Priprava srebrovih soli s nesupstituiranim organskim kiselinama

Brdarić, Jelena

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:304960

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Jelena Brdarić

PRIPRAVA SREBROVIH SOLI S NESUPSTITUIRANIM ORGANSKIM KISELINAMA

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, rujan 2014.

SAŽETAK

U ovom radu govorit će se o srebru i o njegovim svojstvima. Također će biti riječ o spojevima srebra i njegovim solima te načinu priprave istih. Srebrove soli su pripremljene iz nesupstituiranih organskih kiselina i srebrova nitrata. Tako pripremljene srebrove soli većinom su netopljive ili vrlo slabo topljive u vodi.
U sintezi su korištene: oksalna kiselina, benzojeva kiselina, mravlja kiselina te natrijev acetat kao sol octene kiseline. Kao glavni prekursor za sintezu srebrovih soli upotrjebljena je kristalna sol, srebrov nitrat. Nakon sinteze srebrovih soli, za identifikaciju i karakterizaciju korištene su IR spektroskopija termogravimetrijska analiza (TGA).

KLJUČNE RIJEČI: srebro, srebrove soli, sinteza, analiza, nesupstituirane organske kiseline, IR spektroskopija, TGA analiza

ABSTRACT

This paper discusses the properties of silver and silver compounds. It will also discuss the compounds of silver and silver salts as well as the methods of their preparation. Silver salts are prepared from unsubstituted organic acids and silver nitrate. The prepared silver salts are mostly insoluble or only slightly soluble in water. Oxalic acid, benzoic acid, formic acid and sodium acetate, which is an acetic acid salt are used for the synthesis of silver salts. Silver nitrate is used as a precursor for the synthesis of silver salts. The prepared compounds are characterized by means of IR spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA).

KEY WORDS: silver, silver salts, synthesis, analysis, unsubstituted organic acids, IR spectroscopy, TGA analisys

SADRŽAJ

1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. SREBRO 2
2.2. SPOJEVI SREBRA I SREBROVE SOLI 2
2.3. KARBOKSILNE KISELINE 4
2.4. DOBIVANJE I UPORABA NESUPSTITUIRANIH ORGANSKIH KISELINA KORIŠTENIH ZA SINTEZU SREBROVIH SOLI 6
2.4.1. OCTENA KISELINA 6
2.4.2. MRAVLJA KISELINA 6
2.4.3. OKSALNA KISELINA 7
2.4.4. BENZOJEVA KISELINA 7
2.5. IR SPEKTROSKOPIJA 8
2.6. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA) 9
3. EKSPERIMENTALNI DIO 11
3.1. SINTEZA SREBROVIH SOLI 11
3.1.1. SREBROV ACETAT 11
3.1.2. SREBROV FORMIJAT 11
3.1.3. SREBROV OKSALAT 11
3.1.4. SREBROV BENZOAT 11
4. REZULTATI I RASPRAVA 13
4.1. FTIR SPEKTROSKOPIJA 13
4.2. TERMOGRAVIMETRIJA 18
5. ZAKLJUČAK 23
6. LITERATURA 24

1. UVOD

Srebro je element koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi smješten u bakrovoj (11 – IB) skupini. Bijeli je metal visokog sjaja koji je kovak i rastezljiv, najbolji vodič topline i struje od svih metala, ne oksidira na zraku te ima plošno centriranu kubičnu kristalnu rešetku. Srebro uglavnom dolazi kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda koje se koriste kao njegov glavni izvor za dobivanje. Srebro gotovo uvijek stvara spojeve stupnja oksidacije +1, a rjeđe stvara spojeve stupnja oksidacije +2 i +3. Većina spojeva srebra je netopljivo u vodi te, u većini slučajeva, u kiselinama.

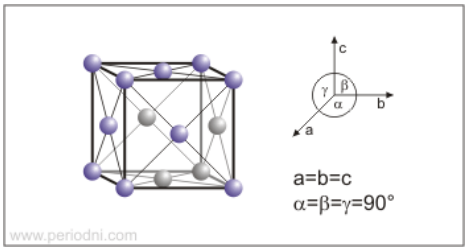
Cilj ovog rada je bio sintetizirati srebrove soli: formijat, oksalat i benzoat, korištenjem nesupstituiranih organskih kiselina (mravlje, oksalne i benzojeve) te srebrov acetat koji je dobiven iz natrijeva acetata. Kao glavni prekursor u sintezama korišten je srebrov nitrat.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. SREBRO

Srebro [1] je element koji se u periodnom sustavu elemenata nalazi smješten u bakrovoj skupini. To je bijeli metal visokog sjaja koji je kovak i rastezljiv te je najbolji vodič topline i struje od svih metala. Ne oksidira na zraku, ali nakon nekog vremena potamni jer dolazi do stvaranja crnog sulfida, Ag_2S zbog reakcije srebra s tragovima sumporovodika u zraku. Radi visokog standardnog potencijala ne otapa se u neoksidirajućim kiselinama, ali je zato topljiv u oksidirajućim kiselinama kao što su vruća koncentrirana sumporna kiselina i dušična kiselina. Srebro kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetki (Slika 1.). U prirodi uglavnom dolazi kao pratitelj olovnih i bakrenih ruda koje se koriste kao njegov glavni izvor za dobijanje te se može pronaći u rijetkim rudama kao što su argentit, pirargirit, prustit, miargirit. Ovisno o tome, postoje dvije metode za dobivanje sirova srebra:

1. preradbom olovnih i bakrenih ruda
2. preradbom elementarnog metala ili njegovih ruda.



Slika 1. Kristalna rešetka srebra [2]

2.2. SPOJEVI SREBRA I SREBROVE SOLI

Srebro stvara spojeve stupnja oksidacije +1, +2 i +3. Ono gotovo uvijek stvara spojeve stupnja oksidacije +1, a mnogo rjeđe daje spojeve stupnja oksidacije +2 i +3. Većina spojeva srebra je netopljiva u vodi te, u većini slučajeva, u kiselinama. Soli koje srebro stvara sa fluoridom, nitratom, kloratom i perkloratom su lako topljive u vodi. Također, acetati, sulfati i nitriti su relativno dobro topljivi u vodi, posebice na povišenoj temperaturi. Spomenute soli, osim nitrira koji je blijedožućkaste boje, su bezbojne.

Srebro može formirati okside i halide. Srebrov oksid, Ag_2O, se stvara kao smeđecrni talog kada se OH^- ioni dodaju u otopinu srebrove soli. Pretpostavlja se da prvo nastaje srebrov hidroksid, AgOH, koji zatim prelazi u srebrov oksid uz gubitak vode.

$$Ag^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow AgOH_{(s)} \; ; \quad 2AgOH_{(s)} \rightarrow Ag_2O_{(s)} + H_2O_{(l)}$$

Srebrov oksid ima jako malo slobodnu energiju stvaranja te pri laganom zagrijavanju počinje gubiti kisik. Može doći do razgradnje i na sobnoj temperaturi ako je izložen svjetlosti. Srebrov oksid reducira se pomoću vodika na temperaturi nižoj od 100°C. Pri sobnoj temperaturi burno reagira s vodikovim peroksidom. Lako je topljiv u otopini amonijaka, pri čemu formira kompleksne spojeve.

Što se tiče halida srebra, fluoridi su jako topljivi u vodi, dok topljivost opada s porastom molne mase halogenog elementa.

Srebrov fluorid, AgF, dobiven otapanjem srebrovog oksida u fluorovodičnoj kiselini je jako topljiv i kristalizira iz otopine kao hidrat. Spojevi AgF•HF i AgF•3HF su dobiveni iz otopine koja sadrži višak fluorovodične kiseline. Nije poznato da li su ta dva spoja fluoro kiseline ili adicijski spojevi analogni hidratima (fluoro hidrati). Srebrov fluorid je jedini halogenid srebra koji je dobro topljiv u vodi, žute je boje i otapa se u raznim organskim otapalima. Koristi se za fluoriranje organskih spojeva.

Srebrov klorid, AgCl, taloži se iz otopine kao bijeli, zgrušani talog prilikom miješanja otopina Ag^+ i Cl^- iona. Gotovo je netopljiv u vodi, ali se zato otapa u koncentriranoj klorovodičnoj kiseline i amonijaku formirajući komplekse. Uparavanjem ovih otopina, dolazi do stvaranja taloga srebrova klorida. Istaloženi srebrov klorid tali se na 450°C te se stvara narandžasto - žuta tekućina koja se skrućuje hlađenjem. Srebrov klorid isparava iznad 1000°C bez raspadanja. Suhi srebrov klorid apsorbira amonijak čime se dobiju spojevi $AgCl•NH_3$, $2AgCl•3NH_3$ i $AgCl•3NH_3$. Srebrov klorid je također vrlo topljiv u koncentriranoj dušičnoj kiselini.

Srebrov bromid, AgBr, je vrlo sličan srebrovom kloridu, ali je još manje topljiv u vodi, lakše se reducira te je osjetljiviji na svjetlost. Dobiva se iz otopine u obliku bijelog do blijedožuto - zelenkastog taloga, ovisno o uvjetima pripreme. Bijeli talog ima najmanju veličinu čestica, te je stoga relativno najviše topljiv. Srebrov bromid se koristi u velikim količinama za proizvodnju fotografskih ploča, filmova i papira. Priprema se reakcijom kalijevog bromida sa srebrnim nitratom u vodenoj otopini.

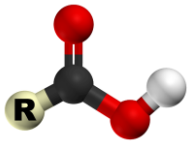
Srebrov jodid, AgI, je sol još manje topljiva nego srebrov bromid. Stvara se kao žuti talog te se koristi kao sredstvo za stvaranje umjetne kiše i u fotografiji za pripravu emulzijskih kolodij ploča.

Srebrov nitrat, AgNO3, je bezbojna sol dobro topljiva u vodi i korištena kao glavni prekursor u sintezi srebrovih soli. Priprema se otapanjem metalnog srebra u nitratnoj kiselini. Srebrov nitrat formira bezbojne rombske kristale i nije higroskopan. Iznad 159,6°C heksagonska romboedarska struktura je stabilna. Kako je srebrov nitrat sol dobro topljiva u vodi, dobivena

otopina je neutralna i ima gorak metalni okus. Topljivost mu raste porastom temperature. Koristi se za dobivanje drugih srebrovih soli, u proizvodnji zrcala, za galvansko posrebrivanje [3].

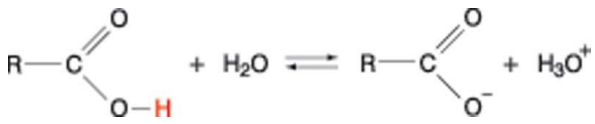
2.3. KARBOKSILNE KISELINE

Organske kiseline su organski spojevi s kiselim svojstvima. Najuobičajenije organske kiseline su karboksilne kiseline [4]. Opća formula karboksilnih kiselina jest RCOOH (Slika 2.) i ovisno o radikalu (R-) postoje zasićene karboksilne kiseline (ako je R vodik ili neki drugi alkil), nezasićene karboksilne kiseline (ako R označava nezasićeni lanac) i aromatske karboksilne kiseline (ako R označava aromatski prsten).



Slika 2. Opća formula karboksilne kiseline

Najjednostavnije karboksilne kiseline su metanska (mravlja), etanska (octena), propanska (propionska), itd. Karboksilne kiseline se mogu podijeliti prema strukturi (acikličke, cikličke i aromatske), prema zasićenosti (zasićene i nezasićene) te prema broju karboksilnih skupina na: monokarboksilne (one koje sadrže jednu karboksilnu skupinu), dikarboksilne (one koje sadrže dvije karboksilne skupine) i trikarboksilne (one koje sadrže tri karboksilne skupine). Kisela svojstva karboksilnih kiselina potječu od oksonijevih iona koji nastaju disocijacijom karboksilne skupine u vodi. (Slika 3.).

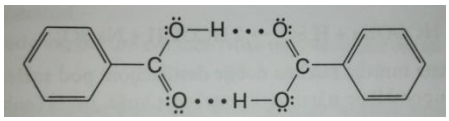


Slika 3. Disocijacija karboksilne kiseline

Mjerenjem je dokazano da su u karboksilatnom anionu oba atoma kisika na jednakoj udaljenosti od atoma ugljika. Jakost karboksilnih kiselina iskazuje se konstantom disocijacije K_a ili pK_a vrijednošću. Vrijednost pK_a nižih nesupstituiranih kiselina iznosi 4 do 5. To znači

da samo mali dio molekula karboksilne kiseline ionizira i da su te kiseline slabe u usporedbi s jakim anorganskim kiselinama koje gotovo potpuno disociraju. Karboksilna skupina je izrazito polarna i može formirati vodikove veze s drugim polarnim molekulama, kao što su alkohol, voda i druge karboksilne kiseline (Slika 4). To objašnjava dobru topljivost u vodi kiselina s kratkim ugljikovodičnim lancem, te njihova relativno visoka vrelišta i tališta. Karboksilne kiseline s manjim brojem ugljikovih atoma u lancu su tekućine oštrog i često neugodnog mirisa dok su kiseline s više od deset ugljikovih atoma čvrste tvari slabijeg mirisa. Kiseline s duljim lancem netopljive su u vodi jer se utjecaj polarne karboksilne skupine smanjuje u odnosu na onaj nepolarnog, ugljikovodičnog lanca. Karboksilne kiseline s većim ugljikovodičnim dijelom dobro se otapaju u nepolarnim otapalima, a pri tome nastaju dimeri, tj. dvije se molekule karboksilne kiseline međusobno povežu vodikovim vezama. Prema van su okrenuti njihovi nepolarni dijelovi, pa djeluju kao nepolarne molekule. Karboksilne kiseline se mogu dobiti: iz Grignarovog reagensa, oksidacijom primarnih alkohola, oksidativnim raspadanjem mnogih organskih materijala, hidrolizom nitrila, oksidacijom aldehida, dekarboksilacijom malonskih kiselina te hidrolizom anhidrida, acil- halogenida, estera, amida, masti i ulja, itd.

Derivati karboksilnih kiselina su esteri i amidi koje nalazimo u prirodnim materijalima, te acil-halogenidi i anhidridi koje ne nalazimo u prirodnim materijalima jer su stabilni samo u bezvodnim sredinama.

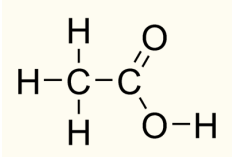


Slika 4. Formiranje vodikovih veza između molekula karboksilnih kiselina

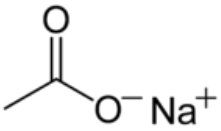
2.4. DOBIVANJE I UPORABA NESUPSTITUIRANIH ORGANSKIH KISELINA KORIŠTENIH ZA SINTEZU SREBROVIH SOLI

2.4.1. OCTENA KISELINA

Octena (etanska) kiselina (Slika 5.) je najvažnija karboksilna kiselina kemijske formule CH_3COOH. Pojavljuje se kao sastojak hrane. U čistom stanju se pojavljuje kao bistra bezbojna tekućina oštra mirisa. S organskim otapalima miješa se u svim omjerima. Otapa sumpor, fosfor, olovo te mnoge organske spojeve. Octena kiselina je mnogo slabija od anorganskih, ali je istovremeno jača od većine organskih kiselina. Dobiva se biokemijskom oksidacijom etanola. Danas se najveće količine octene kiseline dobivaju sintetski, oksidacijom acetaldehida, reakcijom metanola s ugljikovim monoksidom ili izravnom oksidacijom ugljikovodika. Natrijev acetat (Slika 6.) je sol octene kiseline i koristi se za sintezu srebrova acetata.



Slika 5. Octena kiselina

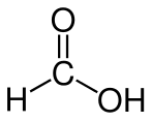


Slika 6. Natrijev acetat

2.4.2. MRAVLJA KISELINA

Mravlja (metanska) kiselina (Slika 7.) je najjednostavnija karboksilna kiselina kemijske formule HCOOH. To je bistra bezbojna tekućina oštra mirisa. Luče je mravi, po čemu je i dobila ime. Nalazi se u žalcu mrava i pčela, u znoju, mokraći, meduzama, gusjenicama te u nekim biljkama, npr. koprivi. Mravlja je kiselina jača od većine monokarboksilnih kiselina. Jako je redukcijsko sredstvo pa može reducirati Tollensov i Fehlingov reagens, a sama se oksidira do CO_2 i H_2O. Otapa mnoge metale, a pritom se razvija vodik i nastaju njezine soli, formijati (lat. formica = mrav). Dobiva se kao sporedni proizvod u proizvodnji octene kiseline, a rabi se u proizvodnji kaučuka i kožarstvu. Može se dobiti i oksidacijom metanala (formaldehida):

$$HCHO \rightarrow HCOOH$$

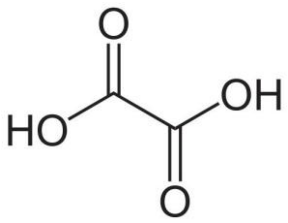


Slika 7. Mravlja kiselina

2.4.3. OKSALNA KISELINA

Naziva se još i etanska dikiselina, HOOCCOOH (slika 8). To je bijela kristalna tvar te je najjednostavnija dikarboksilna kiselina. Otopljena u vodi, disocira u dva stupnja pa ima dvije konstante disocijacije i dvije vrste soli – hidrogenoksalate i oksalate. Oksalna kiselina i njezine soli nalaze se u prirodi u špinatu, zelju, rabarbari, rajčici, grožđu i dr. Kada se takvo povrće konzumira u velikim količinama, u urinu se javlja netopljivi kalcijev oksalat u obliku sitnih kristalića. Bubrežni kamenci sadrže najčešće kalcijev oksalat.

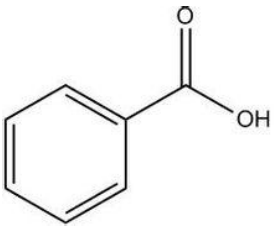
Oksalna kiselina se proizvodi dehidrogenacijom natrijeva formijata te oksidacijom propena ili ugljikohidrata.



Slika 8. Struktura oksalne kiseline

2.4.4. BENZOJEVA KISELINA

Naziva se još i benzenkarboksilna kiselina, C_6H_5COOH (Slika 9). Benzojeva kiselina je najjednostavnija aromatska karboksilna kiselina čije se soli zovu benzoati. Natrijev benzoat je sol benzojeve kiseline koja se dodaje hrani kao konzervans, jer iz njega, u slabo kiseloj sredini konzerviranih tvari, nastaje benzojeva kiselina, koja ima inhibitorsko djelovanje na rast mikroorganizama.



Slika 9. Struktura benzojeve kiseline

2.5. IR SPEKTROSKOPIJA

Spektroskopija infracrvenog (infrared – IR) zračenja [5] koristi infracrveno zračenje kao medij proučavanja, koje emitiraju molekule zahvaljujući svojim vibracijama. Apsorpcija energije različitih područja elektromagnetskog zračenja pobuđuje na različite načine molekulu. Zračenje u infracrvenom području odgovara energiji koja izaziva molekulske vibracije. Uzorak koji je izložen infracrvenom zračenju, uz kontinuiranu promjenu njegove valne duljine, apsorbira u spektrometru upadno zračenje koje po energiji odgovara pojedinim molekulskim vibracijama. Spektrometar obično obuhvaća područja apsorpcija koja su u vezi sa savijanjem i rastezanjem veza u molekuli. Bilježenjem apsorpcije zračenja dobiva se infracrveni spektar. Bilježi se apsorpcija energije u ovisnosti o opadajućoj frekvenciji. Pri tome se kao jedinica upotrebljava valni broj. Apsorbiranjem infracrvenog zračenja molekulske vibracije se pobuđuju, pa molekule počinju jače vibrirati. Svaka molekula ima karakteristične vibracije, koje ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Ta činjenica omogućava određivanje od kojih se funkcionalnih skupina molekula sastoji jer dolazi do pojavljivanja vrpce na određenoj valnoj duljini. Atomi u molekuli vibriraju na različite načine, ali uvijek na određenim kvantiziranim energetskim razinama. Ako atome promatramo kao kuglice povezane elastičnim oprugama, prema zakonima gibanja postoji 3n-6 načina vibracije (n je broj atoma u molekuli). Područje IR-spektra može se podijeliti na blisko (12500cm^{-1} do 4000cm^{-1}), srednje (4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}) i daleko (400 cm^{-1} do 10 cm^{-1}). Za organske spojeve najzanimljivije je srednje područje infracrvenog spektra, gdje se nalaze vrpce karakteristične za pojedine spojeve. Navedeno područje može se podijeliti na područje funkcijskih skupina (4000 cm^{-1} do 1400 cm^{-1}) i područje otiska prsta (1400 cm^{-1} do 400 cm^{-1}), koje je specifično za svaki uzorak. Dio infracrvenog spektra od 4000 - 1400cm^{-1} je vrlo koristan za određivanje prisutnosti funkcionalnih skupina. Taj dio spektra se često naziva i područjem funkcionalnih skupina, jer su položaj i karakteristike apsorpcijskih vrpci većine funksionanih skupina organskih spojeva, pri tim valnim duljinama, razmjerno nepromjenjive. Područje frekvencije u IR spektru ispod 1400 cm-1 obično sadrži velik broj vrpci, kao i kod uzoraka priređenih u ovom radu. Tu se nalaze brojne vrpce koje odgovaraju deformacijskim vibracijama molekule. Oblik koji ocrtavaju sve vrpce zajedno karakterističan je za određeni spoj, pa se taj dio spektra naziva područje „otiska prsta“ (finger print).

Mogu se snimiti IR spektri čvrstih, tekućih i plinovitih uzoraka. Uzorci se stavljaju u ćelije koje su obično izrađene od kristala soli, jer staklo apsorbira dio infracrvenih zraka. Najčešće se za to koristi natrijev klorid. Veliki se kristali kuhinjske soli cijepaju u ploče koje sliče prozirnome prozorskom staklu. Vrlo je važno da uzorci ne sadrže tragove vode. U ovom radu za snimanje spektara čvrstih uzoraka, korištena je metoda „raspršene refleksije“ (diffuse reflectance – DR) kod koje se mala količina uzorka miješa sa spektroskopski čistim kalijevim bromidom i snima spektar zračenja reflektiran na površini takve smjese. Prilikom analize dobivenih čvrstih uzoraka prvo se snima pozadinski spektar (background) KBr-a koji je higroskopan i čuva se u eksikatoru. Nakon toga se pomiješa uzorak s KBr-om i ponovo snima IR spektar. S obzirom kako je uobičajena primjena IR tehnike često ograničena na analizu uzorka koji se sastoji od više različitih spojeva, zbog nemogućnosti dobivanja vrpci u IR spektru zbog niske koncentracije pojedinih spojeva koji se analiziraju i prekrivanja tih vrpci u matriksu i u takvim slučajevima se koristi FT-IR spektroskopijska tehnika. FT-IR spektroskopijska tehnika, odnosno Fourier-ova transformacija, zasniva se na principu interferometra. FT-IR instrumenti ne daju neposredan spektar nego interferogram, koji se naknadnom obradom pomoću računala (Furier-ova transformacija) prevode u uobičajeni oblik spektra. Ovi spektroskopi imaju veliku moć razlaganja i samo prikupljanje podataka traje mnogo puta kraće nego kod klasičnih IR uređaja.

2.6. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

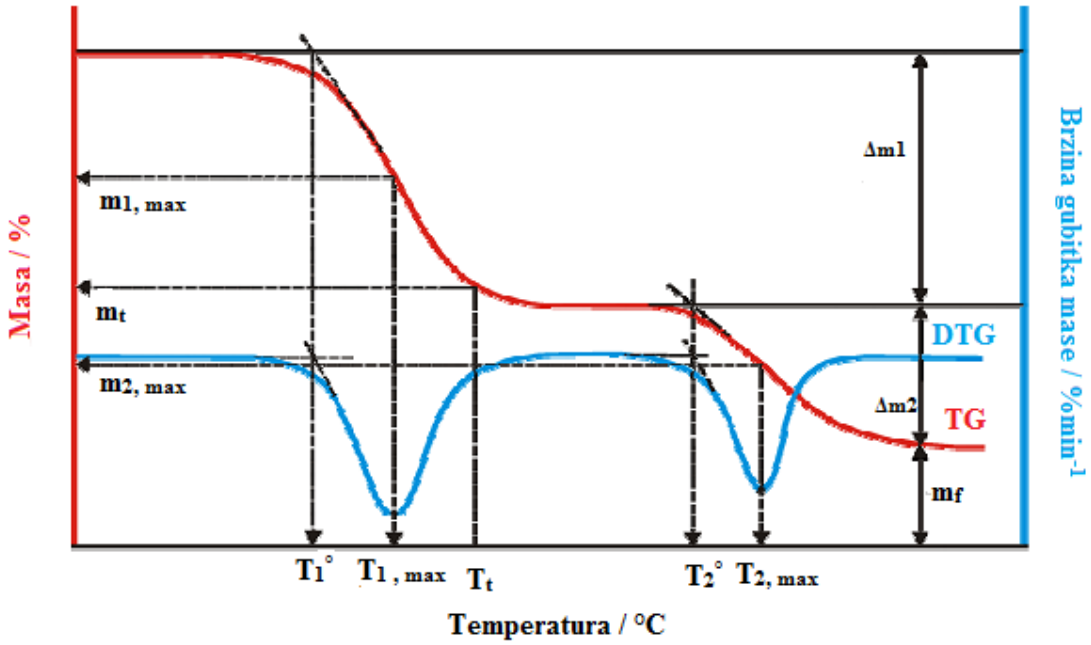
Termogravimetrijska analiza [6] je najčešće korištena metoda za mjerenje toplinske stabilnosti uzorka, koja podrazumijeva kontinuirano mjerenje promjene mase uzorka u funkciji vremena ili temperature.

Postoji: **1.** Izotermna termogravimetrija – prati se promjena, odnosno gubitak mase uzorka pri konstantnoj temperaturi u ovisnosti o vremenu

2. Neizotermna termogravimetrija – prati se promjena mase uzorka u funkciji temperature.

Ova metoda se može koristiti i za identifikaciju razgradnih produkata ukoliko se termogravimetrijski instrument poveže s masenim, plinskim ili infracrvenim spektrofotometrom. Termogravimetrijska krivulja (Slika 10.) je dobivena neizotermnom termogravimetrijskom analizom i pokazuje niz manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odvojenih platoima konstantne mase, a predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. DTG krivulja je krivulja dobivena deriviranjem TG krivulje i predstavlja

ovisnost brzine promjene mase o temperaturi, a pokazuje seriju pikova koji odgovaraju pojedinim stupnjevima razgradnje uzorka.



Slika 10. Značajke TG i DTG krivulje [7]

Značajke TG i DTG krivulje su :

T° - temperatura početka razgradnje - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio DTG krivulje u točki minimuma / °C

$\mathbf{T_{max}}$ – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C

mf - konačna masa uzorka / g

$\mathbf{R_{max}}$ – brzina gubitka mase uzorka / %

$\Delta\mathbf{m}$ – gubitak mase uzorka / g

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. SINTEZA SREBROVIH SOLI

Srebrove soli: formijat, oksalat i benzoat dobivene su korištenjem nesupstituiranih organskih kiselina: mravlje, oksalne i benzojeve. Srebrov acetat dobiven je korištenjem natrijeva acetata koji je sol octene kiseline. Kao glavni prekursor u svim sintezama korišten je srebrov nitrat.

3.1.1. SREBROV ACETAT

Srebrov acetat pripravljen je otapanjem 1 g srebrova nitrata u 0,5 mL destilirane vode i tako pripremljena otopina dodana je u otopinu natrijeva acetata. Otopina natrijeva acetata pripremljena je otapanjem 1 g natrijeva acetata u 2,5 mL destilirane vode. Dobiven je bijeli talog koji je profiltriran, filtrat je ispran s destiliranom vodom te stavljen u eksikator obložen folijom s obzirom da je srebrov acetat podložan fotolizi. Iskorištenje: 72,41 %.

3.1.2. SREBROV FORMIJAT

Pripremljena je otopina srebrova nitrata otapanjem 0,5 g srebrova nitrata u maloj količini vode te je u tako pripremljenu otopinu dodana otopina natrijeva hidrogenkarbonata. Otopina natrijeva hidrogenkarbonata pripremljena je otapanjem 0,5 g natrijeva hidrogenkarbonata u 20 mL vode. Stvara se bijeli talog srebrova hidrogenkarbonata koji s vremenom požuti te se talog profiltrira i osuši. Nakon sušenja otopljen je u otopini pripravljenoj miješanjem 10 mL mravlje kiseline i 50 mL vode. Otopina je nadslojena s acetonom te se stvara bijeli talog. Nakon isparavanja na dnu ostaje tamni talog.

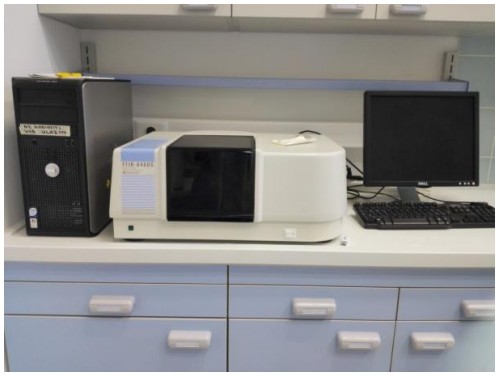
3.1.3. SREBROV OKSALAT

Otopina srebrova nitrata pripremljena je otapanjem 4,25 g srebrova nitrata u 50 mL vode i pomiješana s otopinom oksalne kiseline. Otopina oksalne kiseline pripremljena je otapanjem 1,9209 g oksalne kiseline u 30 mL vode. Dobiveni bijeli produkt srebrova oksalata je otfiltriran i ispran s destiliranom vodom. S obzirom da se produkt raspada na svjetlu, potrebno ga je zaštititi od svjetlosti. Iskorištenje: 67 %.

3.1.4. SREBROV BENZOAT

Prvo je odvagano 0,2449 g natrijeva benzoata i otopljeno u 20 mL destilirane vode. Nakon toga je odvagano 0,2887 g srebrova nitrata i otopljeno u 20 mL destilirane vode. Otopina natrijeva benzoata dodana je u otopinu srebrova nitrata. Dobiven je bijeli talog srebrova benzoata koji je profiltriran i ostavljen da se suši na zraku, ali je potrebno zaštititi srebrov benzoat od svjetlosti tako da se čuva u eksikatoru obloženim folijom. Iskorištenje: 47 %.

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra (slika 11.) u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1}, pomoću DRS 8000 nastavka. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.



Slika 11. Shimadzu FTIR 8400S spektrometar

Termička ispitivanja priređenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Slika 12.). Uzorci su ispitivani u inertnoj atmosferi dušika. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 30 do 500 °C s korakom snimanja od 10 °C/min te brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti. Uzorak se stavlja u aluminijsku posudicu koja je prethodno izvagana prazna (referent) i sa uzorkom (potrebno je paziti na maksimalnu temepraturu koja ne smije biti viša od 500°C s obzirom da je temperatura taljenja aluminija oko 660°C pa da ne dođe do taljenja aluminijske posudice u kojoj nam se nalazi uzorak) te se mjeri promjena između uzorka i referenta.

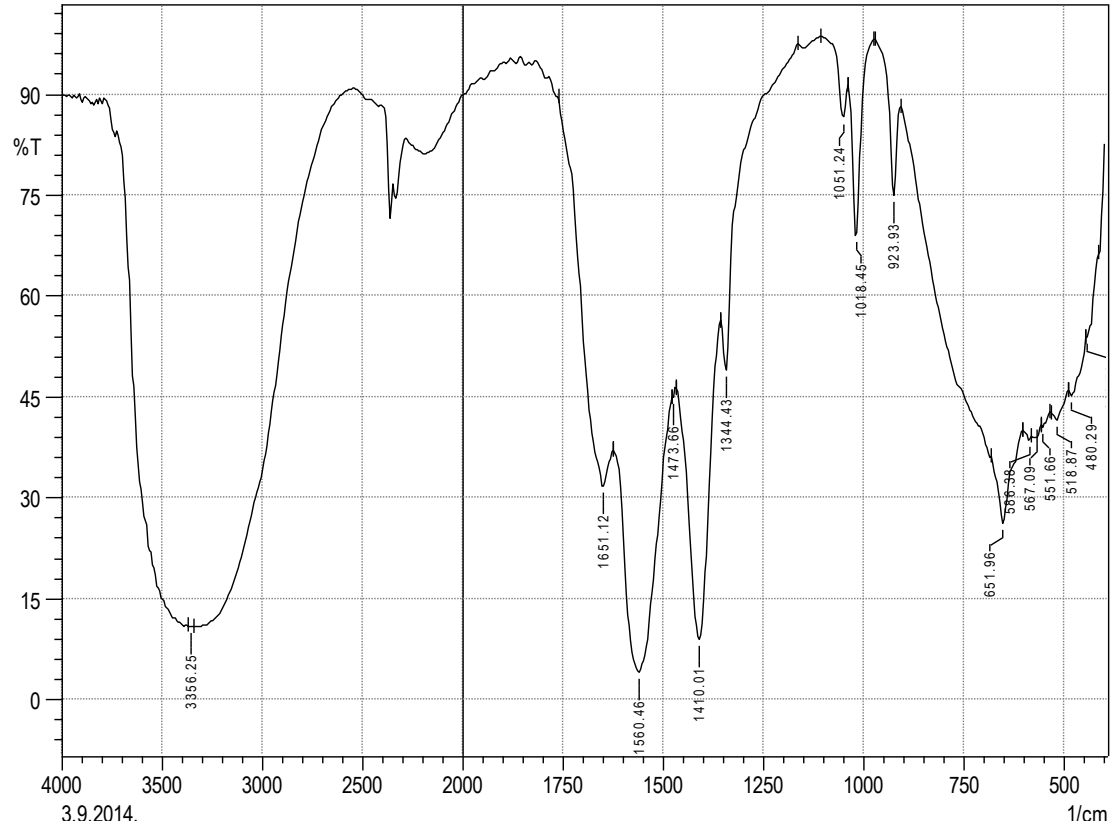


Slika 12. Mettler-Toledo TGA/DSC model 1

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR SPEKTROSKOPIJA

SREBROV ACETAT



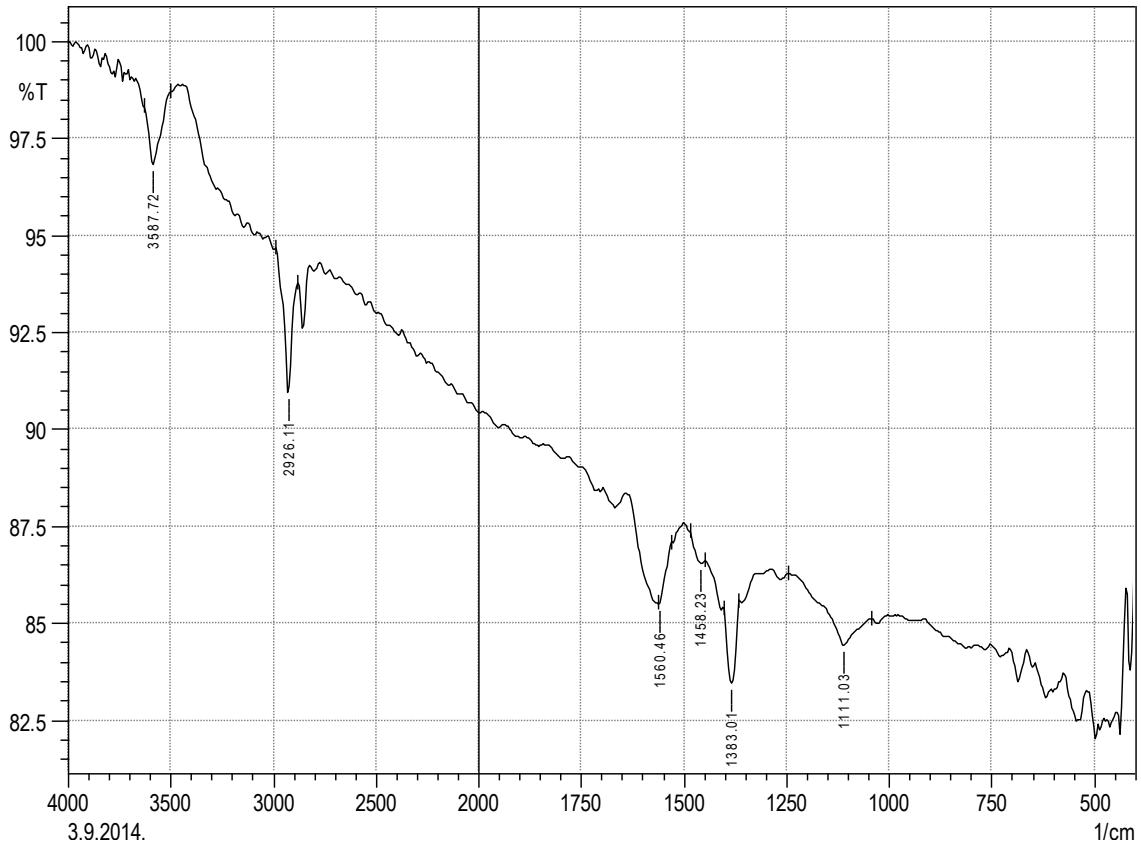
Slika 13. FTIR spektar srebrova acetata

Tablica 1. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova acetata

Maksimumi	Funkcionalne grupe
480.29	Ag-O istezanje
1018.45	C-O istezanje
1051.24	C-O istezanje
1473.66	C-O istezanje
1560.46	C=O istezanje
3356.25	O-H istezanje

U infracrvenom spektru priređenog spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji su u skladu s pretpostavljenom strukturom. Prvenstveno, prisutnost C=O istezanja pri 1560 cm^{-1} te C-O istezanja pri 1473 cm^{-1} koja se znatno razlikuju od spektra octene kiseline. Razlika u valnim brojevima koja iznosi 87 cm^{-1} između antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine upućuje na bidentatni način vezanja srebrova iona na karboksilnu skupinu. Također u spektru se uočava slaba vibracija pri 480 cm^{-1} koja je pripisana Ag-O vibraciji.

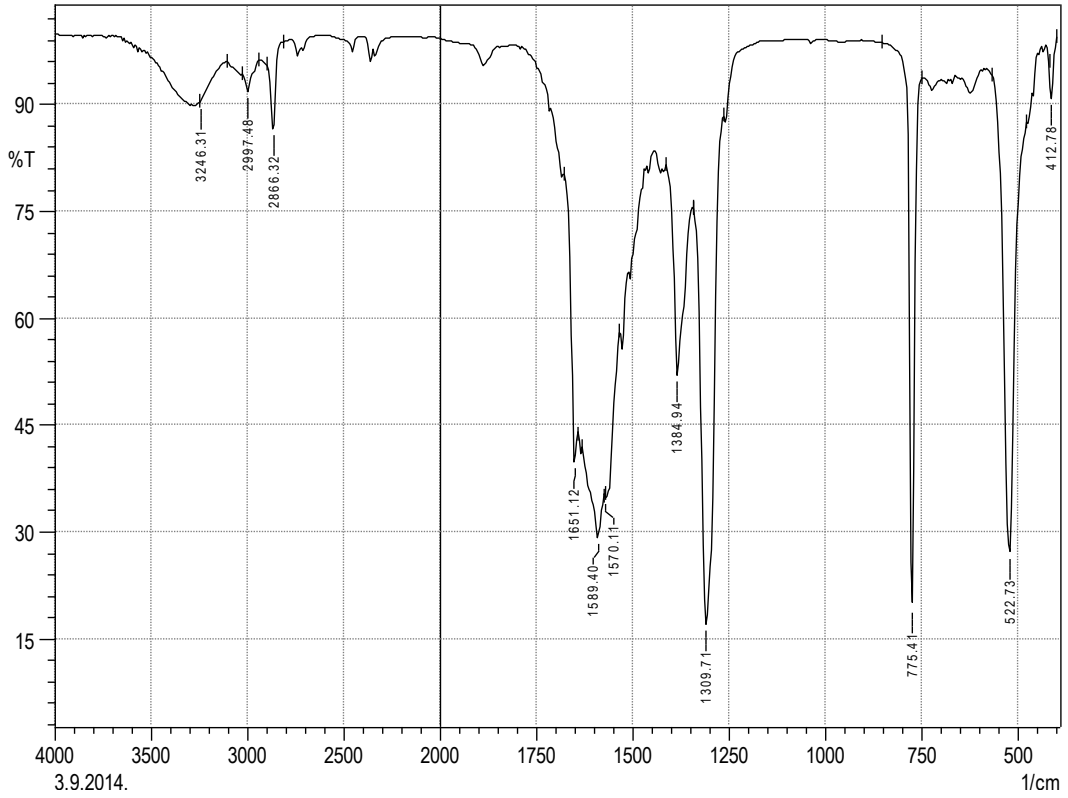
SREBROV FORMIJAT



Slika 14. Prikaz ovisnosti transmitancije o valnom broju

Interpretacijom IR spektra srebrova formijata ne može se dokazati pretpostavljena struktura.

SREBROV OKSALAT



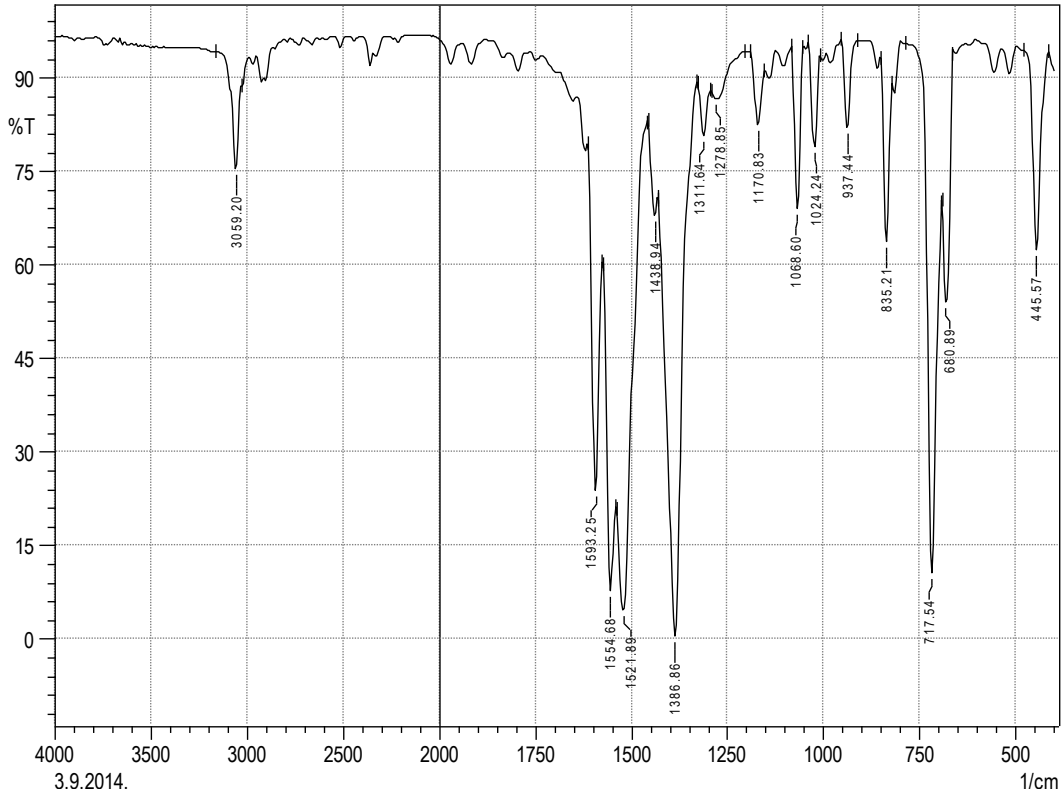
Slika 15. Prikaz ovisnosti transmitancije o valnom broju

Tablica 2. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova oksalata

Maksimumi	Funkcionalne grupe
2997,48	C-H alifatsko istezanje
2866,32	C-H alifatsko istezanje
1651,12	C=O istezanje
1589,40	C=O istezanje
1570,11	C-C istezanje
1384,94	C-O istezanje
1309,71	C-O istezanje
775,41	C-H savijanje
522,73	C-H savijanje
412,78	Ag-O istezanje

U infracrvenom spektru priređenog spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji su u skladu s pretpostavljenom strukturom. Prvenstveno, prisutnost C=O istezanja pri 1589 cm^{-1} te C-O istezanja pri 1384 cm^{-1} koja se znatno razlikuju od spektra oksalne kiseline. Razlika u valnim brojevima koja je veća od 200 cm^{-1} između antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine upućuje na monodentatni način vezanja srebrova iona na karboksilnu skupinu. Također u spektru se uočava slaba vibracija pri 412 cm^{-1} koja je pripisana Ag-O vibraciji.

SREBROV BENZOAT



Slika 16. Prikaz ovisnosti transmitancije o valnom broju

Tablica 3. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova benzoata

Maksimumi	Funkcionalne skupine
3059,20	C-H aromatsko istezanje
1593,25	C=O istezanje
1554,68	C=C istezanje aromatsko
1521,89	C=C aromatsko
1386, 86	C-O istezanje
1311,64	C-O istezanje
1278,85	C-H savijanje
1068,60	C-O istezanje
1024,24	C-O istezanje
717,54	monosupstituirani benzen
445, 57	Ag-O istezanje

U infracrvenom spektru priređenog spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji su u skladu s pretpostavljenom strukturom. Prvenstveno, prisutnost C=O istezanja pri 1593 cm^{-1} te C-O istezanja pri 1386 cm^{-1} koja se znatno razlikuju od spektra benzojeve kiseline. Razlika u valnim brojevima između asimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine upućuje na monodentantni način vezanja srebrova iona na karboksilnu skupinu. Također u spektru se uočava slaba vibracija pri 445 cm^{-1} koja je pripisana Ag-O vibraciji.

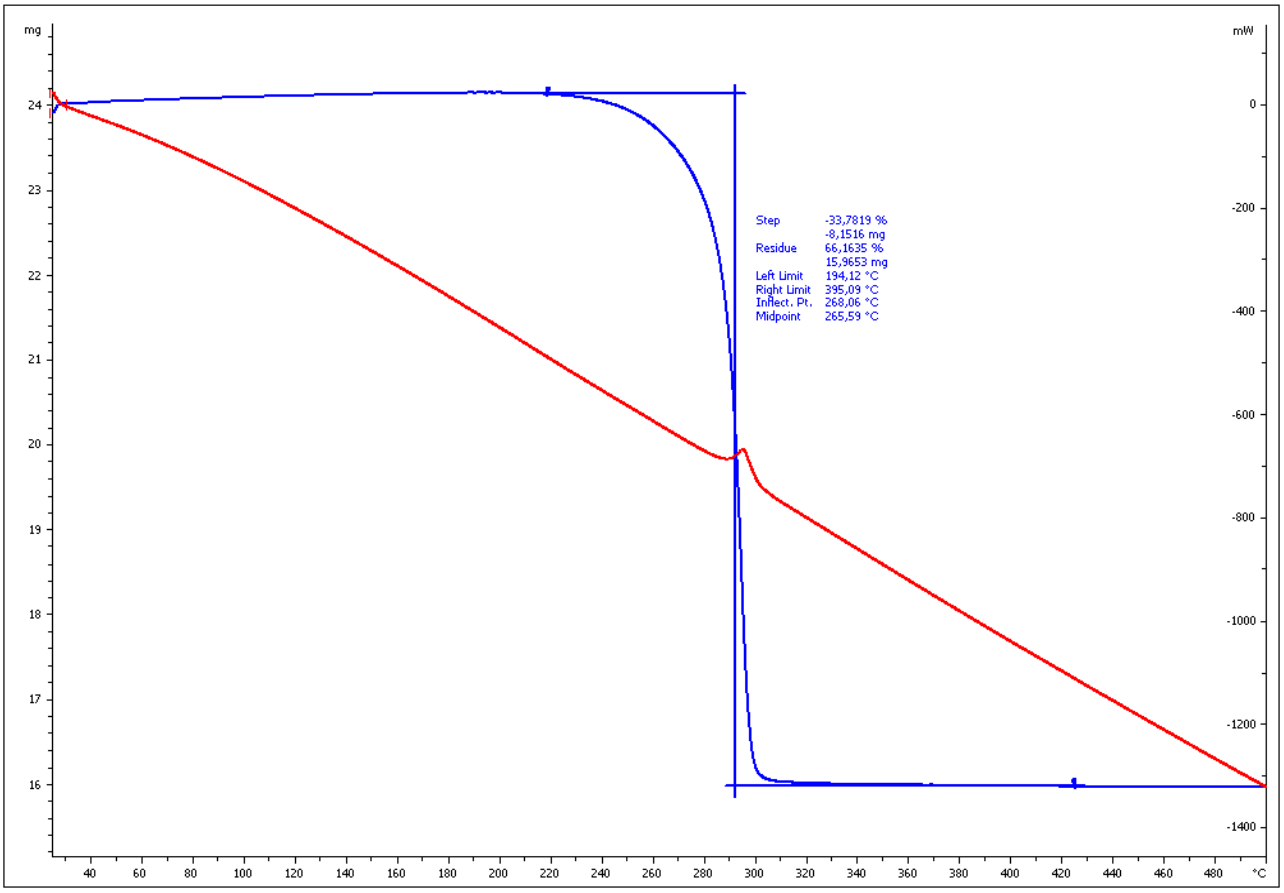
4.2. TERMOGRAVIMETRIJA

Bitno je uočiti kako su na termogramima prikazane dvije krivulje:

1. Termogravimetrijska krivulja (plava) prati promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi tako što se uzorak grije te se on postepeno termički raspada.
2. Kalorimetrijska krivulja (crvena) prati fazne promjene uzorka.

Dobiveni rezultati obrađeni su pomoću računalnog programa STAR^{e} Software 10.0.

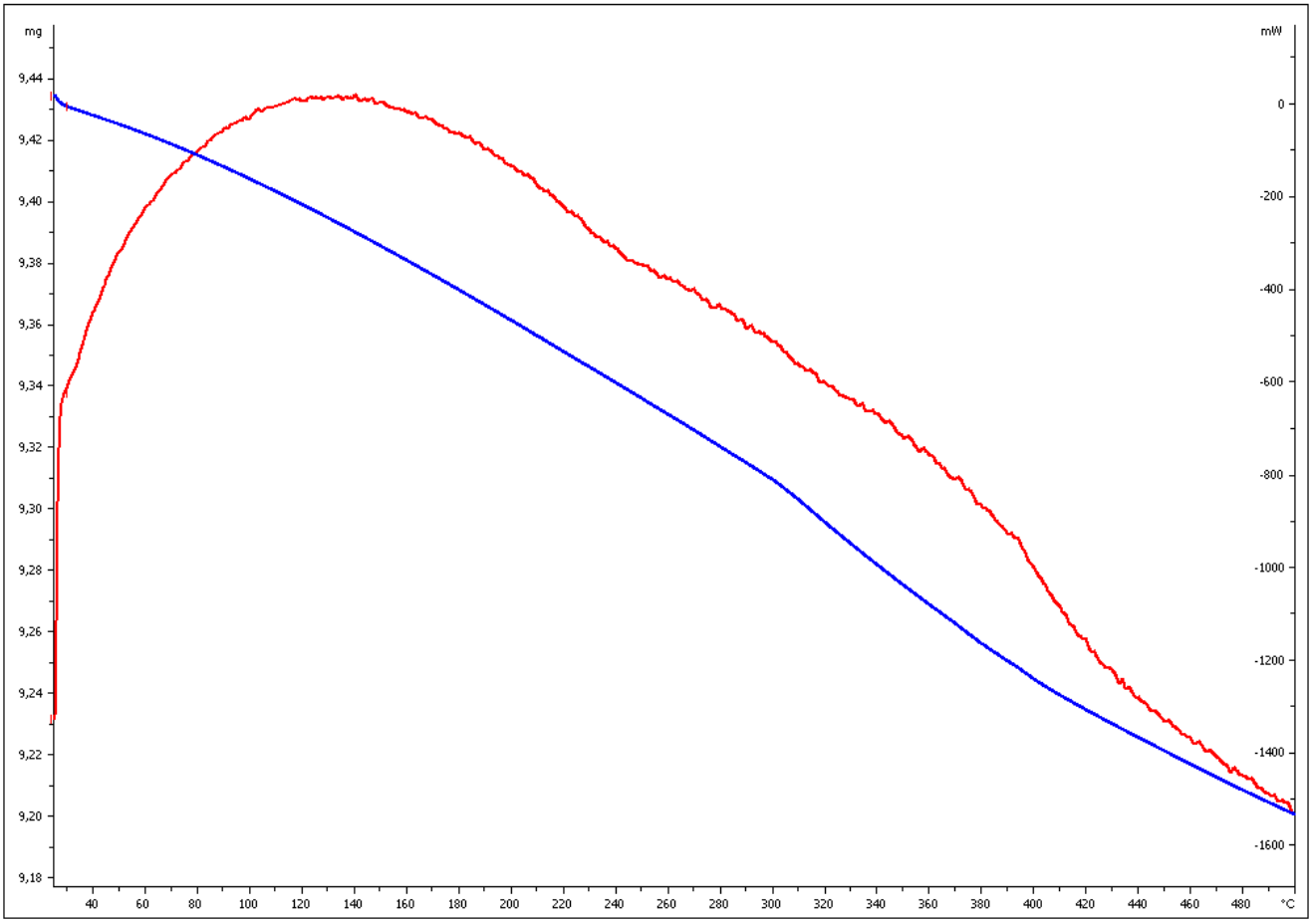
SREBROV ACETAT



Slika 17. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) srebrova acetata

Na TG krivulji spoja uočava se termički raspad spoja koji započinje pri 194 °C, a završava pri 395 °C te se odvija u jednom koraku. Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 33,7 % što znači da zaostaje oko 66,3% srebra (računato 64,6 %). Na DSC krivulji se ne uočavaju značajne promjene.

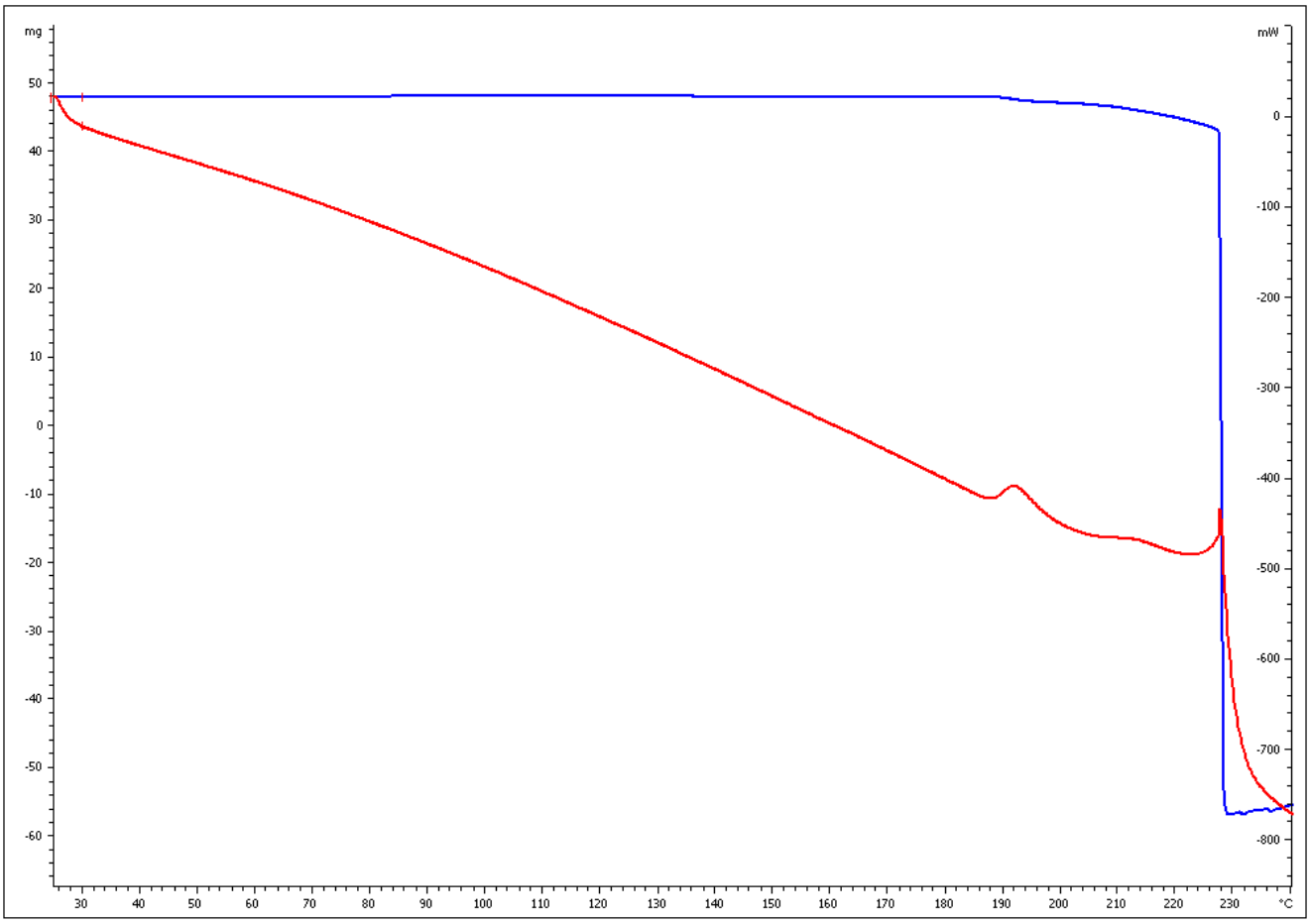
SREBROV FORMIJAT



Slika 18. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) srebrova formijata

Termogravimetrijska krivulja prikazuje kako je došlo do malog gubitka mase što znači da željeni spoj nije pripravljen već je u reakciji došlo do redukcije srebra iz Ag^{+1} u elementarno stanje, odnosno pripravljeno je elementarno srebro.

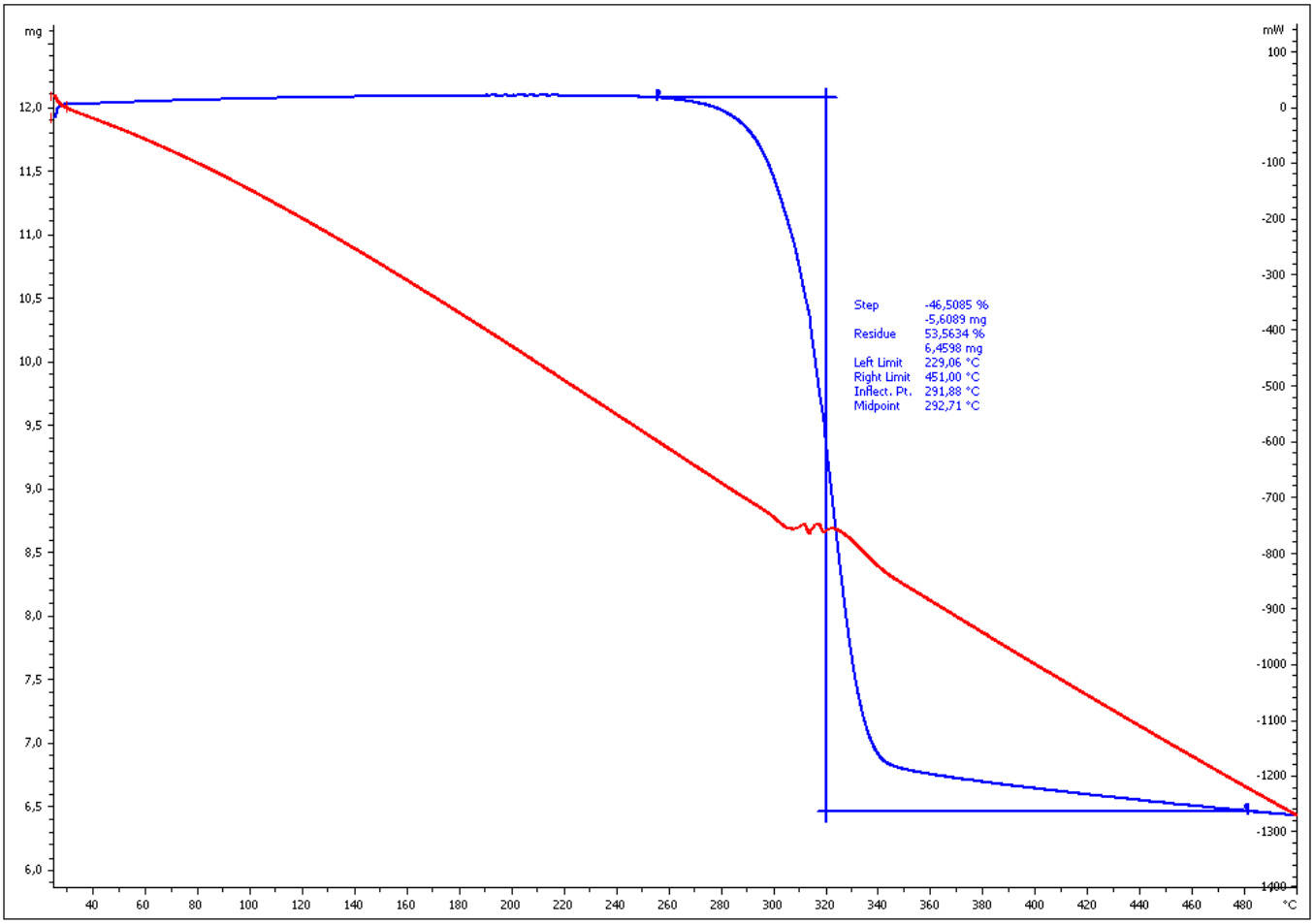
SREBROV OKSALAT



Slika 19. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) srebrova oksalata

TG analiza je pokušana u inertnoj atmosferi dušika zato što je poznato da je srebrov oksalat eksplozivan (pri 200 ˚C). Unatoč inertnoj atmosferi mjereni uzorak se burno termički raspada. Iz dobivenih podataka nije moguće provesti detaljnu termičku analizu.

SREBROV BENZOAT



Slika 20. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) srebrova benzoata

Na TG krivulji spoja uočava se termički raspad spoja koji započinje pri 229 °C, a završava pri 451 °C te se odvija u jednom koraku. Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 46,50 % što znači da zaostaje oko 53,5% srebra (računato 47,10%). Na DSC krivulji se ne uočavaju značajne promjene.

5. ZAKLJUČAK

Cilj završnog rada bio je sinteza srebrovih soli s nesupstituiranim organskim kiselinama. Sintetizirane su srebrove soli oksalat i benzoat korištenjem nesupstituiranih organskih kiselina oksalne kiseline te benzojeve kiseline. Srebrov acetat dobiven je korištenjem natrijeva acetata koja je sol octene kiseline. Kao glavni prekursor u sintezama korišten je srebrov nitrat. Pokušana je sinteza srebrova formijata iz mravlje kiseline, ali su daljne analize pokazale kako nije sintetiziran formijat, već je u reakciji došlo do redukcije srebra iz Ag^{+1} u elementarno stanje, odnosno pripravljeno je elementarno srebro. Također, interpretacijom IR spektra srebrova formijata ne može se dokazati pretpostavljena struktura.

Termička analiza je pokazala koliki je udio anorganskog i organskog dijela prisutan u određenom sintetiziranom spoju.

IR spektroskopijom je dokazano kako su željeni spojevi srebrov acetat, srebrov oksalat i srebrov benzoat, osim srebrova formijata sintetizirani.

6. LITERATURA

[1] Filipović, I. i Lipanović S. (1982.) Opća i anorganska kemija. 4. promijenjeno izdanje. Zagreb: Školska knjiga

[2] URL = http://www.periodni.com/hr/ag.html (19.09.2014.)

[3] Remy, H. (1956.) Treatise on inorganic chemistry: Volume 2. Amsterdam: Elsevier

[4] PINE, Stanley H. (1994) Organska kemija. 3. promijenjeno izdanje. Zagreb: Školska knjiga

[5] Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. (1999.) Osnove analitičke kemije, 6. izdanje (englesko), 1. izdanje (hrvatsko). Zagreb: Školska knjiga

[6] URL = https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI_RAD__ANA_PAIC.pdf (15. 09. 2014.)