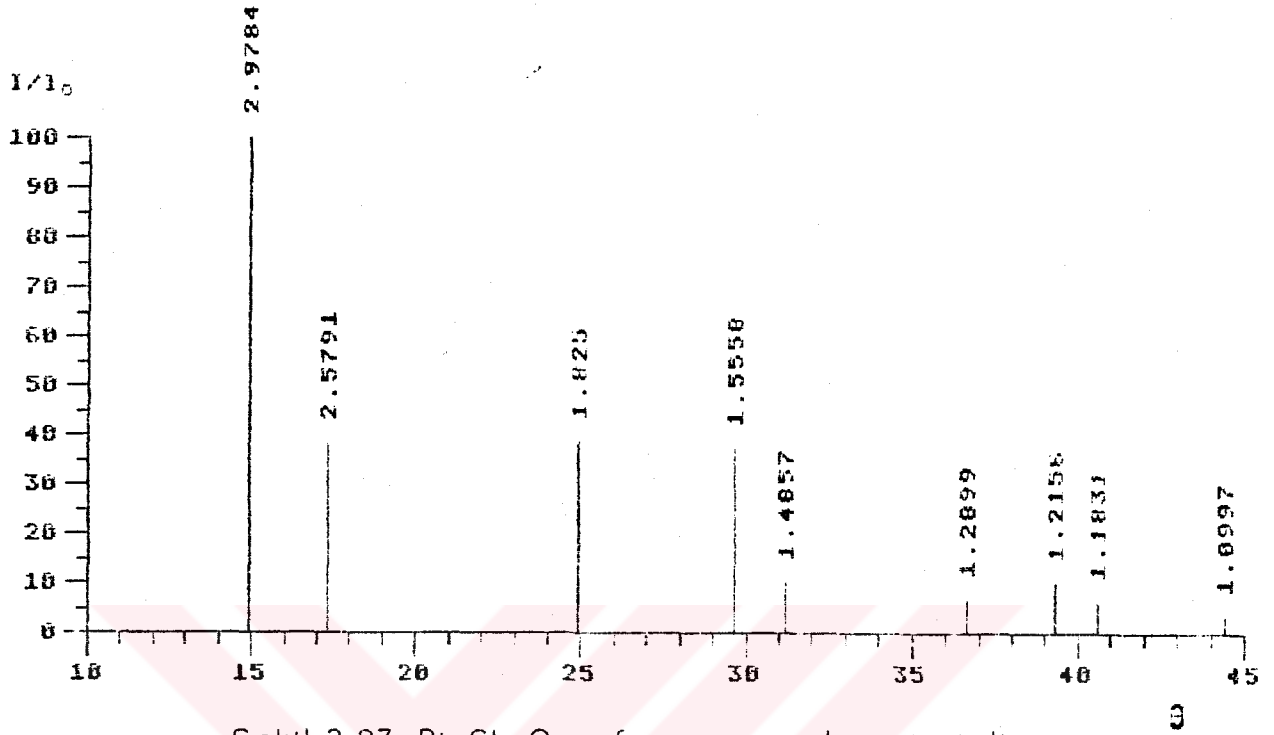
Sekil 3.24. $\text{Bi}_2\text{Sb}_8\text{O}_{35}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



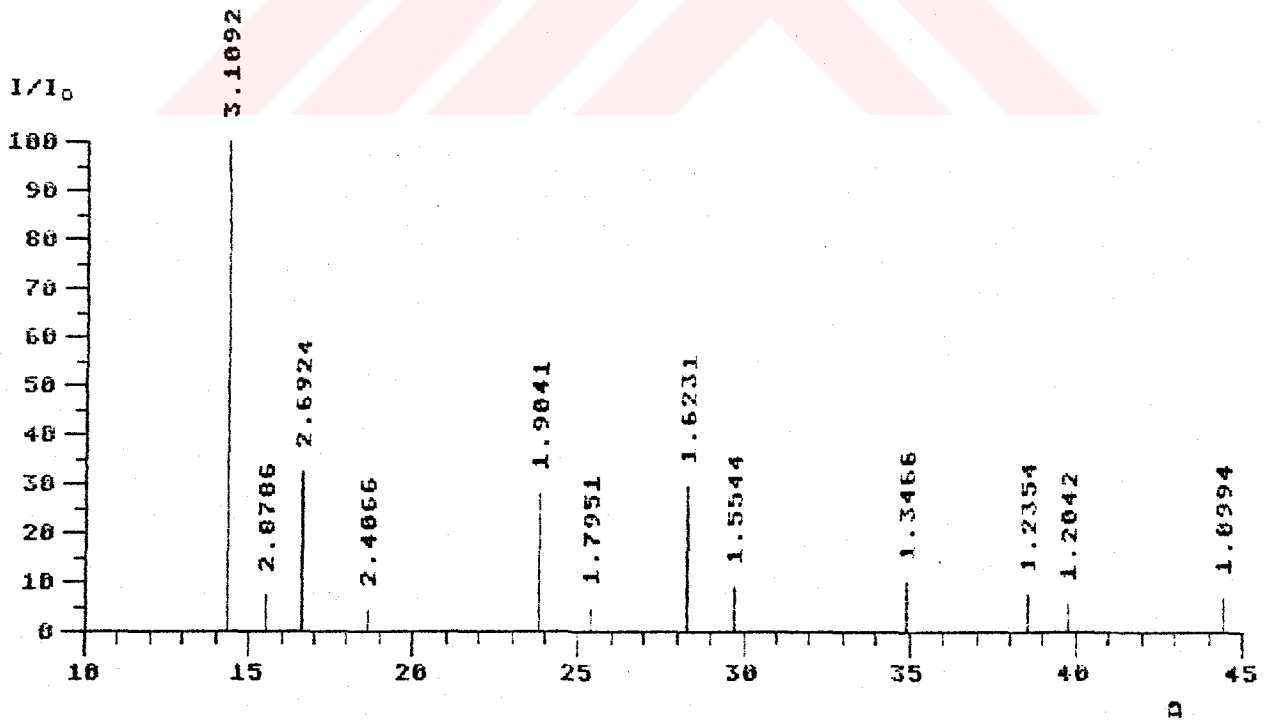
Sekil 3.26. $\text{Bi}_8\text{SbO}_{14}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



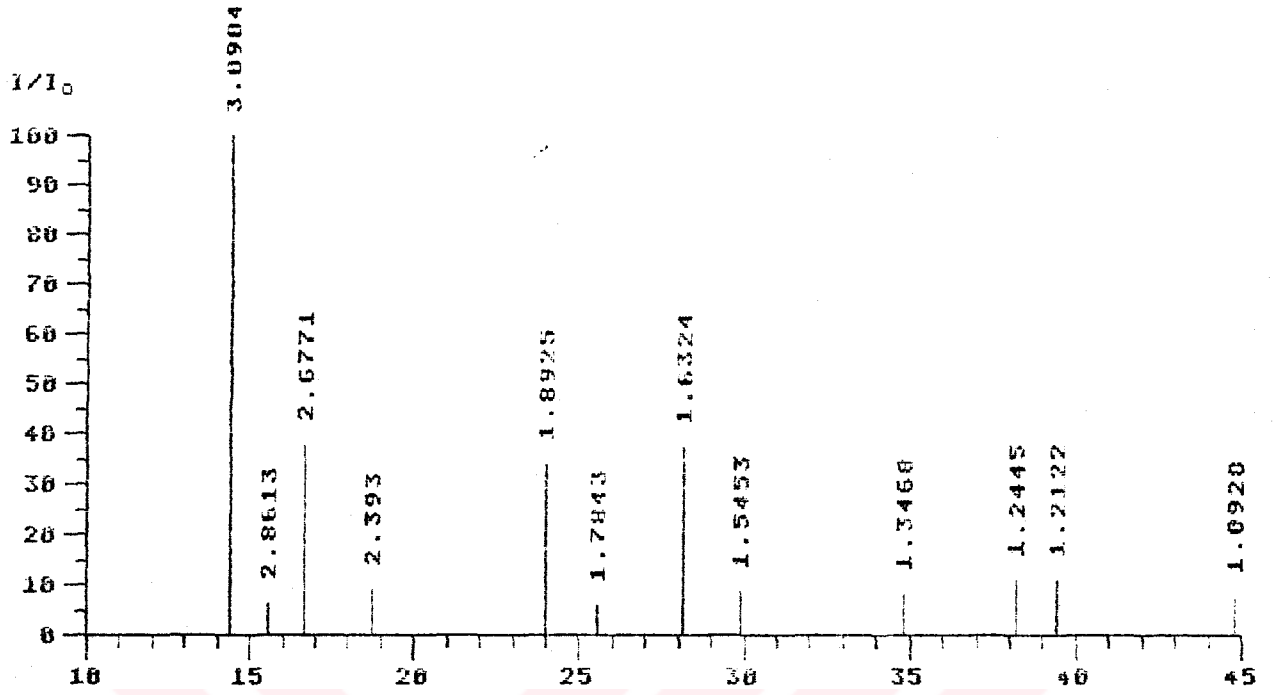
Sekil 3.26. $\text{Bi}_6\text{SbO}_{11}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



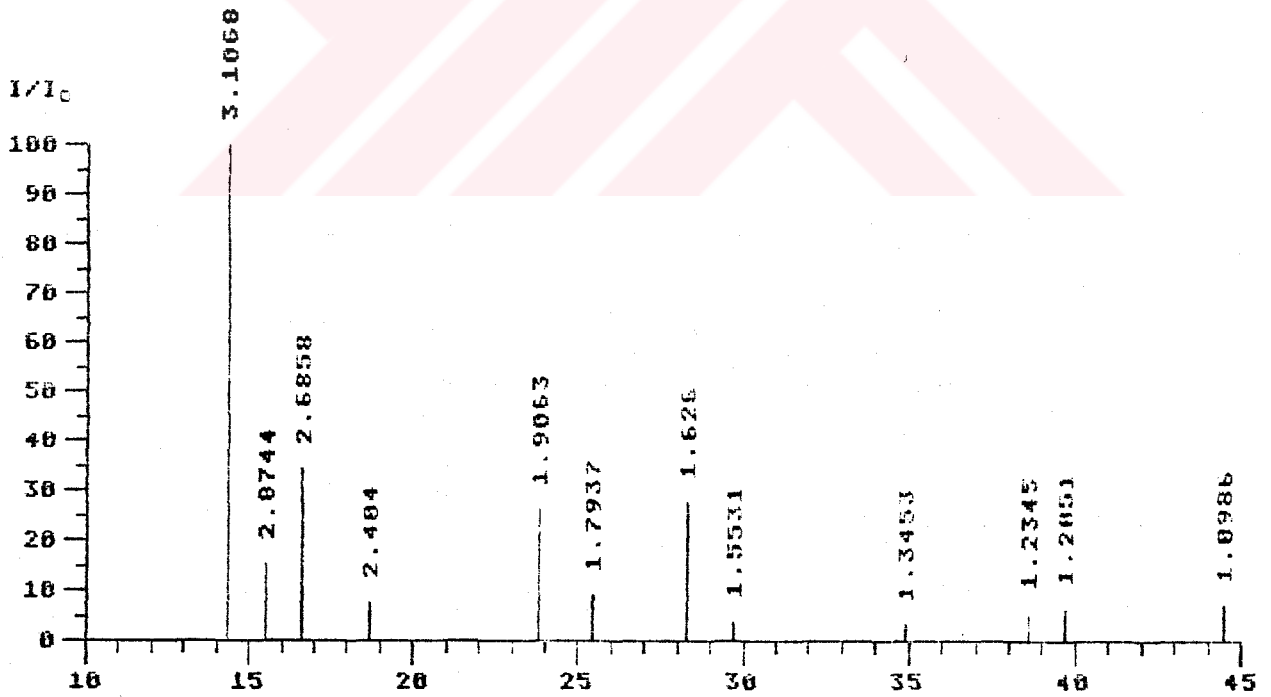
Sekil 3.27. $\text{Bi}_9\text{Sb}_4\text{O}_{21}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



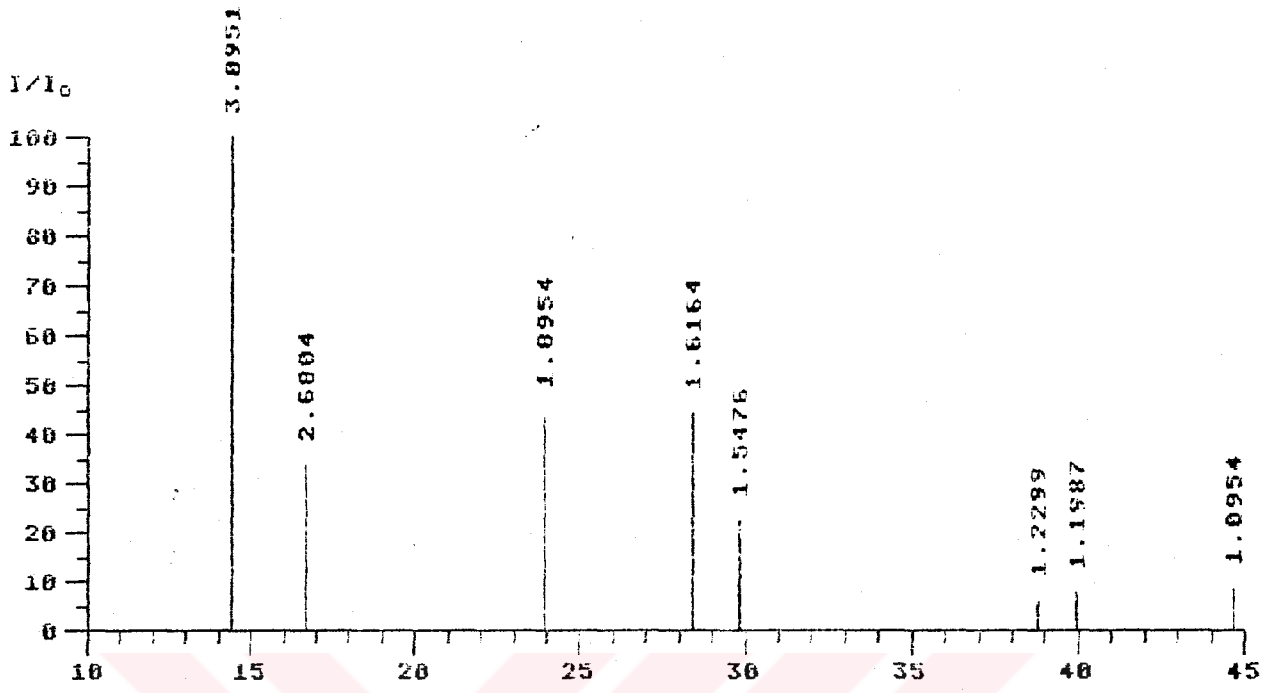
Sekil 3.28. $\text{Bi}_8\text{Sb}_5\text{O}_{22}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



Sekil 3.29. $\text{Bi}_8\text{Sb}_7\text{O}_{26}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



Sekil 3.30. $\text{Bi}_7\text{Sb}_6\text{O}_{21}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı



Sekil 3.31. $\text{Bi}_{14}\text{Sb}_4\text{O}_{29}$ fazının x-ışınları çizgi diyagramı

KAYNAKLAR

- [1] V.I. Lazukin, M. Ya. Rubanik ve arkadaşları, Katal. Katal. 1968, No. 4, 60-70 (Russ).
- [2] K. Ohdan, S. Umemura ve arkadaşları, Kogyo Kagaku Zasshi 1969 72(11), 2373-6 (Japan).
- [3] S. Ito, K. Kodaira ve arkadaşları, Yogyo Kyokai Shi 1975, 83(8), 407-10 (Japan).
- [4] N.V. Stoichev, G.A. Alfintsev ve arkadaşları, Kristallografiya 1975, 20(4), 823-8 (Russ).
- [5] L.A. Ivanova ve arkadaşları, Fiz. Khim. Tverd. Tela 1975, 6, 36-40
- [6] V.B. Chrenogorenko, I.G. Donets ve arkadaşları, Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.) 1977 43 (10), 1058-62 (Russ).
- [7] A.Tairi, M.Champarnaud ve arkadaşları Rev. Chim. Miner. 1985 22(5), 699-710.
- [8] M. Manier , J.P. Mercurio ve arkadaşları J. Phys., Colloq. 1986.
- [9] V.I.Popolitov, G.F.Plathov , Izv .Akad. Nauk SSSR,Neorg. Mater 1987 , 23(12), 2037-9 (Russ).
- [10] W. Mielcarek, Conf.Appl. Crystallogr., 1984,11(2) 550-3 .
- [11] H.Kagawa , Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61,163, 923, 1986 .
- [12] Handbook of Chemistry and Physics CRC Press 1977-1978 B-91 .
- [13] Powder Diffraction File Inorganic Phases, 1981 ,Cilt 1 , 53 (File No 5-533) .
- [14] Handbook of Chemistry and Physics CRC Press 1977-1978 , B-95
- [15] Powder Diffraction File Inorganic Phases ,1981 , Cilt 1 , 93 (File No 27-50) .