Priprema kompleksa Fe2+i Fe3+ s nekim organskim ligandima

Jozić, Ružica

Master's thesis / Diplomski rad

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of biology / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za biologiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:181:852192

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

ODJEL ZA BIOLOGIJU
Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Repository / Repozitorij:

Repository of Department of biology, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA BIOLOGIJU

Diplomski nastavnički studij biologije i kemije

Ružica Jozić

Priprema kompleksa Fe^{2+} i Fe^{3+} s nekim organskim ligandima

Diplomski rad

Osijek, 2014.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku **Diplomski rad**
Odjel za biologiju
Diplomski nastavnički studij biologije i kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

Priprema kompleksa Fe^{2+}i Fe^{3+} s nekim organskim ligandima

Ružica Jozić

Rad je izrađen: Odjel za kemiju

Mentor: Doc. dr. sc. Berislav Marković

Sažetak

U okviru ovog diplomskog rada pripremani su kompleksni spojevi željeza i nekih organskih liganada. Kao polazni spojevi uzete su neke od soli željeza (željezo (II) sulfat heptrahidrat ($Fe(SO)_4$ x $7H_2O$) , i željezo (III) nitrat nonohidrat, ($Fe(NO_3)_3$ x 9 H_2O)) koje su miješane sa solima organskih kiselina (vinskom ($C_4H_6O_6$), limunskom ($C_6H_8O_7$), oksalnom ($C_2H_2O_4$), ftalnom ($C_8H_6O_4$) i anhidrid maleinskom kiseline ($C_4H_2O_3$)) i etilendiamintetraocten kiselinom EDTA ($C_{10}H_{16}N_2O_2$) od kojih su također pripremljene vodene otopne. Reakcijske smjese pripremljene su tako da su vodene otopine Fe^{2+} i Fe^{3+} - iona pomiješane s vodenim otopinama organskim kiselinama i EDTA u različitim omjerima i koncentracijama. Iz otopina u kojima se pojavio produkt u obliku kristala, produkti su izolirani i analizirani IR spektrofotometrijom u svrhu identifikacije i određivanja prisutnosti odgovarajućih kompleksa. Očitavanjem IR spektrova ustanovljeno je da su kompleksi spojevi dobiveni u reakcijama Fe^{2+} i Fe^{3+} iona s oksalnom kiselinom i EDTA u svim istraživanim omjerima. Dobiveni kompleksi su analizirani termogravimetrijskom analizom TGA i diferencijalno pretražnom kalorimetrijom DSC kako bih se odredila njihova termalna svojstva. Rezultati svih analiza upućuju na zaključak da su u reakcijama nastali: željezo (II) oksalat; $FeC_2O_4 \times 2H_2O$ i željezo (III) EDTA; $Na[Fe(EDTA)] \times 3H_2O$.

Broj stranica: 71

Broj slika: 31

Broj tablica: 25

Broj literaturnih navoda: 28

Broj priloga: 5

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: kompleksni spojevi, infracrvena spektrofotometrija, termička analiza (TGA/DSC)

Datum obrane: 7. veljače 2014.

Stručno povjerenstvo za obranu:

1. Prof. dr. sc. Ivan Vicković

2. Doc. dr. sc. Berislav Marković

3. Doc. dr. sc. Ivna Štolfa

Rad je pohranjen:

Na Internet stranici Odjela za biologiju Sveučilišta Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

BASIC DOCUMENTACION CARD **MS thesis**

University Josip Juraj Strossmayer in Osijek
Department of Biology
Graduate Study of Biology and chemistry in Education
Scientific Area: Natural science
Scientific Field: Chemistry

Preparation of the complex Fe 2 + and Fe 3 + with some organic ligands

Ružica Jozić

Thesis performed at: Department of Chemistry

Supervisor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Abstract

Within this thesis complex compounds of iron and some organic ligands were prepared. As startup compounds were taken some of iron salts (Iron(II) Sulfate Heptahydrate ($Fe(SO)_4$ x $7H_2O$) and Iron(III) Nitrate Nonahydrate ($Fe(NO_3)_3$ x 9 H_2O)) that *were mixed with aqueous solutions of organic acids (Tartaric* ($C_4H_6O_6$)*, Citric* ($C_6H_8O_7$)*, Oxalic* ($C_2H_2O_4$)*, Phthalic* ($C_8H_6O_4$)*, Maleic acid anhydride* ($C_4H_2O_3$) *and ethylenediaminetetraacetic acid EDTA* ($C_{10}H_{16}N_2O_2$)). *Reaction mixtures were prepared by mixing aqueous solutions of* Fe^{2+} i Fe^{3+} ions with *organic acid solutions* in different ratios and concentrations. From solutions in which crystal product has appeared, they were isolated and analyzed using IR spectrophotometry for the identification and determination of present complexes. By assigning of IR spectra, it was concluded that complex compounds were produced in reactions of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions with Oxalic acid and EDTA in all ratios. These complexes were analyzed using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) to investigate their thermal characteristics. Results of all analyses are indicating towards one conclusion: Iron(II) oxalate dihidrate ($FeC_2O_4 \times 2H_2O$) and Iron(III) EDTA dihidrate ($Na[FeEDTA(H_2O)] \times 2H_2O$) were synthesized.

Number of pages: 71

Number of figures: 31

Number of tables: 25

Number of references: 28

Number of attachments: 5

Original in: Croatian

Key words: Coordination complex, Infrared spectroscopy, Thermal analysis (TGA/DSC)

Date of the thesis defence: 2nd February, 2014.

Reviewers:

1. Prof. dr. sc. Ivan Vicković

2. Doc. dr. sc. Berislav Marković

3. Doc. dr. sc. Ivna Štolfa

Thesis deposited in:

On the website of the Department of Biology, University of Josip Juraj Strossmayer in Osijek

Zahvaljujem svima koji su svojim stručnim savjetima, suradnjom i podrškom pridonijeli izradi ovoga diplomskoga rada, posebice mentoru doc. dr. sc. Berislavu Markoviću, prof. dr. sc. Ivanu Vickoviću i asistentici Anamariji Šter.

Veliko hvala mojim roditeljima na razumijevanju, moralnoj i financijskoj podršci tijekom studiranja.

Zahvaljujem prijateljima koji su mi vrijeme provedeno tijekom studija učinili još ljepšim i zanimljivijim.

Sadržaj:

1. Uvod ... 1
   1.1. Cilj diplomskog rada ... 3
2. Opći dio ... 4
   2.1. Željezo i spojevi ... 5
      2.1.1. Željezo(II) sulfat heptahidrat, $FeSO_4 \times 7H_2O$ ... 5
      2.1.2. Željezo(III) nitrat nonahidrat, $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$ ... 6
   2.2. Oksalna kiselina, $C_2H_2O_4$ ... 7
   2.3. Etilendiamintetraoctena kiselina EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_2$ ... 8
   2.4. Kompleksni spojevi ... 9
      2.4.1. Teorija valentne veze ... 11
      2.4.2. Teorija kristalnog polja ... 11
      2.4.3. Teorija ligandnog polja ... 12
      2.4.4. Metoda molekulskih orbitala ... 12
   2.5. Infracrvena spektrofotometrija ... 12
      2.5.1. Infracrveni spektrofotometar ... 15
   2.6. Termičke analize ... 17
      2.6.1. Termogravimetrijska analiza TGA ... 17
      2.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC ... 18
   2.7. Ionski produkt vode - pH ... 18
3. Materijali i metode ... 21
   3.1. Popis korištenih kemikalija ... 22
   3.2. Priprema otopina za kompleksiranje spojeva ... 22
   3.3. Instrumentalne metode ... 29
      3.3.1. Infracrvena spektrofotometrija ... 29
      3.2.2. Termička analiza TGA/DSC ... 31
      3.2.3. Mjerenje pH ... 32
4. Rezultati ... 34
   4.1. Analiza rezultata IR spektrofotometrije ... 37
   4.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA/DSC) ... 45
5. Rasprava ... 48
   5.1. Analiza rezultata za uzorak 4ox ... 49

5.1.1. IR – spektroskopija 49
5.1.2. Termogravimetrijska analiza 50
5.2. Analiza rezultata za uzorak 12oxN 50
5.2.1. IR - spektroskopija 50
5.2.2. Termogravimetrijska analiza 51
5.3. Analiza rezultata za uzorak EN 51
5.3.1. IR – spektrometrija 51
5.3.2. Termogravimetrijska analiza 52
6. Metodički dio 53
7. Zaključak 64
8. Popis literature 66
9. Prilozi 69

1. *Uvod*

Željezo (kemijski simbol Fe prema latinskom: *ferrum*) najrasprostranjeniji je element na našem planetu (34,6 %) i četvrti element po rasprostranjenosti u prirodi (6,2 % većinom u litosferi). Zbog kemijskih karakteristika, u prirodi dolazi uglavnom u obliku oksida Fe_2O_3 – hematit i Fe_3O_4 - magnetit te karbonata $FeCO_3$. Elementarno željezo se u prirodi pojavljuje samo kao meteorno, dakle vanzemaljskog porijekla (Emsley, 2005). Željezo pravi spojeve u kojima ima oksidacijski broj +2 (fero), +3 (feri) i +6 (ferat), međutim u najvećem broju i u najvažnijim spojevima ima oksidacijsko stanje +2 i +3. Spojevi željeza u oksidacijskom stanju +2 su najstabilniji (Filipović i Lipanović, 1987). Elementarno željezo lako reagira s kiselinama te u odsustvu zraka obično nastaju soli s Fe^{2+} ionima, a uz oksidacijsko djelovanje iz njih nastaju odgovarajuće Fe^{3+} soli. Jedna od važnijih soli željeza je zelena galica $FeSO_4 \times 7\ H_2O$ (Filipović i Lipanović, 1987). Željezovi ioni stvaraju i brojne komplekse među kojima su i kompleksi s organskim kiselinama i etilendiaminoctenomkiselinom EDTA. Željezo, odnosno njegovi ioni, imaju važnu ulogu u metabolizmu živih organizama, a u tkivima se uvijek nalazi u obliku kompleksnih spojeva (citokromi, mioglobin, hemoglobin) (Emsley, 2005).

Metalni ioni, a tako i željezo, stvaraju kompleksne spojeve s organskim ligandima koji su danas od izuzetne važnosti u području kemijske znanosti. Organski ligandi su molekule ili ioni koji uz osnovni lanac ili prsten ugljikovih atoma sadrže atome kisika, dušika, sumpora i fosfora koji su tako vezani da mogu svojim slobodnim (neveznim) elektronskim parom ostvariti kovalentnu vezu sa središnjim atomom tj. koji mogu biti donori elektronskog para. Takva veza se često naziva i koordinativna ili donorsko-akceptorska veza. Ligandi koji se mogu vezati s dvije ili više takvih veza i na taj način obuhvatiti centralni atom nazivaju se polidentatnim ligandima (dvije veze – bidentatni, tri – tridentatni itd.). Kelati su kompleksni spojevi nastali s polidentnim ligandima, a među kelate ubrajamo i komplekse s EDTA (Grdenić, 2005). Takvi spojevi su često vrlo stabilni i nastaju selektivno te upravo zbog toga imaju veliku primjenu u analitičkoj kemiji.

Spektroskopske metode su skupina mnogobrojnih tehnika u kojima se koristi interakcija tvari s elektromagnetskim zračenjem (svjetlosti) u svrhu istraživanja svojstava i građe tih tvari. Infracrvena spektrofotometrija je jedna od tih metoda koja se koristi u identifikaciji organskih i anorganskih spojeva, te upravo zbog toga danas ima veliku primjenu (Skoog i sur.,1999).

Termogravimetrijska analiza (TGA) jedna je od metoda termalne analize koja se zasniva na mjerenju promjene mase uzorka uslijed promjene njegove temperature. Ovom metodom moguće je odrediti udio organskih i anorganskih tvari u uzorku kao i razgradnju i toplinsku stabilnost ispitivanoga uzorka (Brown, 2001). Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) zasniva se na promjeni temperature referentnoga i ispitivanoga materijala (Brown, 2001). Ova metoda omogućuje mjerenje i opis toplinskih svojstava materijala.

U metodičkom dijelu napravljena je priprema sata za 3. razred gimnazije za nastavnu cjelinu „Tehnički važni metali“.

1.1. Cilj diplomskog rada

Cilj ovoga diplomskoga rada bio je pripremiti kompleksne spojeve Fe^{2+} i Fe^{3+} iona s organskim kiselinama i EDTA, te ih analizirati odnosno identificirati spektroskopskom (IR) i termogravimetrijskom (TGA/DSC) metodom.

2. *Opći dio*

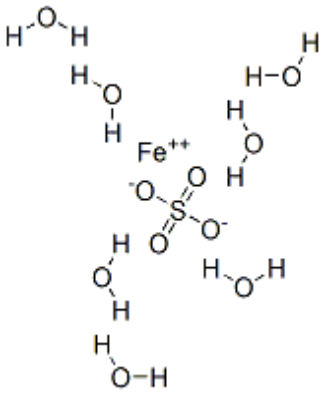
2.1. Željezo i spojevi

Željezo u prirodi dolazi u obliku oksida i karbonata. Sivobijeli je metal, relativno mekan, može se lako kovati, variti u vrućem stanju te se može ispolirati do visokoga sjaja. Elementarno željezo dolazi u 3 alotropske modifikacije: alfa-željezo, beta-željezo i gama-željezo (Emsley, 2005). Željezo je kemijski vrlo reaktivno, a budući da je neplemeniti metal, lako se otapa u neoksidirajućim kiselinama. Na zraku je nestabilno i oksidira, pri čemu nastaje hrđa. U oksidirajućim kiselinama kao što su sumporna i dušična, željezo se ne otapa već se na površini stvara zaštitni oksidni sloj (Filipović i Lipanović, 1987).

Željezo pravi spojeve u kojima ima oksidacijsko stanje +2, +3 i +6. Većinu spojeve pravi u oksidacijskom stanju +2 (fero) i +3 (feri), dok je u fero stanju najstabilnije (Filipović i Lipanović, 1987). Željezo stvara brojne komplekse, međutim oni su uglavnom nestabilni i teško se priređuju. Od kompleksa željeza najstabilniji su cijanoferati (npr. kalijev haksacijanoferat(II), $K_4[Fe(CN)_6]^-$). Željezo tvori spojeve sa: kisikom, dušikom, ugljikom, halogenim elementima, sumporom i organskim spojevima.

2.1.1. Željezo(II) sulfat heptahidrat, $FeSO_4 \times 7H_2O$

Željezo(II) sulfat heptahidrat spoj je koji se dobiva u obliku monoklinskih prizmi iz otopine željeza u sumpornoj kiselini. Spoj je blijedo zelene boje (slika 1. a. kristali soli, b. strukturna formula) te se zbog toga još naziva i zelena galica. Dobro je topljiv u vodi, a na zraku je nestabilan. U kristalima zelene galice svaki ion željeza okružen je s 6 molekula vode koje se nalaze na vrhu oktaedra, sedma molekula vode je kristalizacijska voda koja je smještena u blizini sulfatnog aniona. Najvažnija je tehnička željezova sol, služi za dobivanje drugih željezovih spojeva, proizvodnju tinte te u poljoprivredi za uništavanje štetnika.



Slika 1. a. Kristali $FeSO_4 \times 7H_2O$ (izvor: R. Jozić)

Slika 1. b. Strukturna formula $FeSO_4 \times 7H_2O$ (izvor: web 6)

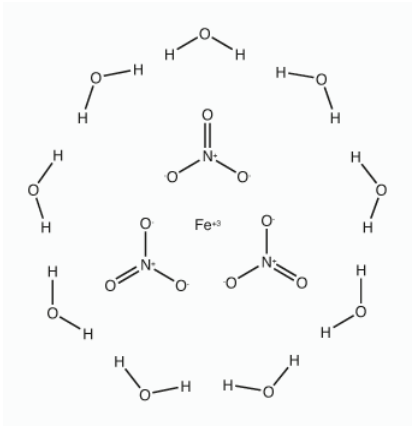
Tablica 1. Kemijska svojstva željezo(II) sulfat heptahidrata.

Talište	64 °C
Gustoća	0,999 g/mL na 25 °C
Tlak para	14,6 mm Hg (25 °C)
Skladištenje	hladno (2-8 °C), prozračno i suho mjesto
Topljivost u vodi	25,6 m/100 mL (20 °C), dobro topljivo
Osjetljivost	zrak, vlaga
Stabilnost	stabilan, izbjegavati jake oksidanse, zrak, vlagu

2.1.2. Željezo(III) nitrat nonahidrat, $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$

Željezo(III) nitrat nonahidrat je kristalni spoj žutosmeđe boje (slika 2. a. Kristali soli, b. Strukturna formula) koji je stabilan pri standardnim uvjetima. Priprema se djelovanjem dušične kiseline na željezov okisd ili metalno željezo. Jako je oksidirajuće sredstvo te može na zraku dovesti do požara i eksplozije ako se dugo izlaže zagrijavanju. Koristi se kao katalizator, u medicini te za kemijske analize i sintezu drugih spojeva.

Slika 2. a. Kristali $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (Izvor: R. Jozić)



Slika 2. b. Strukturna formula $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (Izvor: web 7)

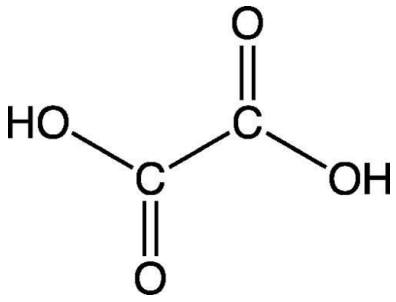
Tablica 2. Kemijska svojstva željezo(III) nitrat nonahidrat.

Talište	47°C
Gustoća	1,68 g/mL pri 20 °C
Tlak para	125 mm Hg (25 ^{0}C
Skladištenje	hladno, prozračno i suho mjesto
Topljivost u vodi	dobro topljivo pri 20 ° C
Osjetljivost	svjetlost, vlaga
Stabilnost	stabilan, s zapaljivim materijalom može izazvati požar, jako oksidacijsko sredstvo.

2.2. Oksalna kiselina, $C_2H_2O_4$

Oksalna kiselina dolazi u obliku bijelo-prozirnih kristala (slika 3. a. Kristali, b. Strukturna formula) koji sadrže dvije molekule kristalne vode $C_2H_2O_4 \times 2H_2O$. Jedna je od jačih karboksilnih kiselina (pK_{a1}= 1, 25, pK_{a2}=4, 14). Oksalna se kiselina može dobiti iz celuloze zagrijavanjem s NaOH i KOH, a sintetski djelovanjem ugljikovog dioksida na natrij, odnosno zagrijavanjem natrijevog etanoata. U laboratoriju se može dobiti djelovanjem klorovodične ili razrijeđene sumporne kiseline na soli oksalne kiseline (oksalate). Oksalna kiselina je reducens pa se npr. upotrebljava pri uklanjanju hrđe jer reducira trovalentno željezo (hrđa) u dvovalentno (rastvorene soli) oksidacijsko stanje.

Slika 3.a. Kristali oksalne kiseline (Izvor: web 8)



Slika 3. b. Strukturna formula oksalne kiseline (Izvor: web 9)

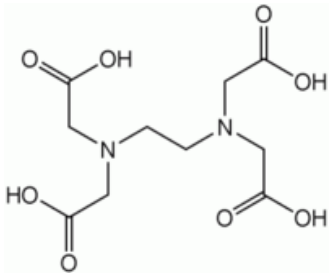
Tablica 3. Kemijska svojstva oksalne kiseline.

Talište	101 - 102 °C
Gustoća	0,99 g/mL pri 25 °C
Tlak para	<0,01mm Hg (20 °C)
Skladištenje	Suho
Topljivost u vodi	90 g / L pri 20 °C
Osjetljivost	vlaga, higroskopan, osjetljiva na toplinu
Stabilnost	stabilan u standardnim uvjetima

2.3. Etilendiamintetraoctena kiselina EDTA, $C_{10}H_{16}N_2O_2$

EDTA je bijeli prah (slika 4. a. Kristali, b. Strukturna formula) diamino karboksilna kiselina. Slaba je kiselina i njezine su otopine slabo kisele. U molekuli sadrži četiri karboksilne skupine i dvije amino skupine te se sve one mogu vezati na metale tvoreći komplekse. Posebno jake komplekse tvori s Mg (II), Cu (II), Fe (III) i Co (III). Topljiv je u vodi te u vodenim otopinama ionizira u četiri stupnja.

Slika 4. a. Bijeli prah EDTA (Izvor: web 10)



Slika 4. b. Strukturna formula EDTA (Izvor: web 4)

Tablica 4. Kemijska svojstva EDTA.

Talište	237 – 245 °C
Gustoća	0,86 g/mL
Tlak para	<0,00 mm Hg (20 °C)
Skladištenje	hladno, prozračno mjesto 2-8 °C
Topljivost u vodi	0,5 g/L (25 °C)
Osjetljivost	-
Stabilnost	stabilna, jako oksidirajuće sredstvo, jaka baza

EDTA uglavnom dolazi u obliku soli koje su topljive u vodi, a netopljive u kiselinama i organskim otapalima. Jedna od tih soli je i dinatrijeva sol EDTA.

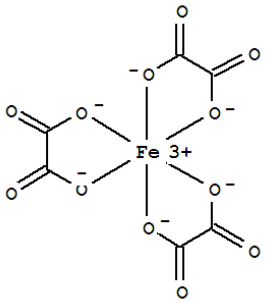
2.4. Kompleksni spojevi

Disciplina kemije koja proučava sintezu i strukturu kompleksnih spojeva naziva se općenito koordinacijska kemija. Osnove koordinacijske kemije postavio je švicarski kemičar Alfred Werner (1866 – 1919) teorijom koordinacije. Zato se kompleksni spojevi zovu još i koordinacijski spojevi (Grdenić, 2005). Osim što je razvio koordinacijsku kemiju, postavio je temelje stehiometrije u anorganskoj kemiji te otvorio put modernim koncepcijama kemijske veze. Predložio je oktaedarski raspored elektrona u kompleksnim spojevima prijelaznih metala, za što je 1913. dobio Nobelovu nagradu za kemiju (Izvor: web 5).

Neki atomi, posebno oni prijelaznih elemenata, iako su već ušli u kemijsku vezu mogu vezati ili koordinirati u određenom broju i prostornom rasporedu atome, ione ili molekule te na taj način stvaraju komplekse (Sikirica, 2011). Kompleksni spojevi su oni spojevi u kojima se oko centralnoga atoma ili iona koordiniraju ligandi (jedan ili više njih). Ligand je atom, molekula ili ion koji ima jedan ili više nepodijeljeni par elektrona (Sikirica, 2011). Prilikom nastanka kompleksa dolazi do promjene svojstava centralnoga atoma (prvenstveno njegovih valentnih orbitala) i liganda. Broj liganada koji se vežu na centralni atom predstavlja koordinacijski broj KB. Koordinacijski broj ovisi o koordinacijskoj sposobnosti liganda te o prirodi centralnog atoma, njegovoj elektronskoj konfiguraciji i veličini (Grdenić, 2005). On može biti od 2-8, ali su najčešći 4 i 6 (Grdenić, 2005). Ligandi su Lewisove baze koje ovisno o tome koliko slobodnih elektronskih parova doniraju centralnom atomu možemo podijeliti na:

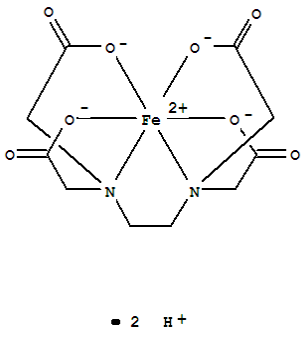
a) Monodentatni – doniraju 1 elektronski par npr. CN^- ion i NH_3 u $[Zn(CN)_4]^{2-}$ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

b) Bidentatni (slika 5.) – doniraju 2 elektronska para; pretežno organski ligandi npr. acetilacetonatni ioni, etilendiamin, oksalatni ioni



Slika 5. Primjer kompleksa s bidentnim ligandom (oksalatni ion) (Izvor: web 2)

c) Polidentatni (slika 6.) – doniraju više od 2 elektronska para npr. etilendiamintetraoctena kiselina EDTA



Slika 6. Primjer kompleksa s polidentnim (heksadentatnim) ligandom (EDTA) (Izvor: web 3)

Tijekom prošlosti, razvijeno je nekoliko teorija kojima se opisuju građa i svojstva kompleksnih spojeva. Najznačajnije od tih teorija su:

2.4.1. Teorija valentne veze

Teorija valentne veze temelji se na principu kovalentnih veza. Nastaju pute m donor-akceptor mehanizma, tj. atom liganda sposoban je dati elektrone koje centralni atom može primiti. Centralni atom koordinira ligande tako da može primiti od njih elektrone. Preneseni parovi elektrona od donora (liganda) na akceptor (centralni atom) postaju zajednički elektroni te zauzimaju slobodne hibridne orbitale centralnoga atoma (Filipović i Lipanović, 1987). Veza koja nastaje ne razlikuje se od one u kojoj svaki od atoma daje po jedan elektron, te je zbog toga ovaj tip veze jedna vrsta kovalentne veze i često se naziva koordinacijska veza.

2.4.2. Teorija kristalnog polja

U ovoj teoriji se razmatraju promjene u elektronskom oblaku centralnoga atoma koje nastaju pod utjecajem djelovanja električnoga polja elektrona liganda. Prva je teorija koja objašnjava visokospinska i niskospinska stanja kod kompleksnih spojeva. Ovisno o jakosti ligandnog polja energija cijepanja Δ može biti veća ili manja od energije sparivanja Π, prema tome imamo visokospinske ($\Delta < \Pi$) ili niskospinske ($\Delta > \Pi$) komplekse. Ova teorija objašnjava magnetska svojstva kompleksnih spojeva, pa prema njoj imamo paramagnetične i dijamagnetične komplekse (Filipović i Lipanović, 1987).

2.4.3. Teorija ligandnog polja

Teorija ligandnog polja tumači utjecaj elektronske strukture centralnoga iona i prirode liganda na sastav i strukturu kompleksa. Razvila se iz elektronske teorije kristalnoga polja (elektronsko polje u ionskoj kristalnoj rešetci) primjenom teorije molekulskih orbitala. Prema ovoj teoriji kompleks se sastoji od centralnog metalnog kationa koji je okružen anionima ili negativnim krajem dipolnih momenata. Zbog toga su elektroni centralnog metalnog iona pod utjecajem električnog polja elektrona liganda. Pod najvećim utjecajem električnog polja liganda su elektroni u d-orbitalama metalnog iona.

2.4.4. Metoda molekulskih orbitala

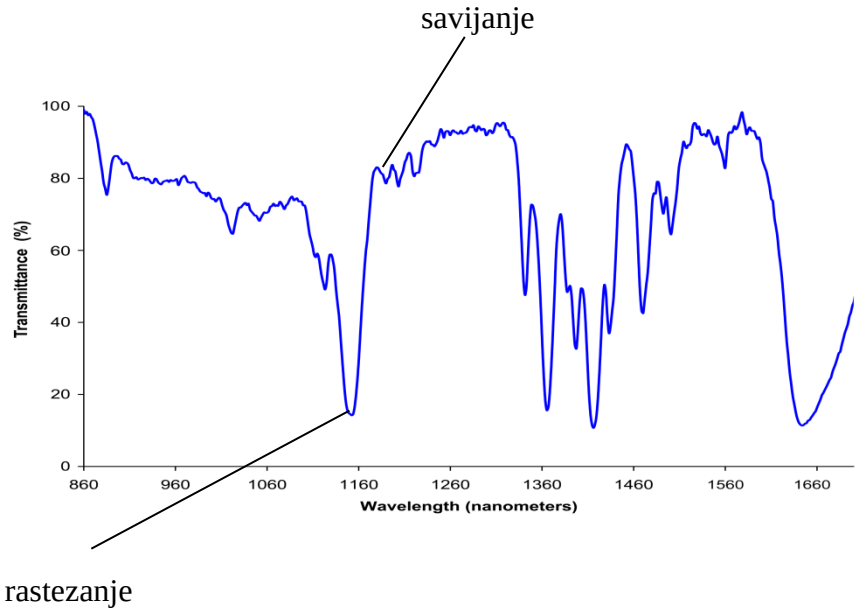
Prema metodi molekulskih orbitala kompleks se promatra kao cjelina, a individualna svojstva atoma su zanemarena. Teorija molekulskih obritala tvrdi da preklapanjem atomskih orbitala nastaju molekulske orbitale, te kad god se dvije atomske orbitale preklope nastaju dvije molekulske orbitale.

2.5. Infracrvena spektrofotometrija

Infracrvena spektrofotometrija jedna je od važnijih analitičkih metoda koju znanstvenici danas koriste u indentifikaciji organskih i anorganskih spojeva. Osim nekoliko homonuklearnih molekula, kao što su kisik, dušik i klor, sve molekulske vrste apsorbiraju infracrveno zračenje (Skoog i sur., 1999). Nadalje, svaka molekulska vrsta ima specifičan infracrveni apsorpcijski spektar koji ne pokazuje niti jedan drugi spoj (osim optičkih izomera). Stoga se uzorak može identificirati ako se njegov spektar točno slaže sa spektrom spoja poznate strukture (Skoog i sur., 1999). Veliki napredak u IR spektrometriji dogodio se uvođenjem Fourier – transformacijskog spektrofotometra (FTIR), koji je i korišten prilikom analiziranja uzoraka u ovom diplomskom radu. FTIR spektrofotometar daje podatke s velikom osjetljivosti i razlučivanjem te je brži u prikupljanju podataka (cijeli spektar moguće dobiti za 1 sekundu i manje) (Stuart, 2008). Jedna je od velikih prednosti infracrvene spektrofotometrije ta što se uzorak može ispitivati u svim agregatnim stanjima. Ova metoda ima veliki značaj u analizi građe molekula jer se mogu odrediti mnoge funkcionalne skupine.

Infracrvena spektroskopija tehnika je koja se temelji na vibracijama atoma u molekulama. Vibracijske apsorpcije pojavljuju se jer je u tom području (750 – 100 000) energija zračenja

nedostatna za pobuđivanje elektronskih prijelaza (Skoog i sur., 1999). Blizu smješteni apsorpcijski maksimumi (slika 7. apsorpcijski maksimumi – minimumi transmitacije) su rezultat prijelaza među različitim vibracijama. Infracrveni spektar dobiva se kada se kroz prostor ispunjen nekom supstancom (u bilo kojem agregatnom stanju) propusti snop infracrvenoga zračenja (IR). Svjetlost, ili bolje rečeno elektromagnetsko zračenje, opisuje se frekvencijom ν (cm $^{-1}$) ili valnom dužinom λ (μm) (Stuart, 2008).



Slika 7. Infracrveni spektar

IR spektroskopija temelji se na apsorpciji zračenja valne duljine od 750 do 100 000 nm. Na osnovu vrste energetskih prijelaza koji se pobuđuju apsorpcijom zračenja, područje apsorpcije dijeli se na (Nakamoto, 1997):

- Blisko IR područje ili NIR (750 – 2500 nm)
- Osnovno IR područje ili IR (2500 – 15 000 nm)
- Daleko IR područje ili FIR (15 000 – 100 000 nm)

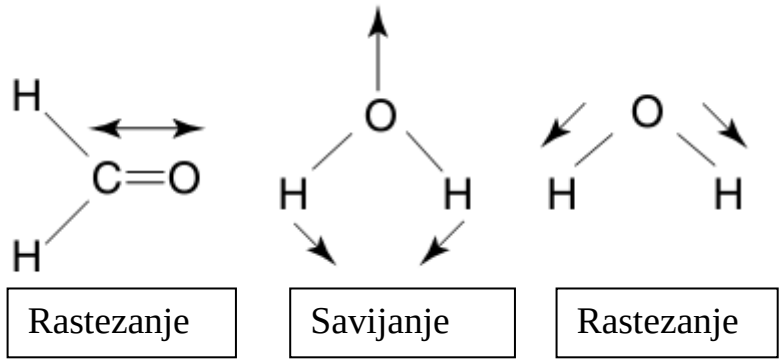
Najčešće se koristi osnovno IR područje zato što u tom području funkcionalne grupe većine spojeva najbolje apsorbiraju. Raspon frekvencije u ovome području spektra odgovara frekvenciji vibracija kemijskih veza u nepobuđenom stanju, tj. samo molekule s kovalentnom vezom mogu apsorbirati IR zračenje da bi došlo do deformacije koju na spektru pratimo kao

promjenu intenziteta energije (Günzler i Gremlich, 2006). Da bi do toga došlo, moraju biti zadovoljena dva uvjeta (Günzler i Gremlich, 2006):

- molekula mora biti polarna (promjena dipolnoga momenta)
- frekvencija vibracije kemijske veze mora odgovarati frekvenciji zračenja

Broj načina na koji molekula vibrira ovisi o broju atoma i vezama koje sadrži. Molekule mogu vibrirati na dva načina (slika 8. Vibracije istezanja i savijanja) (Günzler i Gremlich, 2006):

1. RASTEZANJEM – može biti simetrično i asimetrično
2. SAVIJANJEM – događa se uz ili bez deformacije veze u ravnini ili izvan ravnine veze



Slika 8. Vibracije istezanje i savijanja

Infracrvena spektrofotometrija često nije primjerena za kvantitativnu spektrofotometriju jer uski maksimumi, koji su tipični za infracrvenu apsorpciju, uzrokuju odstupanja od Lombert - Beerova zakona, koji se difinira odnosom inteziteta svjetlosti prije i poslije prolaska kroz uzorak (Skoog i sur, 1999). Zakon je opisan izrazom:

$$\log I/I_0 = A = a \times l \times c; \quad A = -\log T$$

I – intezitet zračenja nakon uzorka

I_0 – intezitet zračenja koji pada na uzorak

T – transmitancija (I/I_0) – propusnost uzorka

A – apsorbancija,

a – molarni apsorpcijski koeficijent

l – debljina sloja uzorka

c – koncentracija tvari

Iz izraza Lombert – Beerova zakona vidljivo je da je količina apsorbiranog zračenja izravno proporcionalna koncentraciji tvari (Skoog i sur., 1999).

Glavni cilj IR spektrofotometrije je odrediti kemijske funkcionalne skupine u uzorku. Budući da svaka molekula ima svoje karakteristične vibracije i IR apsorpciju, upravo zbog te činjenice moguće je ostvariti cilj IR spektrofotometrije (Günzler i Gremlich, 2006).

2.5.1. Infracrveni spektrofotometar

Glavni dijelovi IR spektrofotometra su: izvor zračenja, selektor (monokromator), nosač uzorka, detektor, računalo (Thermo Nicolet Corporation, 2001):

a) Izvor zračenja

Kao izvor zračenja u IR spektrofotometru služi crno tijelo (Planckovi uređaji za zračenje) - snop energije prolazi kroz otvor koji kontrolira količinu energije koja dolazi do uzorka. Izvori zračenja mogu biti različiti i ovise o tome u kojem se području snima. Za blisko IR područje koriste se volfram - halogene žarulje. U srednjem IR području koristi se nekoliko izvora zračenja, najčešće je to „globar“ koji se sastoji od silicijeva dioksida u obliku štapića ili spirale. Također u srednjem IR području koristi se i Nernstov štapić koji je sastavljen od cirkonijeva ili iridijeva okisda. Nernstov štapić rjeđe se koristi zbog osjetljivosti na nespretno rukovanje pa dolazi do njegove deformacije. Za daleko IR područje koriste se visokotlačne živine žarulje čija plazmatska emisija nadmašuje zračenje crnoga tijela iste temperature.

b) Selektor (monokromator)

Selektor je uređaj koji sužuje zračenje do uske vrpce koju uzorak apsorbira ili emitira. Ne izvodi zračenje samo jedne valne duljine, nego skupinu susjednih valnih duljina, tzv. vrpci. Efektivna širina vrpce je ona širina vrpce u nm (nanometrima) koja odgovara širini maksimuma u polovici njegove visine.

c) <u>Nosač uzorka</u>

Ovisno o agregatnom stanju uzorka, koriste se: pastile, kivete (tekući uzorci), plinske kivete. Snop energije ulazi u uzorak te se određena valna duljina energije apsorbira ovisno o uzorku.

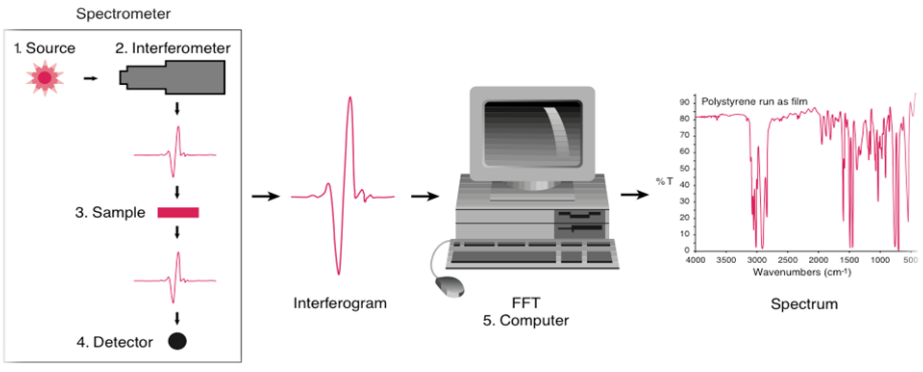
d) <u>Detektor</u>

Na detektoru dolazi do konačnog mjerenja gdje se kemijska ili fizikalna veličina pretvaraju u električni signal. Mjeri se povišenje temperature zacrnjenoga tijela smještenog na snopu izvora IR zračenja te se pretvara u električni signal.

e) <u>Računalo</u>

Izmjereni je signal digitaliziran te se prenosi na spojeno računalo, dobiveni spektri dalje se koriste za tumačenje i analiziranje spoja.

Za razliku od klasičnoga IR spektrometra, spektrometar s Fourierovom transformacijom (FT spektrometar slika 9) dodatno je opremljen interferometrom. Interferometar čini bitan dio FT – IR spektrofotometra (Günzler i Gremlich, 2006). Prednost FT – IR u odnosu na diperzni IR spektrofotometar je ta što sve frekvencije koje dolaze iz IR izvora istovremeno padaju na detektor, što znači da za vrijeme mjerenja neprekidno cijelo spektralno područje pridonosi signalu (Günzler i Gremlich, 2006).

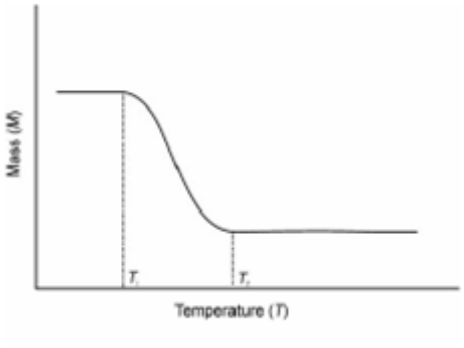


Slika 9. Shematski prikaz FTIR spektrofotometra

2.6. Termičke analize

2.6.1. Termogravimetrijska analiza TGA

Termogravimetrijska metoda najkorištenija je termalna metoda koja se koristi u raznim farmaceutskim, prehrambenim, ekološkim i dr. kemijskim analizama kako bi se utvrdila svojstva pojedinih tvari (Brown, 2001). Metoda se temelji na mjerenju gubitka ili povećanja mase uzorka ovisno o temperaturi (neizotermna TGA) ili vremenu (izotermna TGA) dok je temperatura uzorka u kontroliranoj atmosferi (N_2, O_2, He, Ar ili zrak) programirana (Brown, 2001). Promjena mase prati se očitavanjem termičke (TG) krivulje. Pomoću TG krivulje može se odrediti čistoća analitičkih uzoraka te njihova transformacija u navedenom temperaturnom rasponu. TG krivulja ima dvije karakteristične temperature: početna temperatura T_i i konačna temperatura T_f (slika 10 - prikaz T_i i T_f TG krivulje). T_i se definira kao početna temperatura koja je ujedno i najniža, a na kojoj dolazi do promjene mase uzorka. T_f se definira kao konačna temperatura na kojoj se dogodila potpuna razgradnja (Brown, 2001). Na x os nanose se vrijednosti temperature, a na y os pripadni gubitak mase u postotcima. Na osnovu gubitka mase moguće je odrediti sastav i prirodu uzorka (Brown, 2001).

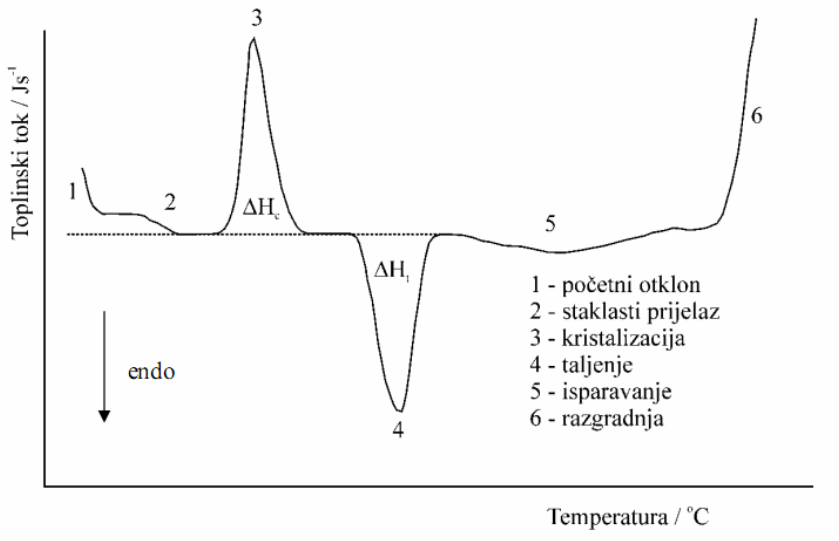


Slika 10: Prikaz T_i i T_f na TG krivulji (Izvor: web 1)

Razlika između T_f – T_i naziva se reakcijski interval (Brown, 2001). Termogravimetrijski instrument sastoji se od programske jedinice (vaga), peći (grijača), mjerača temperature i računala koji obrađuju podatke.

2.6.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC

Diferencijalna pretražna kalorimetrija analitička je metoda koja omogućuje mjerenje i opis toplinskih svojstava materijala. Analiza se vrši na način da se ispitivani i referetni materijali zagrijavaju ili hlade pri određenoj brzini promjene temperature (Brown, 2001). Pri tome se mjeri diferencijalna toplina dH/dt, potrebna da se razlika temperatura ispitivanoga i referentnoga uzorka svede na nulu (Brown, 2001). Ovom metodom mogu se odrediti različita toplinska svojstva materijala kao što su temperature i entalpije faznih prijelaza, specifični toplinski kapacitet (slika 11). Prednost je ove metode u maloj količini uzorka te relativno brzome i jednostavnome radu.



Slika 11. DSC krivulja

2.7. Ionski produkt vode - pH

Molekule vode sastoje se od jednoga atoma kisika i dva atoma vodika H – O – H. Prilikom pucanja jedne od kemijskih veza (kovalentne veze) u molekuli vode, molekula vode se raspada na vodikov ion H^+ i hidroksilni ion OH^-, ta kemijska reakcija se naziva disocijacija vode (Sikirica, 1989). H^+ se istovremeno veže za molekulu vode te nastaje oksonijev ion, H_3O^+. Radi jednostavnosti, uobičajeno se piše H^+ umjesto H_3O^+.

$$H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$$

Iz toga slijedi da je konstanta ravnoteže vode:

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Kako je voda otapalo, a ne otopljena tvar, s njom se postupa drukčije pa se u konstantama piše množinski (količinski) udio.

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{\chi(H_2O)}$$

Kako je množinski udio vode vrlo blizu 1, njegov utjecaj se može zanemariti, te je konstanta ravnoteže vode dana izrazom:

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Konstanta ravnoteže u kojoj se množe samo koncentracije $[H^+][OH^-]$ iona zovemo ionski produkt vode. Vrijednost ionskog produkta vode vrlo je niska, pri 25 °C svega 10^{-14} mol^2dm^{-6}. Koncentracija H^+ iona tada je 10^{-7} $moldm^{-3}$.

Prema definiciji pH neke otopine je negativni logaritam koncentracije vodikovih iona u ispitivanoj otopini (Atkins i Clugston,1995).

$$pH = - \log [H^+]$$

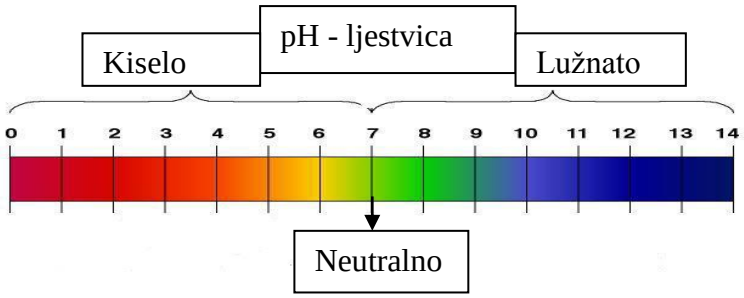
$$pOH = -\log [OH^-]$$

relacija između ove dvije vrijednosti je:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

Po okusu tvari mogu biti kisele ili lužnate. Kiselost ili lužnatost neke tvari određuje se pomoću pH ljestvice (slici 12) te je stoga pH mjera kiselosti ili lužnatosti neke tvari. Danski kemičar Sorensen 1909. godine uveo je logaritamsku ljestvicu od 0 - 14 prema kojoj se mjeri kiselost ili lužnatost otopina (Sikirica, 1989). Iz pH ljestvice vidi se da je pH kisele otopine manji od 7,0; pH neutralne otopine je 7,0; a pH lužnate otopine je veći od 7,0.



Slika 12. Prikaz pH ljestvice

Instrument pomoću kojega se pH mjeri je pH metar, za manje precizno mjerenje pH može poslužiti i indikatorski papir gdje se pomoću boja određuje pH vrijednost.

3. *Materijali i metode*

Za sintezu željezovih kompleksa nije korištena neka standardna metoda po određenoj shemi, nego su kompleksi sintetizirani miješanjem različitih koncentracija i volumena otopina željezovih soli s organskim kiselinama i EDTA.

3.1. Popis korištenih kemikalija

Tablica 5. Kemikalije koje su korištene za eksperiment.

Kemikalije	Proizvođač	Čistoća	Molarna masa g/mol
Željezo(II) sulfat heptahidrat (kristali)	Kemika	p.a.	278,02
Željezo(III) nitrat nonahidrat	Kemika	p.a.	404,00
Oksalna kiselina dihidrat	T.T.T.	p.a.	126,03
EDTA	VWR BDH Prolabo	p.a.	372,24
Limunska kiselina	T.T.T.	p.a	210,14
Vinska kiselina	T.T.T.	p.a	150,01
Maleinska kiselina	T.T.T.	p.a	98,06
Ftalna kiselina	T.T.T.	p.a	148,1
Destilirana voda	-	-	18,01

3.2. Priprema otopina za kompleksiranje spojeva

Za pripremu kompleksnih spojeva korištene su u tablici 5 navedene organske kiseline, EDTA i soli željeza. Kako su za eksperiment bili potrebni željezovi ioni, željezove soli su otopljene u destiliranoj vodi u omjeru koji se nalazi u tablici 6. Iz tako dobivene vodene otopine pripremljene su otopine koncentracija 0,01 mol/l; 0,03 mol/l; 0,05 mol/l; 0,07 mol/l; 0,09 mol/l i 0,1 mol/l željezovih(II) i željezovih(III) iona. Otopine organskih kiselina i EDTA pripremljene su također pri različitim koncentracijama (tablica 7). Tako pripremljeni reagensi miješani su u različitim kombinacijama koje su sve navedene u tablicama 8 – 18.

Tablica 6. Priprema vodenih otopina željezovih soli.

$Fe(NO_3)_3$ x 9 H_2O	15 g u 100ml H_2O; c= 3, 71 mol/l
Fe SO_4 x 7 H_2O	12,5 g u 25 ml H_2O; c=1,75 mol/l

Tablica 7. Priprema vodenih otopina kiselina i etilendiamintetraoctene kiseline EDTA.

Oksalna kiselina	17,01 g u 100ml (H_2O); c= 1,35 mol/l 16,70 g u 25ml (H_2O); c= 5,3 mol/l
Vinska kiselina	(1:3) 20g u 25ml (H_2O); c= 3, 5 mol/l (1:2) 13,5g u 15ml (H_2O); c= 6 mol/l
maleinska kiseline	14,71g u 150ml (H_2O); c= 1 mol/l
Limunska kiselina	31,52g u 150ml (H_2O); c= 1 mol/l
EDTA	55,84g u 150ml (H_2O); c= 1 mol/l
Ftalna kiselina	13 g u 325ml (H_2O); c= 0,27 mol/l

Tablica 8. Priprema uzoraka: $FeSO_4$ x $7H_2O$ (Fe^{2+}) s ftalnom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / volumen	0,27 mol/l ftalna kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	2,33
	10ml	10ml	2,26
0,03 mol/l	5ml	10ml	2,37
	10ml	10ml	2,31
0,05 mol/l	5ml	10ml	2,26
	10ml	10ml	2,24
0,07 mol/l	5ml	10ml	2,27
	10ml	10ml	2,24
0,09 mol/l	5ml	10ml	2,28
	10ml	10ml	2,24
0,1 mol/l	5ml	10ml	2,27
	10ml	10ml	2,25

Tablica 9. Priprema uzoraka: $FeSO_4$ x $7H_2O$ (Fe^{2+}) s limunskom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / volumen	0,1 mol/l limunska kiselina/ volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/L	5ml	10ml	1,83
	10ml	10ml	1,86
0,03 mol/L	5ml	10ml	1,79
	10ml	10ml	1,82
0,05 mol/L	5ml	10ml	1,77
	10ml	10ml	1,80
0,07 mol/L	5ml	10ml	1,74
	10ml	10ml	1,78
0,09 mol/L	5ml	10ml	1,73
	10ml	10ml	1,79
0,1 mol/L	5ml	10ml	1,74
	10ml	10ml	1,78

Tablica 10. Priprema uzoraka: $FeSO_4$ x $7H_2O$ (Fe^{2+}) s maleinskom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / volumen	0,1 mol/l maleinska kiselina/ volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	1,46
	10ml	10ml	1,46
0,03 mol/l	5ml	10ml	1,41
	10ml	10ml	1,44
0,05 mol/l	5ml	10ml	1,39
	10ml	10ml	1,41
0,07 mol/l	5ml	10ml	1,38
	10ml	10ml	1,41
0,09 mol/l	5ml	10ml	1,36
	10ml	10ml	1,40
0,1 mol/l	5ml	10ml	1,36
	10ml	10ml	1,39

Tablica 11. Priprema uzoraka: $FeSO_4$ x $7H_2O$ (Fe^{2+}) s EDTA uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / volumen	0,1 mol/L EDTA/ volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/L	5ml	10ml	4,21
	10ml	10ml	3,39
0,03 mol/L	5ml	10ml	3,83
	10ml	10ml	3,55
0,05 mol/L	5ml	10ml	3,72
	10ml	10ml	3,28
0,07 mol/L	5ml	10ml	3,26
	10ml	10ml	3,17
0,09 mol/L	5ml	10ml	3,46
	10ml	10ml	3,06
0,1 mol/L	5ml	10ml	3,39
	10ml	10ml	3,01

Tablica 12. Priprema uzoraka: $FeSO_4$ x $7H_2O$ (Fe^{2+}) s oksalnom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $FeSO_4$ x $7H_2O$ / volumen	Konc. oksalna kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	10ml	0,3 mol/l / 20 ml	1,46
	10ml	O,3 mol/l / 15 ml	1, 46
0,03 mol/l	10ml	2,1 mol/l / 10 ml	1,11
	10ml	1,5 mol/l / 6 ml	1, 19
	10ml	1 mol/l / 10 ml	1,23
0,05 mol/l	10ml	2,1 mol/l / 10 ml	1, 12
	10ml	1,5 mol/l / 10 ml	1,20
	10ml	1 mol/l / 10 ml	1,23
0,09 mol/l	10ml	2,1 mol/l / 10 ml	1,15
	10ml	1,5 mol/l / 10 ml	1,21
	10ml	1 mol/l / 10 ml	1,26
0,1 mol/l	5ml	2,1 mol/l / 2 ml	1,15
	5ml	1,5 mol/L / 10 ml	1,25

Tablica 13. Priprema uzoraka: $Fe(NO_3)_3$ x $9H_2O$ (Fe^{3+}) s vinskom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $9H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $7H_2O$ / volumen	1 mol/l vinska kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	2,00
	10ml	10ml	1,91
0,03 mol/l	5ml	10ml	1,75
	10ml	10ml	1,64
0,05 mol/l	5ml	10ml	1,61
	10ml	10ml	1,51
0,07 mol/l	5ml	10ml	1,49
	10ml	10ml	1,41
0,09 mol/l	5ml	10ml	1,42
	10ml	10ml	1,33
0,1 mol/l	5ml	10ml	1,37
	10ml	10ml	1,31

Tablica 14. Priprema uzoraka: $Fe(NO_3)_3$ x $9H_2O$ (Fe^{3+}) s oksalnom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $9H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $7H_2O$ / volumen	1 mol/l oksalna kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	1,27
	10ml	10ml	1,25
0,03 mol/l	5ml	10ml	1,20
	10ml	10ml	1,18
0,05 mol/l	5ml	10ml	1,15
	10ml	10ml	1,13
0,07 mol/l	5ml	10ml	1,12
	10ml	10ml	1,09
0,09 mol/l	5ml	10ml	1,09
	10ml	10ml	1,07
0,1 mol/l	5ml	10ml	1,06
	10ml	10ml	1,04

Tablica 15. Priprema uzoraka: $Fe(NO_3)_3$ x $9H_2O$ (Fe^{3+}) s maleinskom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $9H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $7H_2O$ / volumen	1 mol/l maleinska kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	1,27
	10ml	10ml	1,28
0,03 mol/l	5ml	10ml	1,24
	10ml	10ml	1,25
0,05 mol/l	5ml	10ml	1,24
	10ml	10ml	1,22
0,07 mol/l	5ml	10ml	1,21
	10ml	10ml	1,22
0,09 mol/l	5ml	10ml	1,21
	10ml	10ml	1,19
0,1 mol/l	5ml	10ml	1,19
	10ml	10ml	1,18

Tablica 16. Priprema uzoraka: $Fe(NO_3)_3$ x $9H_2O$ (Fe^{3+}) s limunskom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $9H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $7H_2O$ / volumen	1 mol/l limunska kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	1,51
	10ml	10ml	1,53
0,03 mol/l	5ml	10ml	1,44
	10ml	10ml	1,40
0,05 mol/l	5ml	10ml	1,36
	10ml	10ml	1,31
0,07 mol/l	5ml	10ml	1,30
	10ml	10ml	1,24
0,09 mol/l	5ml	10ml	1,26
	10ml	10ml	1,21
0,1 mol/l	5ml	10ml	1,25
	10ml	10ml	1,18

Tablica 17. Priprema uzoraka: $Fe(NO_3)_3$ x $9H_2O$ (Fe^{3+}) s ftalnom kiselinom uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $9H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $7H_2O$ / volumen	0,27 mol/l ftalna kiselina / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/l	5ml	10ml	2,17
	10ml	10ml	2,00
0,03 mol/l	5ml	10ml	1,80
	10ml	10ml	1,73
0,05 mol/l	5ml	10ml	1,67
	10ml	10ml	1,62
0,07 mol/l	5ml	10ml	1,61
	10ml	10ml	1,55
0,09 mol/l	5ml	10ml	1,54
	10ml	10ml	1,50
0,1 mol/l	5ml	10ml	1,55
	10ml	10ml	1,49

Tablica 18. Priprema uzoraka: $Fe(NO_3)_3$ x $9H_2O$ (Fe^{3+}) s etilendiamintetraoctenom kiselinom EDTA uz izmjerene pH vrijednosti.

Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $9H_2O$ / koncentracije	Vodena otopina $Fe(SO_3)_3$ x $7H_2O$ / volumen	0,5 mol/l EDTA / volumen	pH uzorka / 25 °C
0,01 mol/	5ml	10ml	4,33
	10ml	10ml	4,07
0,03 mol/l	5ml	10ml	3,99
	10ml	10ml	3,92
0,05 mol/l	5ml	10ml	3,74
	10ml	10ml	3,93
0,07 mol/l	5ml	10ml	4,03
	10ml	10ml	3,88
0,09 mol/l	5ml	10ml	4,03
	10ml	10ml	3,70
0,1 mol/l	5ml	10ml	4,00
	10ml	10ml	3,73

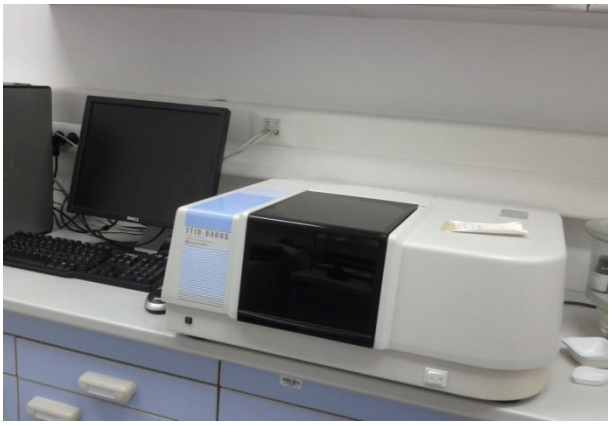
Nakon što su uzorci pripremljeni na način naveden u tablicama od 8 do 18, otopine su ostavljene na sobnoj temperaturi (22 – 25 °C) kako bi dobili netopive taloge i kristale. Uzorci

su promatrani te su bilježena zapažanja. Uzorci u kojima se pojavio talog su profiltrirani, sušeni, izvagani te analizirani.

3.3. Instrumentalne metode

3.3.1. Infracrvena spektrofotometrija

Infracrveni (IR) spektri uzoraka snimljeni su pomoću spektrofotometra Shimadzu FTIR 8400S koji radi u valnom području od 400 – 4000 cm^{-1} (slika 13). Uzorci su za snimanje pripremljeni tehnikom KBr pastile. Ova tehnika temelji se na priređivanju što homogenije smjesa uzorka i kalijeva bromida (KBr spektrometrijske čistoće) u omjeru 1:100 (uzorak 1 mg : KBr 100 mg). Obrađeni podaci prikazani su koristeći IR Solution 1.30. programskog paketa pod Windows XP operativnim sustavom.



Slika 13. Shimadzu FTIR 8400S spektrometar

3.2.1.1. Priprema uzorka za infracrvenu spektrofotometriju

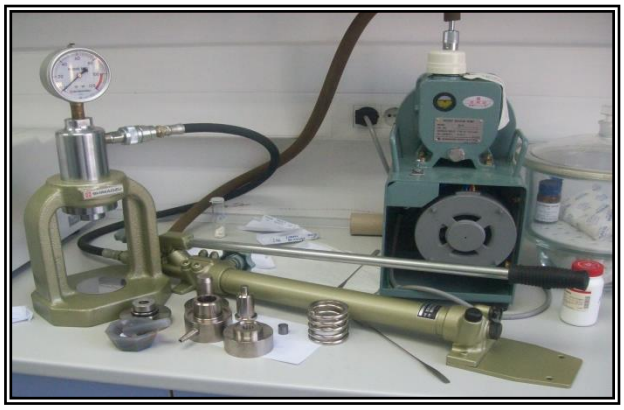
Za snimanje pomoću IR spektrometra uzorak se mora pripremiti na točno određeni način kako bi snimanje bilo uspješno. Gotovo za svako snimanje potrebno je mijenjati agregatno stanje, koncentraciju ili teksturu uzorka kako bi se mogao snimati u za to predviđenom nosaču (Gunzler i Gremlich, 2006). Za naše uzorke bilo je potrebno mijenjati teksturu uzorka iz kristala u prah kako bi se dobila kompaktna smjesa za pripravljanje pastile. Uzorci dobivenih kristala snimani su tehnikom KBr pastile te su u skladu s tom tehnikom bili i pripremljeni.

3.2.1.1.1. Priprema pastile za IR

Uzorci za snimanje IR spektra pripremljeni su pomoću kalijevog bromida, KBr i hidraulične preše za pripremu pastile.

Kristali KBr–a su propusni za IR zračenje do valne duljine od 400 cm^{-1} (Günzler i Gremlich, 2006), a tehnika KBr pastile pogodna je za tvrde tvari koje se mogu pretvoriti u prah. Kalijev bromid koji se koristi za IR spektrometriju izrazito je čist tzv. spektrofotometrijske čistoće. KBr dolazi u obliku bijeloga praha koji je jako higroskopan te ga treba čuvati u eksikatoru. Posebno je higroskopan kad se samelje u fini prah za pastilu jer je tada površina veća te se s uzorcima treba brzo i pažljivo postupati (Gunzler, Gremlich, 2006).

Hidraulička preša i kalupi za izradu pastile prikazani su na slici 14.



Slika 14. Hidraulična preša i kalup za izradu pastile

Pastila je pripremljena na način da je na analitičkoj vagi izvagano oko 100 mg KBr–a i 1 mg uzorka dobivenoga kompleksa. Odvagane količine prebačene su u ahatni tarionik u kojem se usitnjava do homogene praškaste strukture. Nakon miješanja i usitnjavanja, uzorak se prebaci u kalup koji je posložen po određenoj proceduri i postavi u hidrauličnu prešu koja je priključena na vakuum crpku. Pritiskom se u preši povećava tlak do oko 80 bara, te se ostavi oko 2 min kako bi se dobila pravilna pastila kao što je prikazano na slici 15. Nakon tog pastila se pažljivo vadi i postavlja u nosač za pastile koji se postavlja u IR spektrofotometar. Nakon svakoga prešanja, kalup za pripremanje pastile treba se temeljito očistiti etanolom jer ostaci vrlo hidroskopnoga KBr–a korodiraju.

Slika 15. Pripremljena pastila za snimanje IR spektra

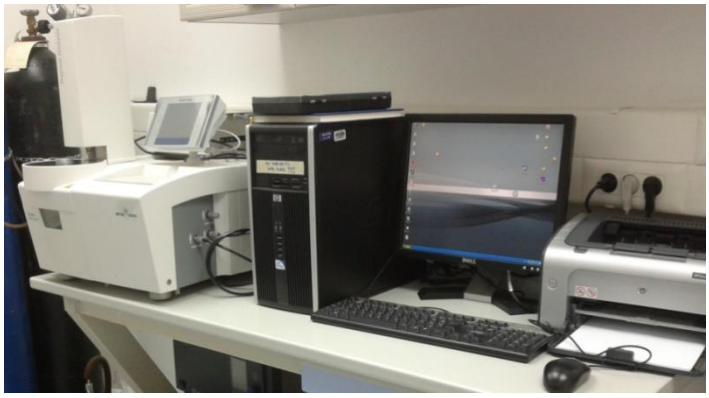
3.2.1.1.2. Snimanje spektra uzorka

Prednost ove tehnike je u vrlo maloj količini uzorka za analizu. Infracrvena spektrofotometrija koristi infracrveno područje spektra elektromagnetskog zračenja. Infracrvena zračenja apsorbiraju molekule pri valnim duljinama molekulskih vibracija. Upravo zbog toga IR spektroskopijom moguće je odrediti od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji (Gunzler, Gremlich, 2006).

Snimanje se provodi na način da se prvo snimi pozadinski spektar (*background spectrum*). To je spektar bez uzorka u uređaju i na njemu su prikazane apsorpcije vode i ugljičnog dioksida iz zraka. Nakon toga slijedi snimanje spektra uzorka. Računalo automatski oduzima pozadinski spektar od spektra uzorka.

3.2.2. Termička analiza TGA/DSC

Termička mjerenja izvršena su pomoću simultanog TGA/DSC uređaja METTLER TOLEDO System 1 (slika16). Mjerenja su izvršena u kontroliranim uvjetima zraka u temperaturnom intervalu od 30 °C do 550 °C, s brzinom snimanja od 10 °C/min, a brzina protoka plina je 200 cm^3 u minuti. Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STARe Software 10.0.



Slika 16. METTLER TOLEDO TGA/DSC System 1

3.2.2.1. Priprema uzorka za TGA/DSC analizu

Priprema uzorka za termičku analizu jako je bitna jer utječe na kvalitetu snimanja. Izbor posudice također je od velike važnosti. Posudica služe kao spremnik u kojem se nalazi uzorak za snimanje. Uloga same posudice je da štiti mjernu ćeliju od direktnog kontakta s uzorkom (Wagner, 2009). Materijal za posudicu treba biti inertan te ne smije reagirati s uzorkom u ispitivanom temperaturnome intervalu (Wagner, 2009).

Aluminijska posudica s poklopcem u koju se stavlja uzorak izvaže se na analitičkoj vagi te se masa zabilježi. U izvaganu se posudicu do više od pola stavlja pomoću posebne špatule uzorak, nakon čega se pomoću valjka sav uzorak u posudici pritisne da pokrije dno same posudice. Tako pripremljena posudica zatvara se odgovarajućim poklopcem te se dobro zatvori tako da se rubovi poklopca savinu prema posudici. Posudica s uzorkom ponovno se važe te se od te mase oduzme masa prazne posudice kako bi se dobila masa uzorka. Nakon vaganja, prije postavljanja posudice u uređaj, na vrhu posudice izbuše se 3 rupice pomoću odgovarajuće igle. Nakon svih tih priprema uzorak je spreman za analizu.

3.2.3. Mjerenje pH

Svim pripremljenim uzorcima mjeren je pH pomoću pH – metra marke Mettler toledo MC 226 (slika 17) sa staklenom kombiniranom elektrodom. pH metar je baždaren pomoću puferskih otopina (pH = 2 i 11). Svakom od uzoraka mjeren je pH na način da se staklena kombinirana elektroda uranjala u pripremljenu otopinu te su izmjerene vrijednosti pH bile zabilježene. Temperatura pri kojoj je mjerenje vršeno bila je sobna, tj. 22 – 25 °C.

Slika 17. METTLER TOLEDO MC 226 s staklenom kombiniranom elektrodom

4. Rezultati

Za pripremu željezovih kompleksa bilo je pripremljeno ukupno 133 uzorka. Kako je bilo za očekivati, nisu dobiveni talozi iz svih pripremljenih otopina. U tablici 19 prikazani su rezultati taloženja iz svih pripremljenih otopina.

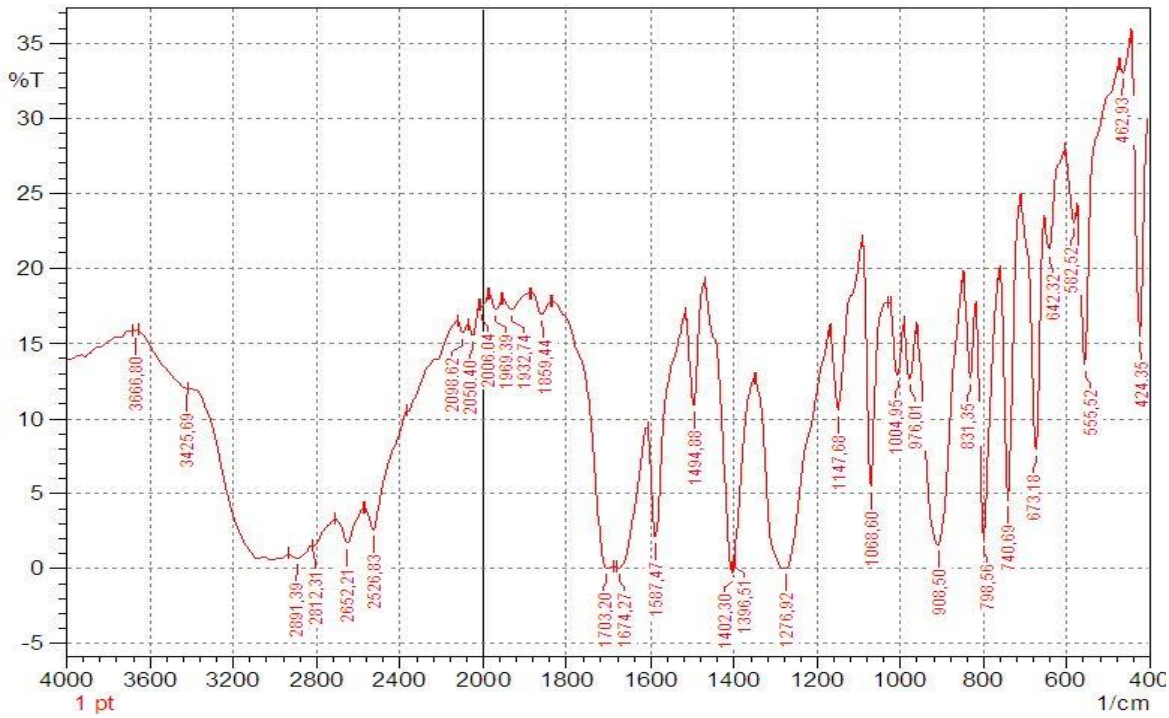
Tablica 19. Rezultati kristalizacije uzoraka.

Oznaka uzorka	Taloženja	Oznaka uzorka	Taloženja
1 pt	bijeli kristali	11E	bijeli kristali
2pt	bijeli kristali	12E	bijeli kristali
3pt	bijeli kristali	1ox	-
4pt	svijetlo smeđi kristali	2ox	-
5pt	svijetlo smeđi kristali	3ox	žuti kristali
6pt	smeđi kristali	4ox	žuti kristali
		5ox	žuti kristali
7pt	smeđi kristali	6ox	žuti kristali
8pt	smeđi kristali	7ox	žuti kristali
		8ox	žuti kristali
9pt	smeđi kristali	9ox	žuti kristali
10pt	smeđi kristali	10ox	žuti kristali
		11ox	žuti kristali
11pt	bijeli kristali	12ox	žuti kristali
12pt	bijeli kristali	13ox	žuti kristali
1c	-	1TN	-
2c	-	2TN	-
3c	-	3TN	-
4c	-	4TN	-
5c	-	5TN	-
6c	-	6TN	-
7c	-	7TN	-
8c	-	8TN	-
9c	-	9TN	-
10c	-	10TN	-
11c	-	11TN	-
12c	-	12TN	-
1m	-	1oxN	žuti kristali
2m	-	2oxN	žuti kristali
3m	-	3oxN	žuti kristali
4m	-	4oxN	žuti kristali
5m	-	5oxN	žuti kristali
6m	-	6oxN	žuti kristali
7m	-	7oxN	žuti kristali
8m	-	8oxN	žuti kristali
9m	-	9oxN	žuti kristali
10m	-	10oxN	žuti kristali
11m	-	11oxN	žuti kristali
12m	-	12oxN	žuti kristali
1E	bijeli kristali	1mN	-
2E	bijeli kristali	2mN	-
3E	bijeli kristali	3mN	-
4E	bijeli kristali	4mN	-
5E	bijeli kristali	5mN	-
6E	bijeli kristali	6mN	-
7E	bijeli kristali	7mN	-

8E	bijeli kristali	8mN	-
9E	bijeli kristali	9mN	-
10E	bijeli kristali	10mN	-
1phN	žuti kristali	11mN	-
2phN	narančasti kristali	12mN	-
3phN	narančasti kristali	1cN	-
4phN	narančasti kristali	2cN	-
5phN	narančasti kristali	3cN	-
6phN	narančasti kristali	4cN	-
7phN	narančasti kristali	5cN	-
8phN	narančasti kristali	6cN	-
9phN	narančasti kristali	7cN	-
10phN	narančasti kristali	8cN	-
11phN	narančasti kristali	9cN	-
12phN	narančasti kristali	10cN	-
1EN	bijeli kristali	11cN	-
2EN	bijeli kristali	12cN	-
3EN	bijeli kristali		
4EN	bijeli kristali		
5EN	bijeli kristali		
6EN	bijeli kristali		
7EN	bijeli kristali		
8EN	bijeli kristali		
9EN	bijeli kristali		
10EN	bijeli kristali		
11EN	bijeli kristali		
12EN	bijeli kristali		

Uzorci tj. nastali talozi analizirani su IR spektrofotometrjom i termičkom analizom (TGA/DSC).

4.1. Analiza rezultata IR spektrofotometrije



Slika 18. IR spektar uzorka željeza 2+ i ftalne kiseline (uzorak 1pt snimljen u području od 4000 do 400 cm^{-1}).

Slika 18 prikazuje minimume transmitancije (% - T) pri određenim valnim duljinama, odnosno valnim brojevima. Svaka od valnih duljina je karakteristična za određenu vezu odnosno funkcionalnu skupinu u ispitivanom uzorku.

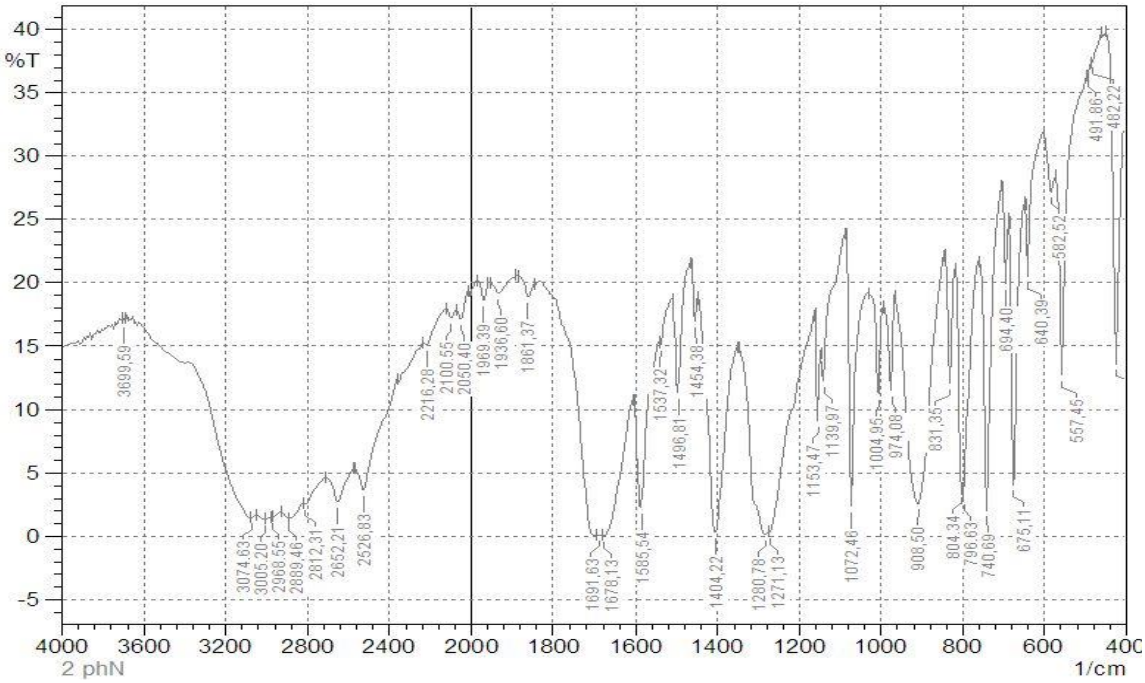
Tablica 20. IR spektroskopski podatci za uzorak 1pt.

Valna duljina / cm^{-1}	Transmitancija / %	Odgovarajuče područje vibracije
2812,31 w	2,51	C – H
2652,21 w	2,675	
2526,83 w	3,651	
2050,4 w	17,184	
1969,39 m	18,66	
1703, 2 s	0,005	ν (C = O)
1587,47 m	2,057	benzensko rastezanje

1147,68 m	10,566	Δ C – O savijanje
1004,55 m	11,221	= C – H
908,5 s	2,592	δ (O – H)
831, 35 m	12,084	
740,69 s	1,99	C – H
582,52	27,107	
424,35	13,639	

Intenzitet pikova: vs, vrlo jak; s, jak; m, srednji; w, slab

Tablica 20 prikazuje najznačajnije valne duljine u cm^{-1} i minimume transmitancije uz naznačene karakteristične veze.



Slika 19. IR spektar uzorka željeza 3+ i ftalne kiseline (uzorak 2phN snimljen u području od 4000 do 400 cm^{-1}).

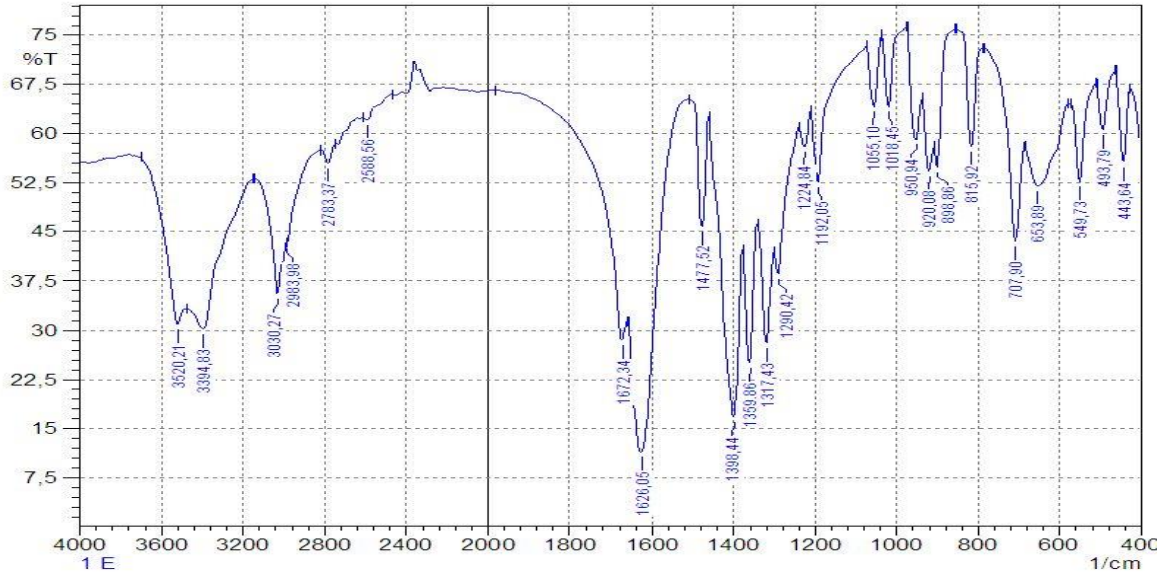
Na slici 19 prikazan je IR spektar uzorka 2phN s odgovarajućim minimumima transmitancije koji odgovaraju ftalnoj kiselini (detaljniji opis nalazi se u raspravi). Na apscisi su prikazane određene valne duljine u cm^{-1}, a na ordinati transmitancija u %.

Tablica 21. IR spektroskopski podatci za uzorak 2phN.

Valna duljina / cm^{-1}	Transmitancija / %	Odgovarajuće područje vibracije
2216,28 m	15,135	= C – H
1537,32m	15,059	ν C = O
1496,81s	11,35	
1454,38 m	16,976	C – C u prstenu
1404,22 s	0,314	ν C = O
1004,95	11,221	= C - H
974,08 m	11,469	δ (O – H)
908,5 s	2,592	
831,34	3,485	
796,63	2,972	
740,69s	1,99	C – H
694,4 w	19,931	C – C
675,11s	4,032	C – H out-of-plane
649,39	20,489	
557,45	12,736	

Intenzitetpikova: vs, vrlo jak; s, jak; m, srednji; w, slab

U tablici 21 su prikazane najznačajnije valne duljine u cm^{-1} i inteziteti uz karakteristične veze za uzorak 2phN.



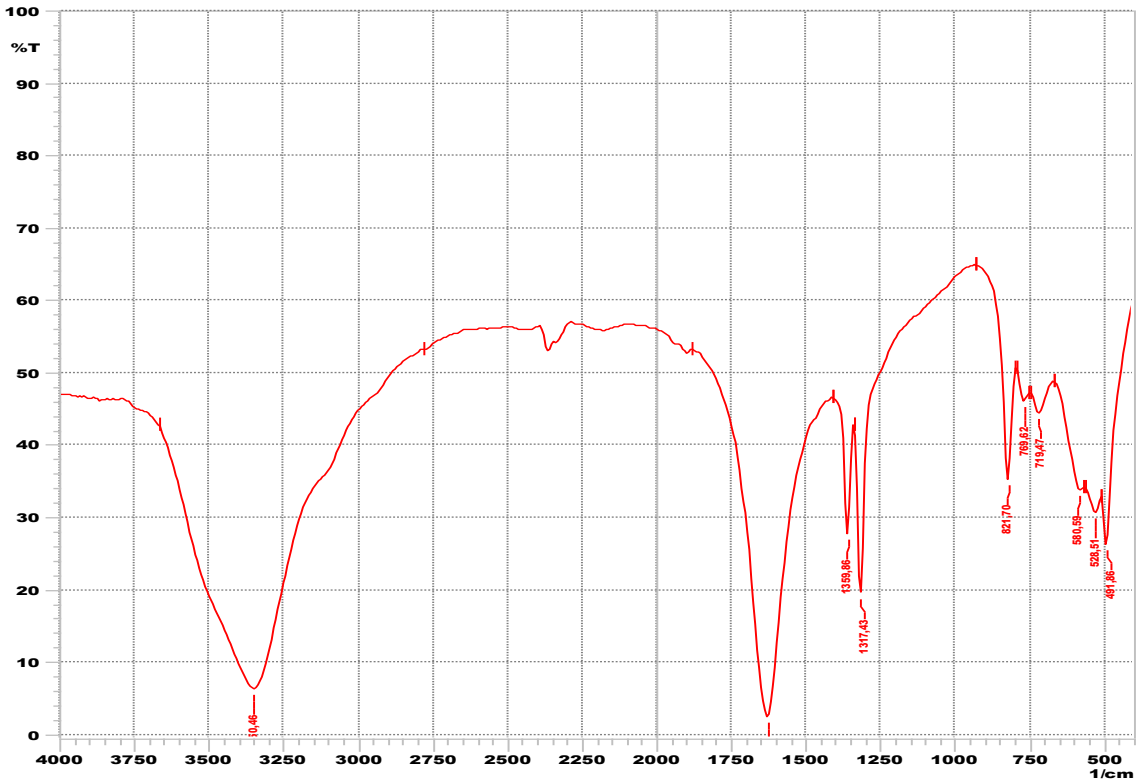
Slika 20. IR spektar uzorka željeza 2+ i EDTA (uzorak 1E snimljen u području od 4000 do 400 cm^{-1}).

Tablica 22. IR spektroskopski podatci za uzorak 1E, željezo 2+ i EDTA.

Valna duljina / cm^{-1}	Transmitancija / %	Odgovarajuće područje vibracije
3520,21	30,864	ν (O – H)
3394,83	30,185	
3030,27	35,58	
1626,05 vs	11,358	δ H – OH + ν (C= O)
1477,52 s	45,761	δ ($CH_{2)}$
1359,86 s	25,002	ν (COO^-)
1317,43 m	27,959	δ (CH_2) + ν (C – C)
1224,84 m	57,971	ν (CNC)
1192,05 w	52,582	
1055,1	64,037	ν (CN)
1018,45	64,102	
950,94 m	59,022	ν (C –C)
920,08 m	54,262	
815,92 m	58,002	
707,9 s	43,624	ρ (CH_2)
653,89	51,956	
549,73	52,591	
493,79	60,441	
443,64	55,516	

Intenzitetpikova: vs, vrlo jak; s, jak; m, srednji; w, slab

Tablica 22 prikazuje najznačajnije valne duljine i transmitancije u uzorku 1E.



Slika 21. IR spektar kompleksa željeza 2+ i oksalne kiseline (uzorak 4ox snimljen u području od 4000 do 400 cm^{-1}).

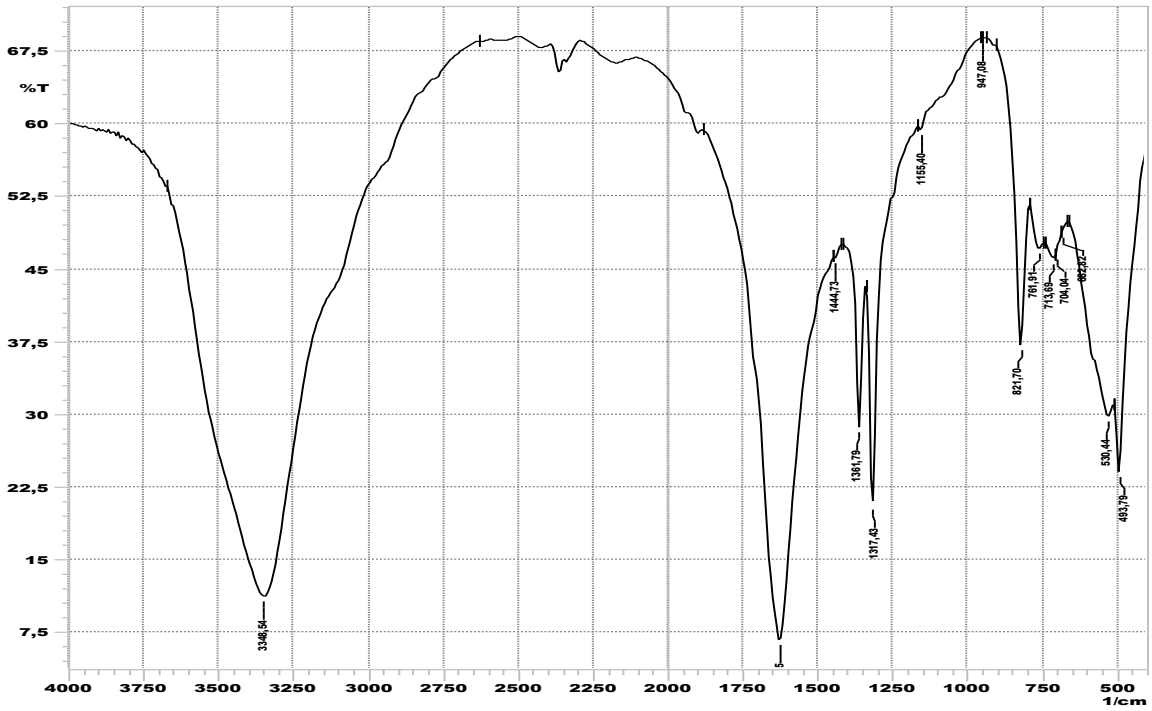
Na slici 21 su uočljivi minimumi (% T – transmitancije) pri određenim valnim duljinama odnosno valnim brojevima. Svaki od njih karakterističan je za određenu vezu odnosno funkcionalnu skupinu u mjerenom uzorku (detaljni opis nalazi se u raspravi).

Tablica 23. IR spektroskopski podatci za uzorak 4ox kompleksa željezo(II) oksalata.

Valna duljina / cm^{-1}	Transmitancije / %	Odgovarajuće područje vibracije
491,86	26,309	v (Fe-O) ?
528,51 m	30,749	deformacija prstena
580,59	33,857	
719,47 w	44,414	ρH_2O
769,62	46,219	
821,70 s	35,335	δ (O-C-O) + v (C-C)
1317,43 vs	19,552	v (C-O)
1359,86 s	27,816	v (C-O)
1627,97 vs	2,528	v (C-O)
3350,46vs, br	6,435	V (OH^-) (H_2O)

Intenzitet pikova: vs, vrlo jak; s, jak; m, srednji; w, slab

Tablica 23 predstavlja izdvojene najznačajnije valne duljine u cm^{-1} i intenzitete uz naznačene karakteristične veze za dobiveni kompleks uzorka 4ox.



Slika 22. IR spektar kompleksa željeza 3+ i oksalne kiseline (uzorak 12 oxN snimljen u području od 4000 do 400 cm^{-1}).

Slika 22 predstavlja minimume transmitancije koji odgovaraju karakterističnim vezama za kompleks željezo(II) oksalat. Na apscisi su prikazane određene valne duljine u cm^{-1}, a na ordinati transmitancija u %.

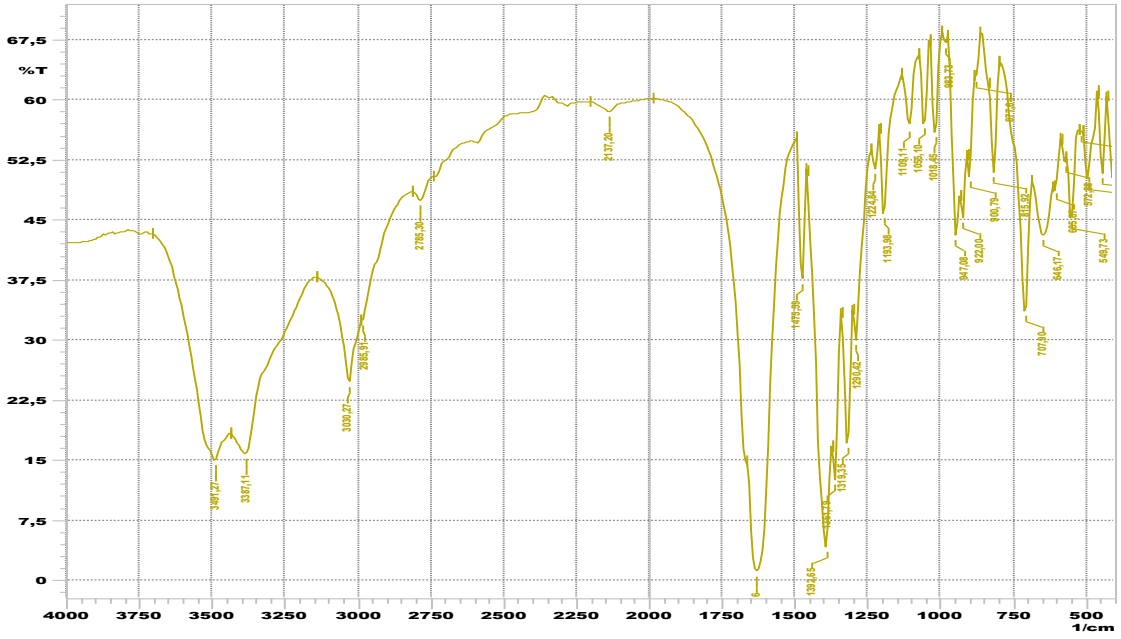
Tablica 24. IR spektroskopski podatci za uzorak 12 oxN kompleks željezo (II) oksalat.

Valna duljina / cm^{-1}	Transmitancija / %	Odgovarajuće područje vibracije
493,79	24,125	v (Fe-O) ?
530,44 m	29,824	deformacija prstena
682,82	48,761	
704,04	46,411	
713,69 w	46,095	ρH_2O
761,91	47,135	
821,70	37,257	δ (O-C-O) + v (C-C)
947,08	68,850	

1155,40	59,393	
1317,43 vs	20,768	v (C-O)
1361,79 s	28,677	v (C-O)
1444,73	46,195	
1626,05 vs	6,754	v (C-O)
3348,54	11,203	v (OH^-) (H_2O)

Intezitet pikova: vs, vrlo jak; s, jak; m, srednji; w, slab

U tablici 24 su prikazane najznačajnije valne duljine i transmitancija za kompleks željezo(II) oksalat dehidrat (uzorka 12oxN). Detaljni opisi valnih duljina navedeni su u raspravi.



Slika 23. IR spektar kompleksa željeza 3+ EDTA (uzorak EN snimljen u području od 4000 do 400 cm^{-1}).

Slika 23 predstavlja IR – spektar s karakterističnim minimumima koji su dobiveni snimanjem kompleksa željezo 3+ EDTA. Na apscisi su prikazane vrijednosti valnih duljine u cm^{-1} a na ordinati intezitet transmintacije u % za ispitivani kompleks.

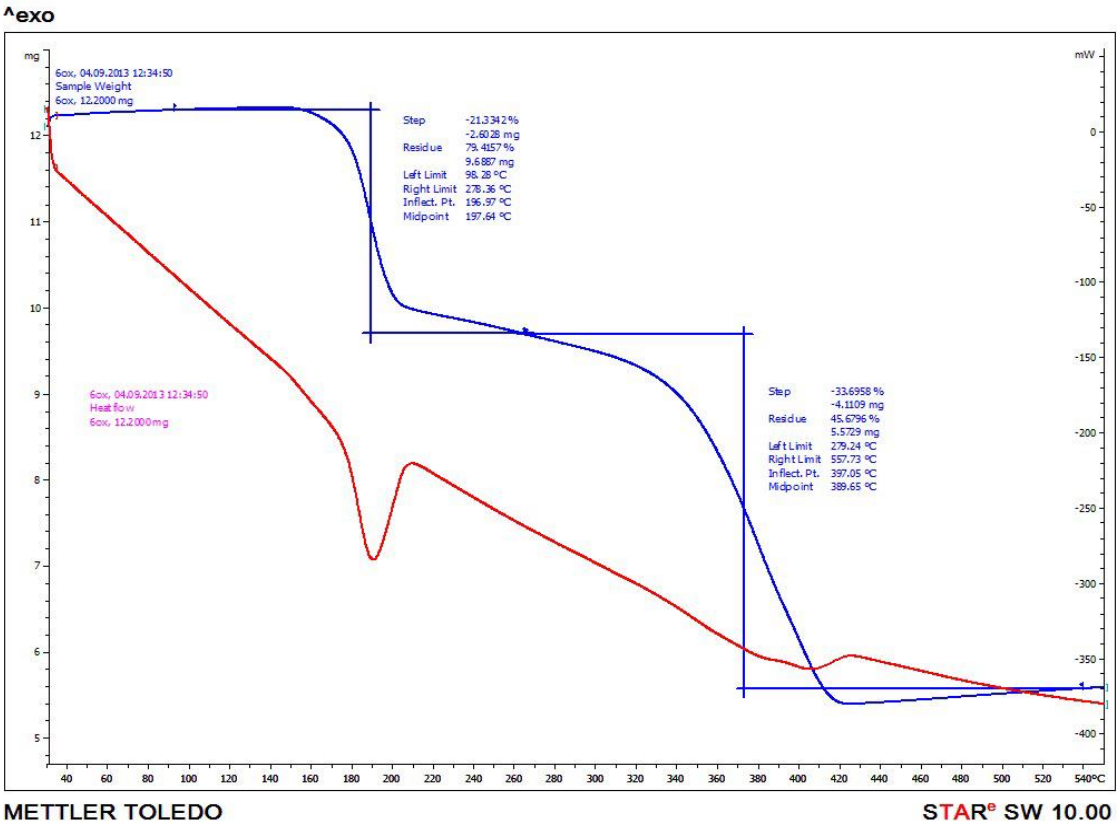
Tablica 25. IR spektroskopski podatci za uzorak EN kompleks željezo 3+ EDTA.

Valna duljina / cm^{-1}	Transmitancija / %	Odgovarajuče područje vibracije
515,01 w	56,129	
549,73 w	45,358	
572,88m	52,35	$\rho_w(H_2O)$
605,67w	48,925	$\pi(C=O)$
646,17m	43,136	$\rho(H_2O)$
707,9s	33,719	$\rho_w(CH_3)$
815,92m vs	50,96	$v_{as}(C_3N)$
900,79w	50,479	
922m	45,367	
947,08m	43,143	
983,73w	67,054	
1018,45m	55,997	
1055,1w vs	57,123	$v_{as}(C_3N)$
1109,11m	56,697	v(CN)
1193,98w	45,831	v(CNC)
1224,84w	51,369	
1290,42v w	29,964	
1319,35m	17,152	$\delta(CH_2)+v(C-CO_2)$
1361,79s	12,634	$\delta(CH_2)$
1392,65vs	4,221	(COO^-)
1475,59m	37,588	$\delta(CH_2)$
1633,76vs	1,089	$v_{as}(COO^-)$
2785,3w	47,48	v (CH_2)
3030,27	24,8	C – CH
3387,11s	15,796	v_s (OH) H_2O
3491,27s	15,078	v_{as} (OH) H_2O

Intezitet pikova: vs, vrlo jak; s, jak; m, srednji; w, slab

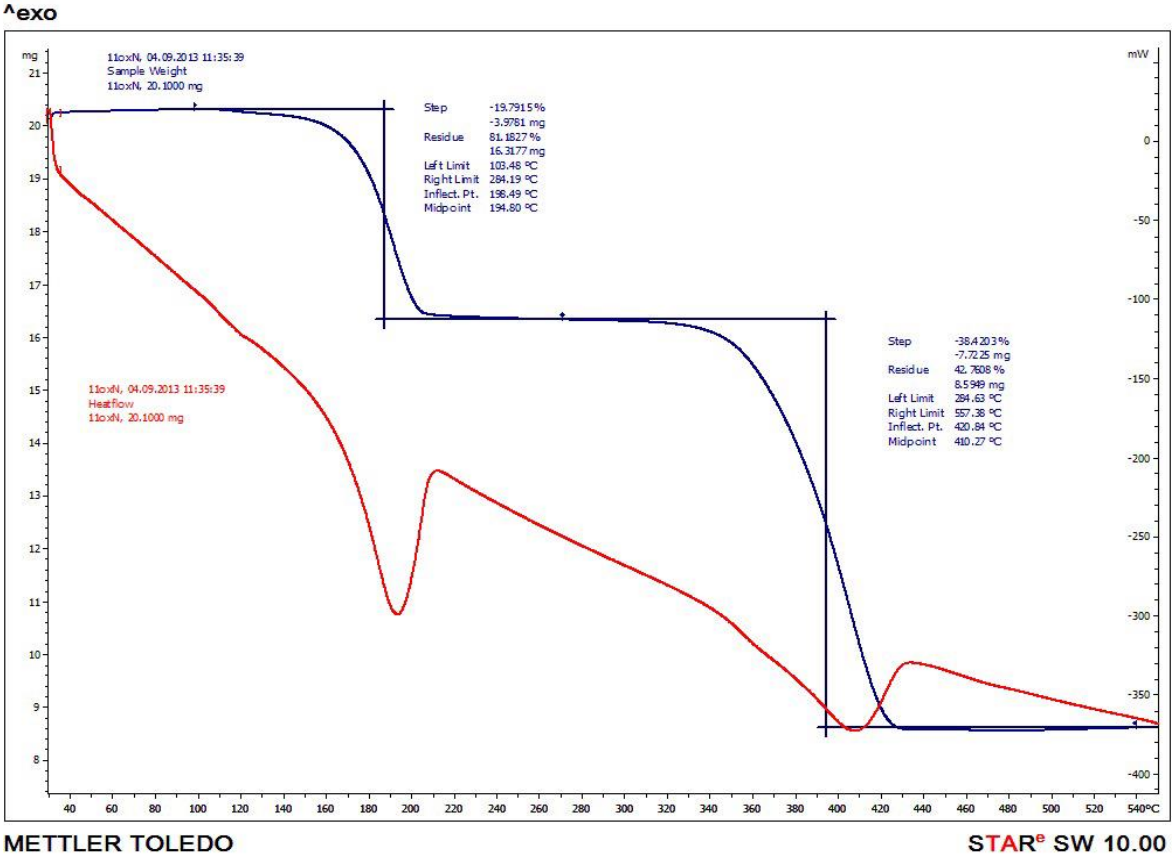
U tablici 25 su navedene najznačajnije skupine s odgovarajućim valnim duljinama koje su prisutne u dobivenom kompleksu željezo 3+ EDTA.

4.2. Rezultati termogravimetrijske analize (TGA/DSC)



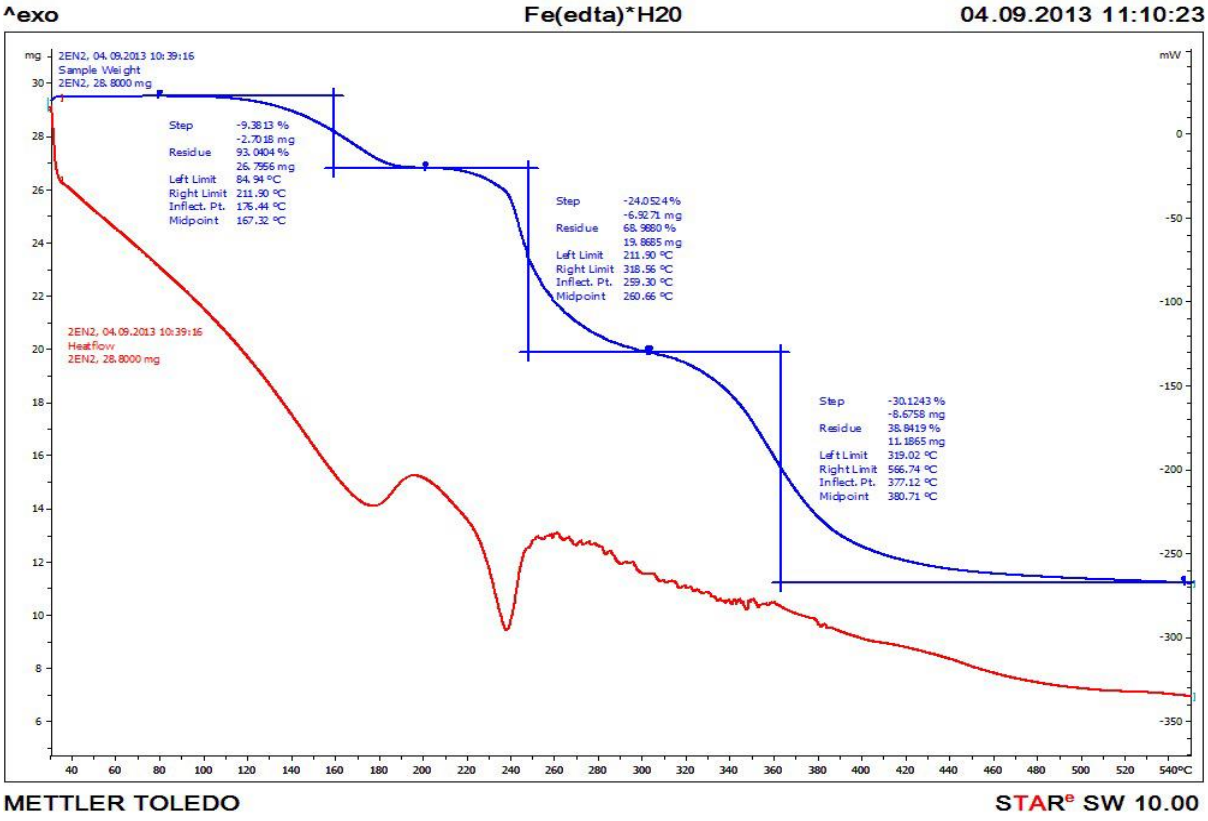
Slika 24. Termogram (TGA/DSC) kompleksa željeza 2+ i oksalne kiseline (uzorak 4ox, snimljen u struji zraka).

Na slici 24 prikazane su termičke krivulje kompleksa željezo(II) oksalata dihidrata (uzorak 4ox). Plava krivulja predstavlja TGA- termogravimetrijsku krivulju s odgovarajućim temperaturama početka i završetka raspada i određenim gubitcima mase pri svakome od raspada. Crveno je označena DSC krivulju iz koje se mogu saznati termička svojstva spoja.



Slika 25. Termogram (TGA/DSC) kompleksa željeza 2+ i oksalne kiseline (uzorak 12oxN) snimljen u struji zrak.

Slika 25 predstavlja termogravimetrijsku (plava) i DSC (crvena) krivulju za uzorak 12oxN na kojoj se vide koraci raspada spoja, određene temperature početka i završetka tih raspada, te maseni gubitci prilikom raspada spoja.



Slika 26. Termogram (TGA/DSC) kompleksa željeza 3+ i EDTA (uzorak 9EN), snimljen u struji zraka.

Slika 26 prikazuje termičke krivulje (TGA – plava i DCS – crvena) krivulja uzorka 9EN s odgovarajućim brojem koraka pri kojima se spoj raspada, temperature raspada, te masene gubitke koji se događaju pri svakom od termičkih raspada.

5. *Rasprava*

Infracrvenom spektrofotometrijom analizirani su svi uzorci u kojima se pojavio talog (kristali). U uzorcima od 1pt – 12 pt, 1phN – 12phN i 1E – 12E koji su se istaložili nisu nastali kompleksi. Očitavanjem IR spektara uzoraka (1pt) uočeno je da je u uzorcima 1pt – 12pt istaložena ftalna kiselina. Na osnovu očitavanje IR spektra uzorka 2phN uočeno je da se i u uzorcima 1phN – 12 phN istaložila ftalna kiselina. U uzorcima 1E – 12 E se također istaložio početni reagens tj. EDTA. Da su se u ovim uzorcima istaložili početni reagensi (ftalna kiselina i EDTA) ustanovljeno je usporedbom IR spektara ftalne kiseline i EDTA (IR spektri se nalaze u prilogu, slika 30 i 31) s IR spektrima dobivenih uzoraka (1pt – 12pt, 1phN – 12phN i 1E – 12E).

5.1. Analiza rezultata za uzorak 4ox

S oksalnom kiselinom i željezom u +2 oksidacijskom stanju bilo je pripremljeno 13 uzoraka. Uzorci 1ox i 2ox se nisu istaložili, dok su se svi ostali uzorci od 3 – 13 ox istaložili. Očitavanjem IR spektara uzoraka 3 – 13 ox, uzorak 4ox je uzet kao uzorak koji je imao pikove koji najbolje odgovaraju željezo(II) oksalat dehidratu $FeC_2O_4 \times 2H_2O$. Da se u uzorku 4ox sintetizirao kompleks potvrđeno je usporedbom IR spektara dobivenoga kompleksa i IR spektra oksalne kiseline (prilog 3). IR spektri uzorka i oksalne kiseline nisu imali iste vane duljine.

5.1.1. IR – spektroskopija

Slika 21 u rezultatima prikazuje IR spektar uzorka 4 ox. U prikazanom IR spektru uočljivi su frekvencijski signali pri 3350,46 cm^{-1} koji ukazuju na istegnutu vibraciju OH^- skupine. Vrpce pri 719,47 cm^{-1} i 769,62 cm^{-1} ukazuju na vibracije koordinacijski vezane vode. Frekvencijski signali istezanja i savijanja pri valnim duljinama 1317,43 cm^{-1} vs, 1359,86 cm^{-1} s i 1627,97 cm^{-1} vs opisuju C – O veze. Na prisutnost Fe – O veze ukazuju frekvencijski signali valne duljine 491,86 cm^{-1}. Rezultati snimljenog IR spektra za uzorak kompleksa 4ox su uspoređivani s znanstvenim radom (D'Antonio i sur, 2009), te s IR spektrom oksalne kiseline koja ja korištena kao reagens. Na osnovu usporedbe dobivenih rezultata i rezultata iz navedenoga rada može se pretpostaviti da je formula dobivenoga kompleksa $FeC_2O_4 \times 2H_2O$ odnosno da se radi o željezo(II) oksalatu dihidratu.

5.1.2. Termogravimetrijska analiza

Termička analiza (slika24) pokazala je da se spoj raspada u dva koraka. Prvi korak raspada započinje na 98 °C, a završava pri 278 °C uz gubitak mase od 21,33%. Drugi korak raspada nastavlja se na prvi, a završava pri 557,73°C. Iz navedenih podataka može se pretpostaviti da je kompleks željeza(II) i oksalne kiseline dihidrat, te da je prvi korak gubitak dvije molekule vode. Drugi korak je raspad organskog dijela uz gubitak mase od 33,69 %. Preostali udio mase od 45,67 %, odnosno 5,57 mg pripada željezovim oksidima.

5.2. Analiza rezultata za uzorak 12oxN

Uzorci koji su bili pripremljeni od željeza 3+ i oksalne kiseline svi su se istaložili. Za sve dobivene taloge (kristale) napravljen je IR – spektar i termička analiza. Dobiveni IR spektri su uspređivani s radom (D'Antonio i sur, 2009), te se na osnovu toga zaključeno da je u uzorku kompleks željazo(II) oksalat dihidrat. IR spektar uzorka 12oxN je uspoređen i s IR spektrom oksalne kiseline (IR spektar se nalazi u prilogu, slika 29) koja je korištena za sinetazu kompleksa te je s time ustanovljeno da se u uzorku nije istaložila oksalna kiselina.

5.2.1. IR - spektroskopija

Na slici 22 je prikazan IR spektar uzoraka 12 oxN. Uočene su karakteristične vrpce istezanja OH^- skupine pri 3348,54 cm^{-1}. Na valnim duljinama 1317,43 cm^{-1} i 1361,79 cm^{-1} su vrpce istezanja C-O veze. Prisutnost koordinacijski vezane vode vidljiva je na frekvencijskom signalu pri valnim duljinama 704,04 cm^{-1}, 713, 69 cm^{-1} i 761, 91 cm^{-1}. Vibracije pri 493,79 cm^{-1} ukazuju na Fe-O te na osnovu toga možemo pretpostaviti da je dobiven kompleks željezo(II) oksalat dihidrat, $FeC_2O_4 \times 2H_2O$. Dobiveni spektar je također uspoređivan s radom (Maria C. D'Antonio i sur, 2009*).* Usporedbom dobivenog IR spektra i spektra iz navedenoga rada pokazalo se je da je dobiveni spoj željezo(II) oksalat dihidrat formule $FeC_2O_4 \times 2H_2O$. Budući da je željezo u soli iz koje je kompleks sintetiziran trovalentno, a rezultati dobivenog kompleksa ukazuju na to da je željezo u kompleksu dvovalentno, pretpostavlja se da je došlo do redukcije željeza iz +3 u +2: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$. Jedan od mogućih puteva redukcije željeza iz +3 u +2 je uz oksidaciju oksalne kiseline: $C_2O_4^{2-} \rightarrow CO_2$ (Panias i sur. 1995). Da je u dobivenom kompleksu željezo dvovalentno a ne trovalentno kao u početnoj soli, potvrđeno je dodatnim ispitivanjem dobivenoga kompleksa. Kompleks je otopljen u vodi te mu je dodana otopina amonijaka. Otopina je poprimila zelenu boju što je karakteristična reakcija za dokazivanje

Fe $^{2+}$ iona jer nastaje $Fe(OH)_2$. Za detaljnije pojašnjenje ovih navoda potrebno je dodatno istraživanje na pr. magnetometrijski.

5.2.2. Termogravimetrijska analiza

Termička analiza (slika 25) pokazala je da se spoj raspada u 2 koraka i ponašanje ovog uzorka je vrlo slično onome prethodno opisanom (4ox). Prvi korak raspada započinje na 103 °C, a završava pri 284 °C uz gubitak mase od 19,79 %. Drugi korak raspada nastavlja se na prvi, a završava pri 557,38 °C. Iz navedenih podataka pretpostavljamo da je kompleks željeza(II) i oksalne kiseline dihidrat, te da je prvi korak gubitak vode. Drugi korak je raspad organskog dijela molekule uz gubitak mase od 38,42 %. Preostali udio mase od 42,7 % odnosno 8,59 mg pripada željezovom oksidu.

5.3. Analiza rezultata za uzorak EN

Uzorci EN su pripremljeni od željezo(III) nitrata i EDTA. Pripremljeno je 12 uzoraka od kojih su se svi istaložili (kristalizirali) te je za njih snimljeni IR spektri. Dobiveni spektri su uspoređivani s radom (Wagner, Baran, 2009), ali i s IR spektrom EDTA koji je korišten za sinetazu kompleksa (prilog 4). IR spektri urorka i IR spektar EDTA nisu se poklapali u odeđenim valim duljinama što potvrđuje da se u uzorku nije istaložio EDTA nego da je došlo do sinteze kompleksa. Na osnovu toga opisan je uzorak 9EN.

5.3.1. IR – spektrometrija

Slika 23 predstavlja IR spektre kompleksa između željezo 3+ i EDTA. U visokom frekvencijskom području 3387,11 s cm^{-1} i 3491,27 s cm^{-1} ističe se vrlo veliki i široki minimum koji je nastao od O – H veze koja potječe od molekula vode. Pik srednjeg inteziteta pripisuje se vibracijama istezanja CH_2 i nalazi se na valnoj duljini od 2785, 3 cm^{-1}. Dvije karakteristične karboksilne skupine istaknute su na vrlo jakim frekvencijskim vibracijama istezanja pri 1633,76 cm^{-1} te na 1392,65 cm^{-1}. Frekvencije na valnoj duljini 3030,27 cm^{-1} ukazuju na prisutnost C – CH veze u molekuli EDTA. Na valnoj duljini 605,76 cm $^{-1}$ vidljive su karakteristične vibracije istezanja za C=O vezu. Srednje vibracije pri 1193, 98 cm^{-1} karakteristične su za CNC vezu, a vibracije istezanja pri 1109,11 cm^{-1} odgovaraju CN vezi. Slabe asimetrične veze istezanja C_3N su pri 1055,1 cm^{-1}, a srednje su pri 815,92 cm^{-1}. Iz navedenih podataka i usporedbom dobivenoga IR spektra s spektrom iz navedenoga rada

možemo zaključiti da je dobiveni kompleks željezo(III) EDTA trihidrat Na[Fe(EDTA)] × $3H_2O$.

5.3.2. Termogravimetrijska analiza

Termička analiza (slika 26) pokazala je da se spoj raspada u 3 koraka. Prvi korak raspada započinje na 84 °C, a završava pri 211 °C uz gubitak mase od 9,38%. Drugi korak raspada nastavlja se na prvi, a završava pri 318 °C. Treći korak raspada nastavlja se na drugi i završava pri 566,74 °C. Iz navedenih podataka pretpostavljamo da je kompleks željeza(III) i EDTA dihidrat, te da je prvi korak gubitak vode. Drugi i treći korak je raspad organskog dijela uz gubitak mase od 54,17 %. Preostali udio mase od 38,84 %, odnosno 11,18 mg pripada željezovim oksidima.

6. *Metodički dio*

PRIPREMA ZA IZVOĐENJE NASTAVNOGA SATA

Škola: Gimnazija

Predmet: Kemija

Razred: 3.

Nastavna cjelina: Tehnički važni metali

Nastavna jedinica: Željezo

Cilj nastavnog sata: naučiti važnost tehnički važnih metala, ulogu i primjenu željeza u svakodnevici, važnost željeza za organizme. Usvojiti ključne pojmove vezane uz željezo: željezove rude, proizvodnja željeza, sirovo željezo, fizikalna i kemijska svojstva željeza (alotropske modifikacije željeza, korozija), legure željeza

Popis ključnih pojmova: željezove rude (hematit, limonit, magnetit, siderit i pirit), sirovo željezo, fizikalno-kemijska svojstva željeza

Tip nastavnoga sata: obrada novog gradiva

Oblici rada: frontalni, rad u grupama

Nastavne metode: razgovor, usmeno izlaganje, pisanje, čitanje, crtanje, praktični rad

Nastavna sredstva: udžbenik, PowerPoint prezentacije, radni listići, pribor za pokuse; dvije mrežice, tarionik s tučkom, stakleni štapić, žlica, mikrobiološka ušica (eza), plamenik, 6 epruveta, kemikalije; strugotine željeza, sumpor, koncentrirana i razrijeđena klorovodična i sumporna kiselina, vodene otopine željezo(III) klorida $FeCl_3$ i željezo(II) sulfata $FeSO_4$

Nastavna pomagala: računalo, kreda, ploča

Obrazovni zadaci:

- učenici će svladati osnovne pojmove o željezu: željezove rude, fizikalna i kemijska svojstva
- objasniti proces proizvodnje sirovoga željeza
- ukazati učenicima na važnost željeza u prirodi, organizmima, ali i tehničku važnost željeza

Funkcionalni zadaci:

- poticati učenika na povezivanje sa starim gradivom i drugim predmetima (biologija)
- razvijati kod učenika ekološku svijet o reciklaži željeznoga materijala

Odgojni zadaci:

- radom u grupama razvijati kod učenika sposobnost za rad u timu, odgovornost, suradnju
- poticati aktivnost, suradnju i zainteresiranost učenika

Literatura:

- Sandra Habuš, Dubravka Stričević, Vera Tomašić: *Anorganska kemija, Udžbenik za III. razred gimnazije*, Profil, 2009., 4. Izdanje

- Milan Sikirica, Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu, Školska knjiga, Zagreb, 2011

- http://eskola.chem.pmf.hr/pokusi1.php3?sif=50

STRUKTURA NASTAVNOG SATA

ETAPA	TIJEK SATA	METODE RADA	NASTAVNA SREDSTVA I POMAGALA
I. **5 - 10 min.**	**UVOD** Uvesti učenike u novu nastavnu cjelinu. Razgovorom s učenicima doći do tehnički važnih metala i njihove uporabe u svakodnevici, pratiti uz slike na PPT slikokazu. Povijest željeza uz kratki razgovor. Učenike podijeliti u tri grupe.	Razgovor, postavljanje pitanja, učenički odgovori	PPT slikokaz
II. **60 - 65 min.**	**GLAVNI DIO** Nakon što su učenici uvedeni u novu nastavnu cjelinu na ploču napisati naslov. Upoznati učenike s četiri izotopa željeza (^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe i ^{58}Fe), podsjetiti se što su to izotopi (**Izotopi** su atomi istog elementa koji imaju isti broj protona i elektrona, a različit broj neutrona, radi čega imaju ista kemijska, ali različita fizikalna svojstva). Učenike poučiti o porijeklu željeza na Zemlji te u kakvim oblicima se nalazi na Zemlji. Jedino željezo u elementarnom obliku dolazi kao meteorit(meteor – dok putuje kroz atmosferu,a kad padne na Zemlju onda postaje meteorit), drugi oblici željeza na Zemlji su rude željeza (hematit, limonit, magnetit, siderit, pirit) i telurno željezo prisutno u Zemljinoj kori. Navedene pojmove napisati na ploču.	Frontalni rad (usmeno izlaganje). Učenici uočavaju razlike u osobinama materijala. Usmeno izlaganje uz slikokaznu prezentaciju pomoću Power Pointa i sudjelovanje učenika.	Ploča Kreda PPT slikokaz Ploča

	Povezati gradivo s biologijom ukazujući na prisutnost željeza u hemoglobinu, mioglobinu i citokromima. Objasniti kako je željezo važan biogeni element jer njegovim nedostatkom dolazi do anemije. Osim kod viših organizama bitna uloga željeza(III) je i u primarnoj produkciji planktona bez koje nema viših organizama u vodi. Učenicima pomoću slike na PPTslikokazu objasniti proizvodnju željeza u visokoj peći. Navesti da su hematit i limonit najvažnije rude u proizvodnji željeza. Učenicima pojasniti što su to talionički dodaci te kako se koji dodaje s obzirom na kiselost i lužnatost ruda (bazične rude – kremeni pijesak ili magnezijev karbonat, a kod kiselih ruda – kremeni pijesak ili silikate). Na ploču učenicima napisati pojedostavljenu kemijsku reakciju proizvodnje sirovoga željeza uz pojašnjavanje. Pojasniti učenicima što je sirovo željezo, primjese u njemu (korisne – ugljik, mangan i silicij; štetne – sumpor i fosfor), što je troska te čemu služi (štiti sirovo željezo od ponovne oksidacije, upotreba za portland cement). Objasniti učenicima što je to grotleni plin (vruća smjesa plinova – N_2, H_2, CO_2, CO, koristi se za zagrijavanje peći). Učenicima pojasniti pojavu bijeloga i sivoga željeza te kako o načinu hlađenja sirovoga željeza ovisi koji će produkti još nastati (polaganim hlađenjem grafit, a naglim željezov karbid). Pri sporom hlađenju odmah nastaje mekano sivo željezo koje je pogodno za kovanje i izradu lijevanih željeznih predmeta. Bijelo sirovo željezo se dalje prerađuje u čelik. Obraditi s učenicima fizikalna i kemijska svojstva željeza (alotropske modifikacije). Podsjetiti se oksidacijskih stanja željeza te nekih najvažnijh željezovih soli.	Učenici aktivno sudjeluju u razgovoru i zapisuju u bilježnicu pojmove navedene na ploči. Učenike podučiti razlici između meteora i meteorita – dakle gradivo povezati ne samo s biologijom, nego i geologijom Frontalni rad (pojašnjavanje) Frontalni rad, učenici donose zaključak i navedene pojmove bilježe u bilježnicu.	Ploča PPT Ploča Kreda, ploča PPT slikokaz Ploča, kreda

	U razgovoru s učenicima pojasniti pojam korozije te na ploču napisati formulu hrđe. Ukazati na štetnost korozije te kako se željezni materijali mogu adekvatno zaštititi od nje. Nakon obrade gradiva učenici izvode pokuse prema propisima. **Pokus 1**. Reakcija željeza sa sumporom <u>Zaključak:</u> reakcija je egzotermna i u njoj nastaje nova tvar željezo(II) sulfid. Na ploču učenici pišu reakciju **Pokus 2**. Reakcija željeza s kiselinama <u>Zaključak:</u> u prve tri epruvete nastaju željezove soli uz oslobađanje vodika, u četvrtoj epruveti vodik ne nastaje jer konc.sumporna kiselina oksidira željezo pa na njegovoj površini nastaje zaštitni sloj koji ne reagira s kiselinom. Reakciju učenici pišu na ploču. **Pokus 3.** Dokaz željezovih iona <u>Zaključak:</u> dodavanjem NaOH u $FeCl_3$ nastaje željezov hidroksid smeđe boje koja dokazuje prisutnost Fe^{3+} iona. Dodavanjem NaOH u $FeSO_4$ nastaje željezov hidroksid zelene boje koja je dokaz prisutnosti Fe^{2+} iona. Reakcije napisati na ploču. Crteži, opažanja i zaključak pokusa učenicima su prikazani na PPT slikokazu. Učenici u bilježnice zapisuju zapažanja tijekom izvođenja pokusa te skiciraju zapažene reakcije.	Usmeno izlaganje i dijalog uz PPT koja prati gradivo Razgovor o pokusu Razgovor	Pribor za izradu pokusa, ploča, kreda Ploča Kreda

III. **10 min.**	**ZAVRŠNI DIO** Nakon izlaganja pokusa učenici ponavljaju uz pitanja iz udžbenika. Razgovor o obrađenoj temi.	Učenici aktivno sudjeluju u odgovaranju na pitanja, postavljaju dodatna pitanja o obrađenoj temi.	Udžbenik Ploča

PLAN PLOČE

TEHNIČKI VAŽNI METALI

ŽELJEZO Fe (lat. *ferrum*)

- prijelazni metal 8. skupine PSE
- oblici željeza na Zemlji: - elementarno u obliku meteorita
  - rude željeza: - HEMATIT, Fe_2O_3 - SIDERIT, $FeCO_3$
    - LIMONIT, $Fe_2O_3 \times H_2O$ - PIRIT, FeS_2
    - MAGNETIT, Fe_3O_4

Proizvodnja željeza

- redukcija oksidnih ruda koksom u visokim pečima
- talionički dodaci → uklanjanje primjesa iz ruda (vapnenac, silicijev dioksid)

Reakcija proizvodnje željeza

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)}$$

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2\ CO_{(2)}$$ – redukcijsko sredstvo za oksidne željezove rude

$$Fe_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)} \rightarrow 2\ Fe_{(l)} + 3\ CO_{2(g)}$$

-nastaje: >troska - sloj iznad željeza, štiti od ponovne oksidacije

>Grotleni plin – N_2, H_2, CO_2, CO

>sirovo željezo – sivo ili bijelo

Polaganim hlađenjem iz sirovog željeza nastaje grafit, mekano željezo	Naglim hlađenjem iz sirovog željeza nastaje željezov karbid, željezo za proizvodnju čelika

Svojstva željeza

Srebrnobijeli metal, kovak, feromagnetičan,

Alotropske modifikacije: α- željezo,γ- željezo i δ- željezo

Daje spojeve oksidacijskog stanja +2 fero i +3 feri

Korozija- reakcija željeza na vlažnom zraku

$$2\ Fe(OH)_2 + H_2O + ½\ O_2 \rightarrow 2\ Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \times XH_2O$$

Grupa 1. REAKCIJA ŽELJEZA SA SUMPOROM

Pribor i kemikalije: mrežica, tarionik s tučkom, stakleni štapić, eza, plamenik, željezni prah, sumpor

Postupak: 5 g željezovog praha i 3 g sumpora izmiješati u tarioniku. Smjesu staviti na mrežicu te joj prinijeti užarenu ezu.

Skicirati tijek pokusa, bilježiti opažanja, napisati reakciju i zaključak.

Grupa 2. REAKCIJE ŽELJEZA S KISELINAMA

Pribor i kemikalije: 4 epruvete, kapaljke, strugotine željeza, koncentrirana i razrijeđena klorovodična i sumporna kiselina.

Postupak: u svaku epruvetu staviti malo strugotina željeza. U prvu epruvetu uliti 2 -3 mL razr. HCl, u drugu epruvetu 2 - 3 mL konc. HCl, u treću epruvetu 2 - 3 mL razr. H_2SO_4 i u četvrtu epruvetu konc H_2SO_4.

Skicirati tijek pokusa, bilježiti opažanja, napisati reakciju i zaključak.

Grupa 3. DOKAZ Fe^{2+} I Fe^{3+} IONA

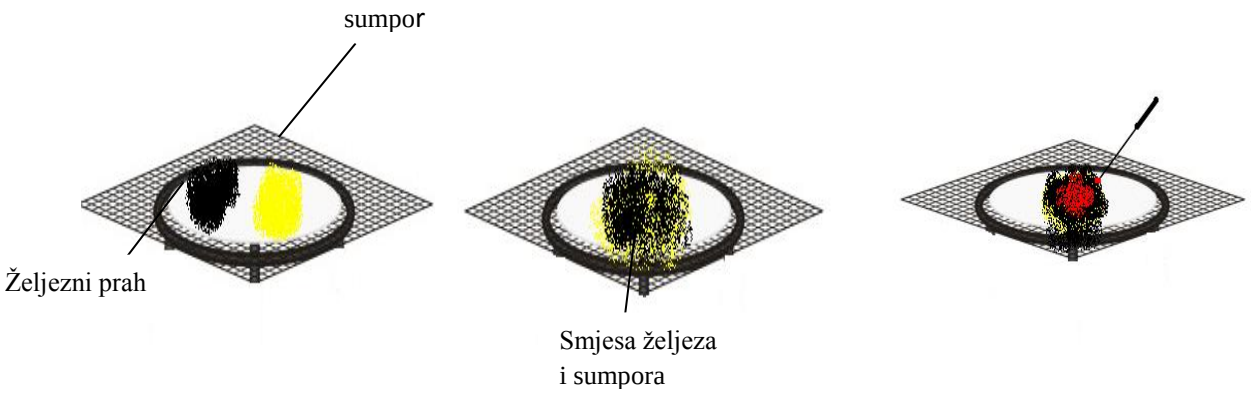
Pribor i kemikalije: 2 epruvete, stalak za epruvete, $FeCl_3$, $FeSO_4$, NaOH

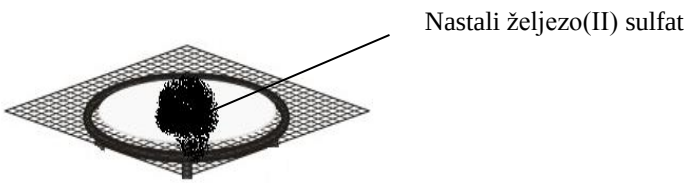
Postupak: u prvu epruvetu dodati malo soli $FeCl_3$ i otpiti u vodi, otopini dodati nekoliko kapi NaOH. Isti postupak ponoviti i s $FeSO_4$.

Skicirati tijek pokusa, bilježiti opažanja, napisati reakciju i zaključak.

Pokus 1. REAKCIJA ŽELJEZA SA SUMPOROM

CRTEŽ:





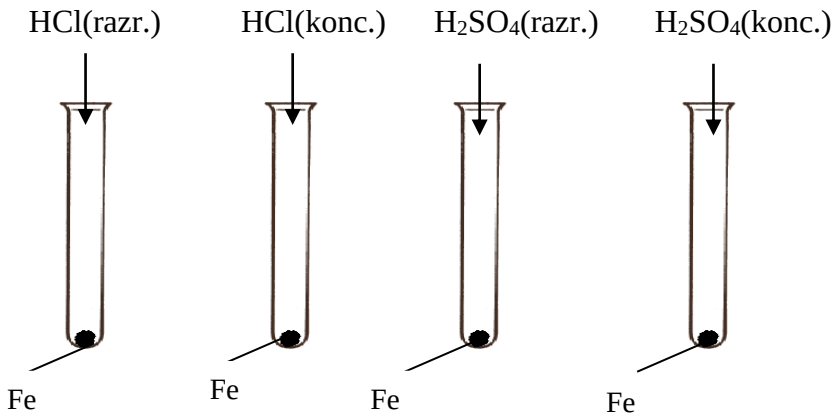
OPAŽANJE: usitnjavanjem željezovog praha i sumpora nastala je jednolična smjesa. Kada je smjesi prinesena užarena mikrobiološka ušica došlo je do burne reakcije.

REAKCIJA: $Fe_{(s)} + S_{(s)} \rightarrow FeS_{(s)}$

ZAKLJUČAK: reakcija je egzotermna i u njoj nastaje nova tvar željezo(II) sulfid

Pokus 2. REAKCIJE ŽELJEZA S KISELINAMA

CRTEŽ:



OPAŽANJE: dodavanjem kiselina u prve tri epruvete došlo je do oslobađanja topline i vidljivi mjehurići, nastale su i odgovarajuće željezove soli. U četvrtoj epruveti nisu nastali mjehurići, nastao je dim od SO_2 i zaštitni oksidni sloj na površini željeza.

REAKCIJE:

$Fe_{(s)} + 2HCl_{(raz)} \rightarrow FeCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$

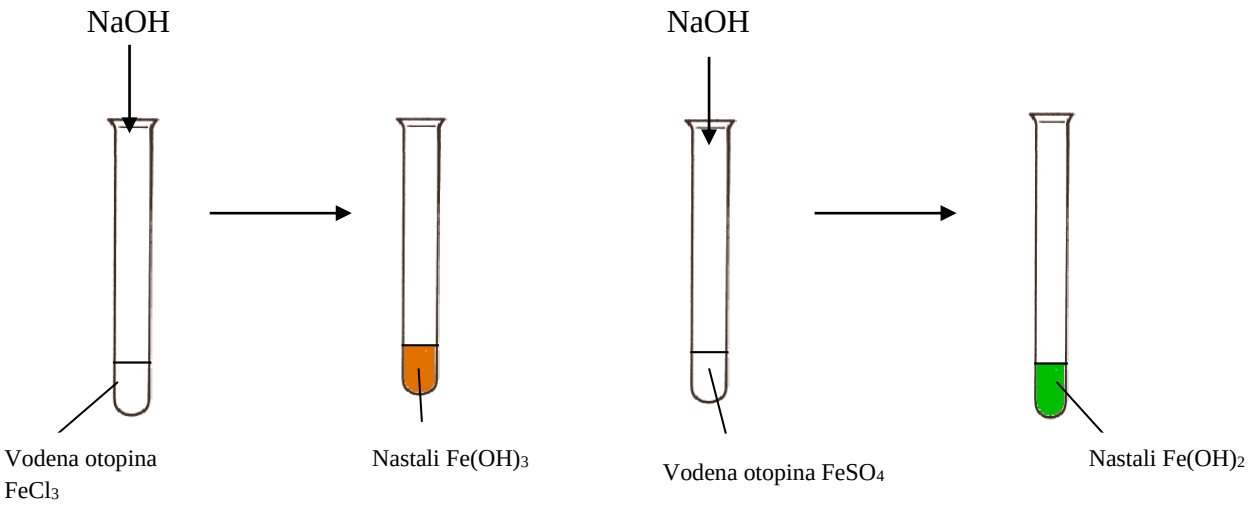
$Fe_{(s)} + 2H_2SO_{4(razr.)} \rightarrow FeSO_{4(aq)} + H_{2(g)}$

$Fe_{(s)} + 2H_2SO_{4(konc.)} \rightarrow FeSO_{4(aq)} + 2H_2O_{(l)} + SO_{2(g)}$

ZAKLJUČAK: u prve tri epruvete_nastaju željezove soli uz oslobađanje vodika, u četvrtoj epruveti ne nastaje vodik jer konc.sumporna kiselina oksidira željezo pa na njegovoj površini nastaje zaštitni sloj okisda koji se ne otapa u kiselini.

Pokus 3. DOKAZ ŽELJEZOVIH IONA

CRTEŽ :



OPAŽANJE: dodavanjem NaOH u vodenu otopinu $FeCl_2$ nastalo je smeđe obojenje. Dodavanjem NaOH u vodenu otopinu $FeSO_4$ nastalo je zeleno obojenje.

REAKCIJE:

$$FeCl_{3(aq)} + 3NaOH_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{3(s)} + 3NaCl_{(aq)}$$

$$FeSO_{4(aq)} + 2NaOH_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + Na_2SO_{4(aq)}$$

ZAKLJUČAK: dodavanjem NaOH u $FeCl_3$ nastaje nastaje željezov hidroksid smeđe boje koja dokazuje prisutnost Fe^{3+} iona. Dodavanjem NaOH u $FeSO_4$ nastaje željezov hidroksid zelene boje koja je dokaz prisutnosti Fe^{2+} iona.

7. Zaključak

Na osnovu pripreme uzoraka te ispitivanjem dobivenih kristala izvedeni su sljedeći zaključci:

- pripremljeni uzorci željeza 2+ i željeza 3+ s vinskom, limunskom i anhidridom maleinske kiseline nisu dali taloge (kristale)
- uzorci od željeza 2+ i željeza 3+ s ftalnom i oksalnom kiselinom te s EDTA većinom su se istaložili.
- kod uzoraka koji se nisu istaložili 1ox i 20x pretpostavlja se da omjeri koncentracije i volumena nisu odgovarali
- u uzorcima 1pt – 12 pt, 1phN – 12phN i 1E – 12E se istaložio početni reagens tj. kiesline
- kod uzoraka ox i oxN nastao je kompleksni spoj željezo(II) oksalat dihidrat formule $FeC_2O_4 \times 2\ H_2O$
- u uzorku oxN došlo je do redukcije željaza iz +3 i +2
- dobiveni kompleksi 4ox i 12oxN slabo su topljivi u vodi
- u uzorku željezo 3+ i EDTA nastao je kompleks željezo(III) EDTA formule $Na[(Fe(EDTA)] \times 3H_2O$
- termička analiza ox i oxN uzoraka pokazala je da se oba spoja razgrađuju u 2 koraka, a EN u 3 koraka

8. Popis literature

Atkins P. W., Clugston M. J., 1998. *Načela fizikalne kemije* (IV izdanje), Školska knjiga, Zagreb, pp. 155 – 161

Claudia C. Wagner, Enrique J. Baran, *Vibrational spectra of two Fe(III)/EDTA complexes useful for iron supplementation*, Spectrochimica Acta Part A 75 (2010) 807–810

D'Antonio M. C., Wladimirsky A., Palacios D., Coggiola L., González-Baró A. C., Baran* E. J. and Mercaderd R. C.; 2009. *Spectroscopic Investigations of Iron(II) and Iron(III) Oxalates*, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 20, No. 3, 445-450,

Emsley J, 2005. *Vodič kroz elementa, Građa prirode*, Izvori, Zagreb,

Filipović I., Lipanović S., 1995. *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, pp. 306 – 333, 1015 – 1036

Grdenić D., 2005. *Molekule i kristali*, Školska knjiga, Zagreb, pp. 308 – 366

Günzler H., Gremlich H. U., 2006. *Uvod u infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb, pp. 41 – 217

Nakamoto K., 1997. *Infrared and Raman Sprectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic and Bioinorganic Chemistry*, V izdanje, A Wiley-Interscience Publycation, John Wiley & Sons,Inc., New York, pp. 3 – 36, 221 - 349

Panias D., Taxiarchou M., Paspaliaris I., Kontopoulos A.; *Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions, ,* P.O. Box 64056, GR-157 80

Piljac I., 1995. *Elektroanalitičke metode, Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC, Zagreb, pp. 133, 152

Sikirica M., 1989. *Stehiometrija* (XII izdanje), Školska knjiga, Zagreb, pp. 149 - 155

Sikirica M., 2011. *Zbirka kemijskih pokusa za osnovnu i srednju školu*, Školska knjiga, Zagreb, pp. 255 – 259, 572 – 583

Skoog, West, Holler, 1999. *Osnove analitičke kemije,* Školska knjiga, Zagreb, pp. 271 – 275, 567 – 572

Stuart B., 2008. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, pp. 5 – 25: 79

Thermo Nicolet Corporation, 2001. *Introduction to Fourier TransformInfrared Spectrometry*, pp. 5

Wagner M., 2009. *Thermal analysis in practice*, Mettler Toledo Collected applicationes, Switzerland, pp. 65 – 77, 146 – 161

wrb 1: http://www.expertsmind.com/topic/chemistry/thermogravimetric-analysis-911726.aspx (20.10.2013. 16:15)

web 2: http://www.lookchem.com/cas-153/15321-61-6.html (21.10.2013. 13:30)

web 3: http://www.lookchem.com/Iron-II-EDTA-complex/ (21.10. 2013. 13: 40)

web4: : http://giantbatteryco.com/GLOSSARY/EDTA.html (15.11.2013. 17:00)

web 5: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1913/werner-bio.html (28.11.2013, 20:00)

web 6: http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB9232125_EN.htm, (10.12.2013., 10:30)

web 7: http://www.cfmot.de/en/eisen-iii-nitrat-nonahydrat.html (10.12.2013. 10:45)

web 8: http://tamil-nadu.all.biz/acid-oxalic-g392154 (10.12.2013. 11:10)

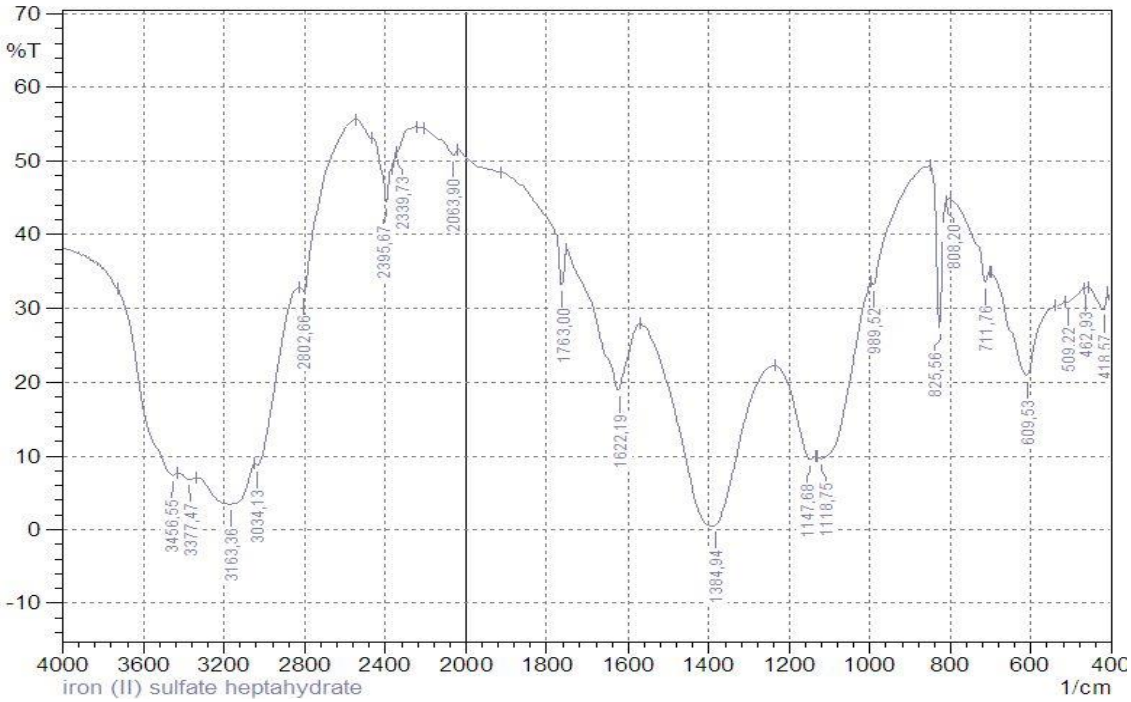
web 9: http://www.rsc.org/learn-chemistry/wiki/File:OxalicAcid.PNG (10.12.2013. 12:00)

web 10: http://www.courtiestown.co.uk/index.php/battery-desulphators/edta/edta.html (15.12.2013. 15:30)

web 11: http://www.sciencemadness.org/talk/viewthread.php?tid=10490 (20.12.2013. 17:30)

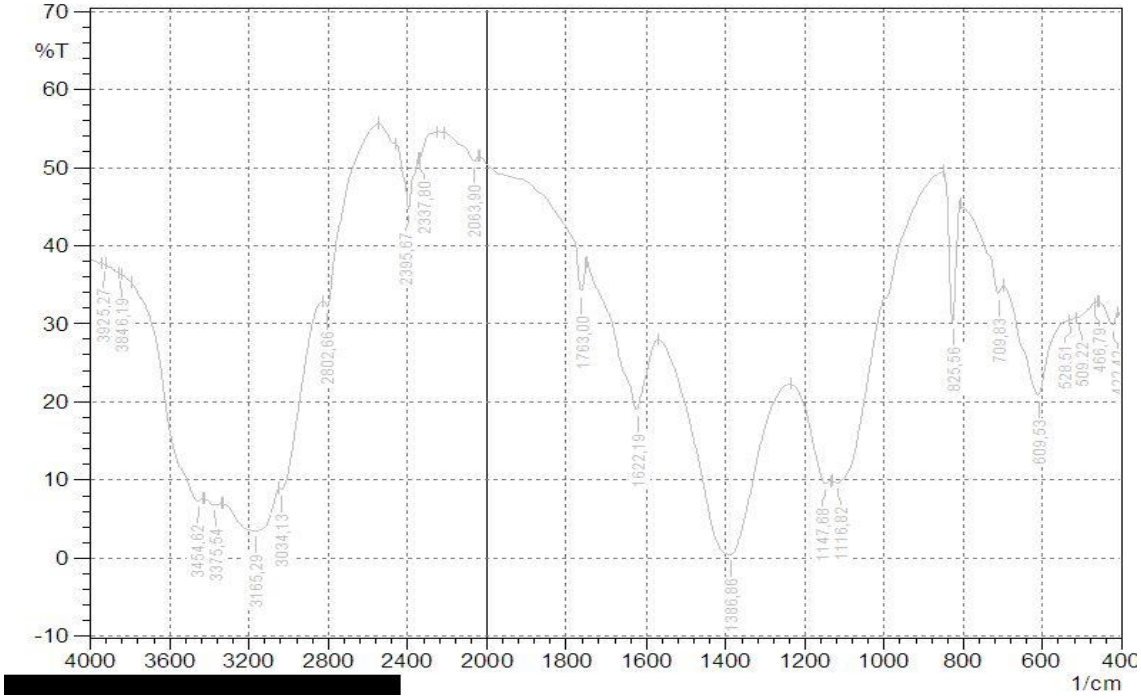
9. Prilozi

PRILOG 1.



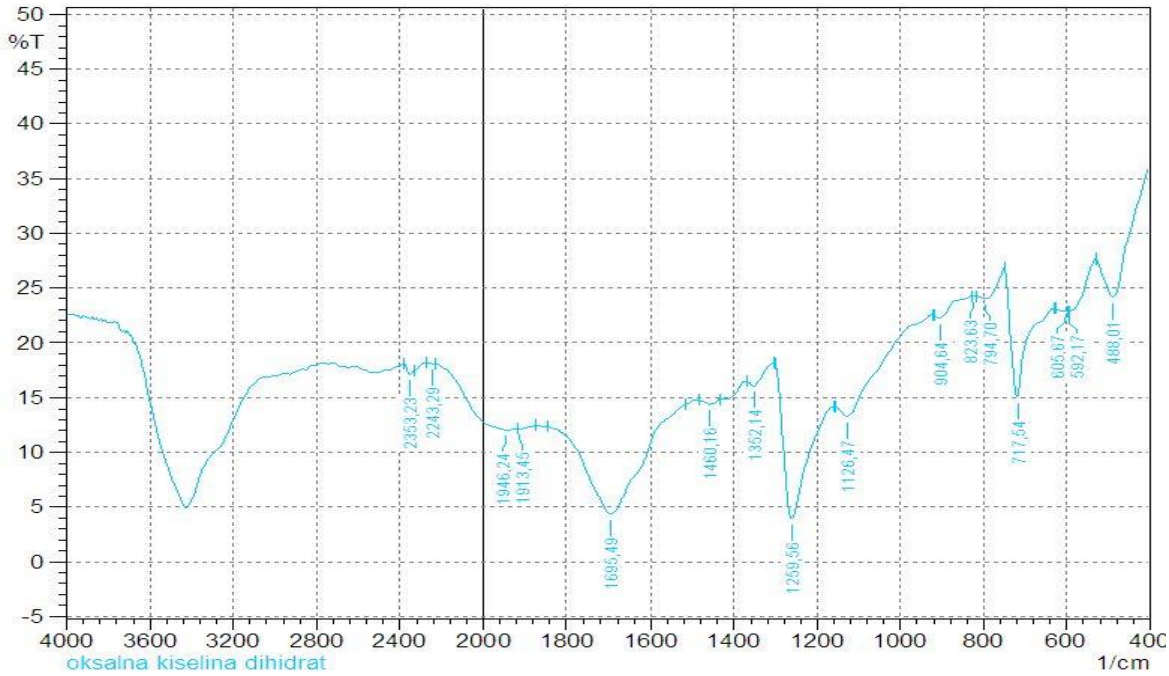
Slika 27. IR spektar raktanta željezo(II) sulfat heptahidrat

PRILOG 2.



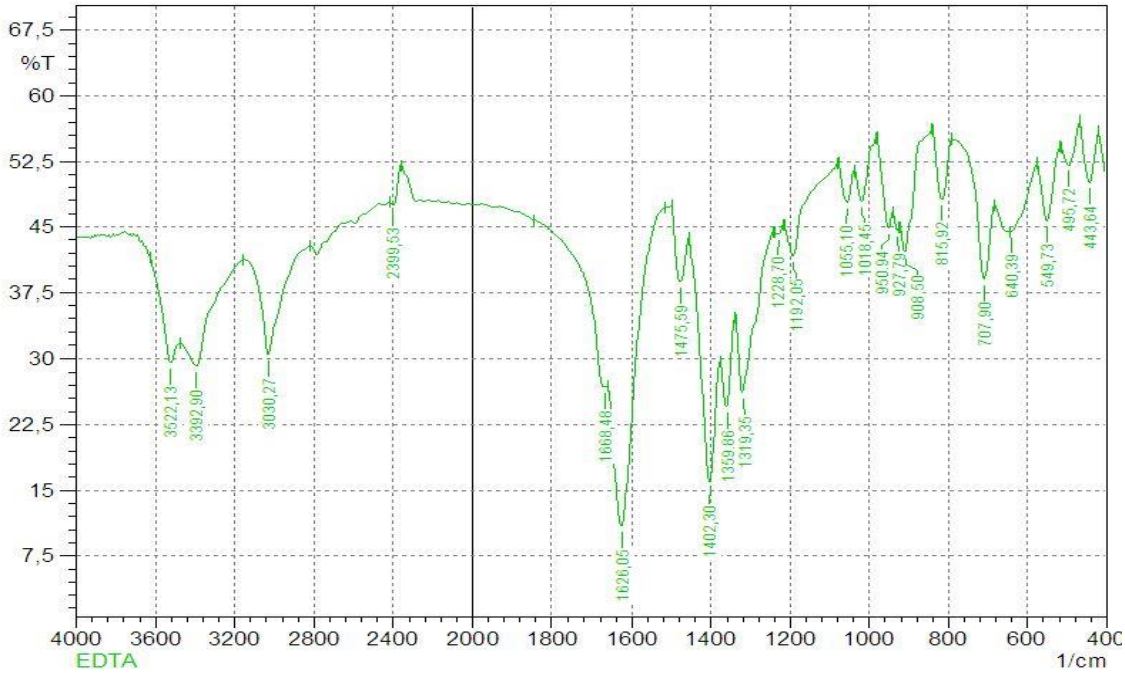
Slika 28. IR spektar reaktanta željezo(III) nitrat nonohidrata

PRILOG 3.



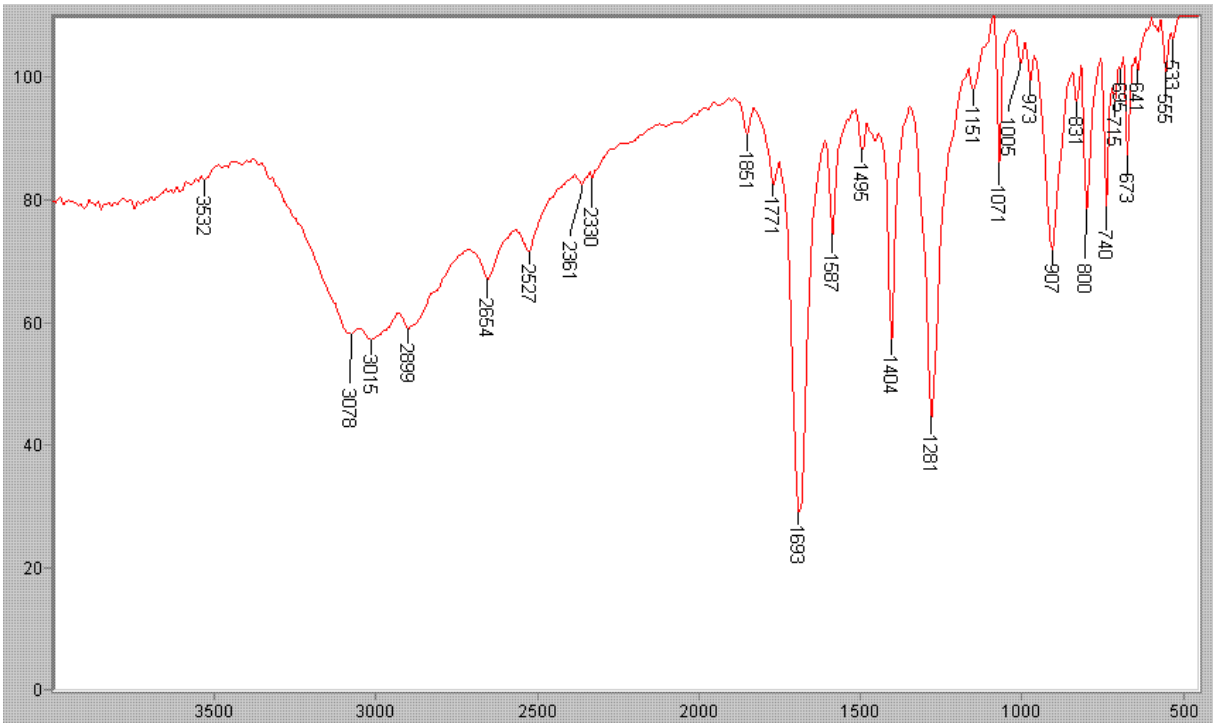
Slika 29. IR spektar reaktanta oksalne kiseline

PRILOG 4.



Slika 30. IR spektar reaktanta EDTA

PRILOG 5.



Slika 31. IR spektar reaktanta ftalne kiseline