Termičke i spektroskopske karakteristike metalnih kompleksa s amonijakom

Kopriva, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2013

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:182:537881

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA U OSIJEKU
ODJEL ZA KEMIJU

Sveučilišni studij

TERMIČKE I SPEKTROSKOPSKE KARAKTERISTIKE METALNIH KOMPLEKSA S AMONIJAKOM

Završni rad

Martina Kopriva

Osijek, 2013.

Sadržaj

1. UVOD 2
1.1. Zadatak završnog rada 2
2. LITERATURNI PREGLED 3
2.1. Elektromagnetsko zračenje 3
2.1.1. Valna svojstva 4
2.1.2. Čestična svojstva 5
2.1.3. Interakcija zračenja s materijom 5
2.2. Spektroskopija 7
2.2.1. Vibracijska spektroskopija 7
2.2.2. Infracrvena spektroskopija 9
2.2.3. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) 11
2.3. Termička analiza 12
2.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA) 12
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 13
2.3.3. Diferencijalna termalna analiza (DTA) 13
3. EKSPERIMENTALNI DIO 14
3.1. Izrada amonijevih kompleksa 14
3.1.1. Priprava heksaaminniklova(II) klorida, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 14
3.1.2. Priprava tetraaminbakrova (I) sulfata, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 15
3.1.3. Priprava kloropentaaminokobalt (III) klorida, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 16
3.1.4. Priprava diaminosrebro (I) sulfata, $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ 17
3.2. FTIR analiza sintetiziranih amonijevih kompleksa 18
3.2.1. Priprema uzorka za FTIR analizu 18
3.2.2. Princip rada FTIR spektrometra 19
3.3. TGA/DSC analiza 21
3.3.1. Priprema uzorka za TGA/DSC analizu 21
3.3.2. Princip rada TGA/DSC uređaja 22
4. REZULTATI I RASPRAVA 23
4.1. Rezultati infracrvene spektroskopije 23
4.2. Rezultati TGA/DSC analize 26
5. ZAKLJUČAK 30
6. LITERATURA 31

SAŽETAK:

U ovom završnom radu su izrađeni kompleksi heksaaminniklov (II) klorid, tetraaminbakrov (I) sulfat, kloropentaaminokobaltov (III) klorid i diaminosrebrov (I) sulfat. Nadalje, objašnjena je infracrvena spektroskopija i postupak termičke analize spojeva, te princip rada FTIR spektrometra i TGA/DSC uređaja kojima su izvršena mjerenja. Na kraju rada prikazani su i objašnjeni rezultati IR i TGA/DSC analize pripremljenih kompleksnih spojeva.

Ključne riječi: Metalni kompleksi s amonijakom, snimanje IR i TGA/DSC, detekcija vibracijskih vrpci u IR spektru, TG/DSC analiza raspadanja spoja pri zagrijavanju.

In this investigation we have synthesized hexaaminnickel(II) chloride complex, tetraamincopper (II) sulfate, chloropentaamincobalt(III) chloride and diaminosilver(I) sulfate. Furthermore, we have explained principles of infrared spectroscopy and thermal analysis, that were also methodes that were used for characterization of synthesized compounds. At the end of the work identifies and explains the results of IR and TGA / DSC analysis of prepared complex compounds.

Keywords: Metal complexes with ammonia, recording IR and TGA / DSC, detection of vibration bands of diagnostic in the IR spectrum, TG / DSC analysis compounds when the decomposition was heated.

1. UVOD

Kompleksni spojevi su kovalentno povezane grupe atoma koje su stabilne u čvrstom stanju. Kompleksni spojevi su spojevi u čijoj strukturi se nalaze dvije, četiri, šest ili osam različitih kemijskih skupina koje pravilno okružuju središnji ion nekog prijelaznog metala. Taj središnji ion još se naziva i centralni atom. Većina spojeva prelaznih elemenata su obojeni, a s lijeva na desno u jednoj periodi se primjećuje progresivan rast maksimalnog oksidacijskog stanja.

Skupine koje okružuju centralni atom nazivaju se ligandi i to su kationi, anioni ili neutralne molekule. Ligandi posjeduju slobodni elektronski par koji doniraju centralnom atomu. Veza je kovalentna, a naziva se još i donorsko-akceptorska veza.

U ovome radu istražit ćemo spektroskopske i termalne stabilnih čvrstih kompleksnih spojeva koji sadrže amonijak kao neutralni ligand. Amonijak donira jedan elektronski par u nepopunjenu ljusku metalnog iona i stoga ga nazivamo monodentatni ligand. Kompleksi metalnih iona s amonijakom nazivaju se aminima. Amonijak je plin pri sobnoj temperaturi i jako dobro se otapa u vodi. Tekući amonijak je dobro polarno otapalo pogodno za reakcije koje se primjerice ne mogu provoditi u vodenom mediju.

Poznati su aminski kompleksi gotovo svih prijelaznih metala, a posebno su dobro istraženi kompleksi formule $[MX(NH_3)_5]^{n+}$ (X= anionski ili neutralni ligand) koji se primjerice koriste kao zaštitna skupina u sintezi peptida.

1.1. Zadatak završnog rada

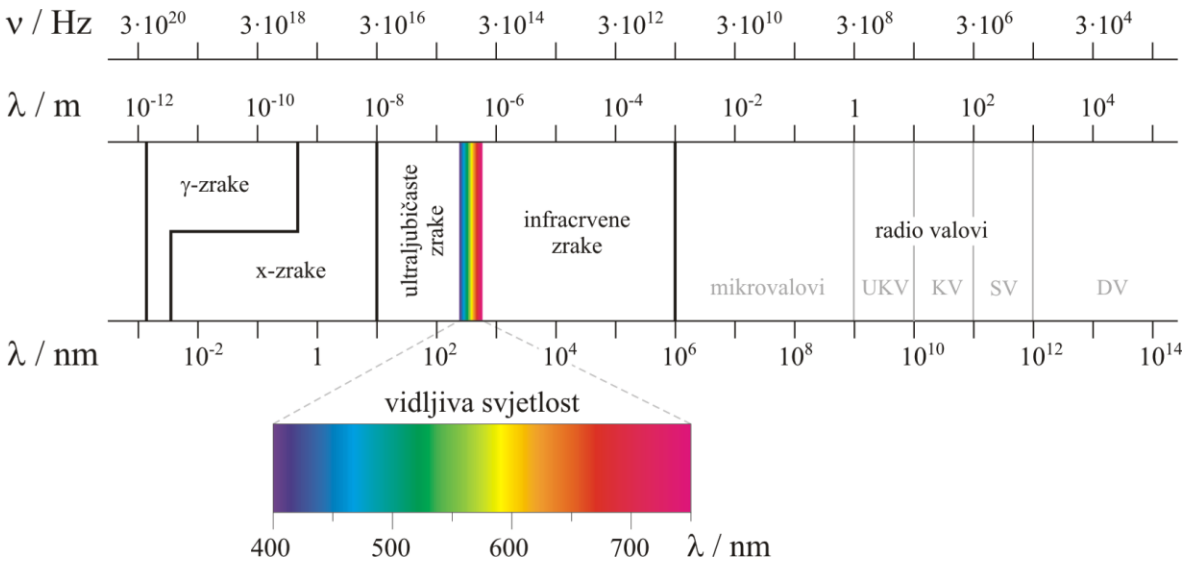
Izraditi metalne komplekse s amonijevim ligandima prema uputama, te proučiti njihova svojstva i stabilnost pomoću Fourierove transformacijske infracrvene spektroskopije, termogravimetrijske analize i diferencijalne pretražne kalorimetrije.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Elektromagnetsko zračenje

Elektromagnetsko zračenje (u užem smislu „svjetlost“) je vrsta energije koja ogromnom brzinom prolazi prostorom i ima dvojnu prirodu. To znači da se zračenje može ponašati kao val ili kao čestica. Dakle, određeni fenomeni se mogu opisati valnom teorijom, dok se drugi mogu objasniti samo čestičnom teorijom svjetlosti.

Elektromagnetski spektar obuhvaća različite vrste elektromagnetskih valova, poredanih prema valnim duljinama (slika 1.) Cijelo područje valnih duljina obuhvaća 22 reda veličine (10^{-15}m do 10^{7}m).



Slika 1. Prikaz elektromagnetskog spektra. naglašeno i razvučeno je usko valno područje vidljivog djela spektra od 400 – 750 nm.

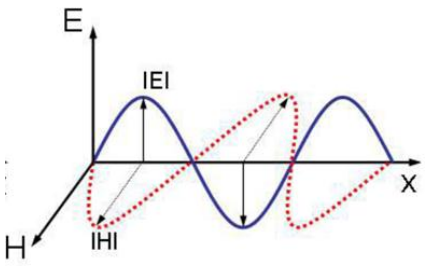
Po količini energije koju nose, zračenja dijelimo u dvije velike grupe:

a) ionizirajuća zračenja – imaju dovoljnu količinu energije za ionizaciju atoma. Pod ionizirajuća zračenja ubrajamo gama i rendgensko zračenje, te sva čestična zračenja.
b) neionizirajuća zračenja – nemaju dovoljnu energiju za ionizaciju atoma i kidanje veza preko netermičkih procesa. Ovdje ubrajamo ultraljubičasto zračenje, vidljivu svjetlost, infracrveno zračenje, mikrovalove i radio valove.

2.1.1. Valna svojstva

Elektromagnetsko zračenje sastoji se od svežanja energije zvanih fotonima. Foton je čestica elektromagnetskog zračenja mase nula i energije $h \cdot \nu$. Fotoni se, u odnosu na energiju koju posjeduju, klasificiraju u različita spektralna područja. U svim tim područjima fotoni imaju istu elektromagnetsku prirodu, ali zbog svoje različite energije, i njihova interakcija s tvarima je vrlo različita. Npr. ljudsko oko može jedino detektirati zračenje koje se nalazi u vidljivom dijelu spektra.

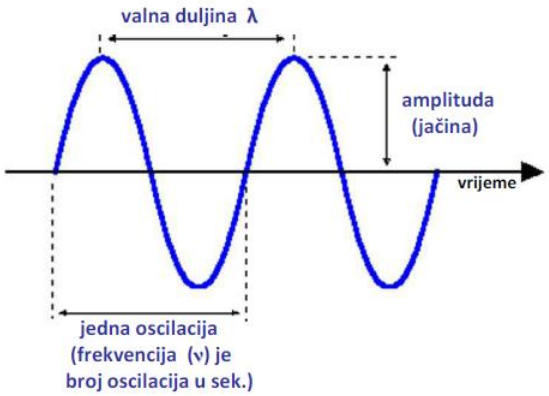
Elektromagnetski val ima električnu (E) i magnetsku (H) komponentu, koje su okomita jedna na drugu. Promjenjivo električno polje stvara magnetno, a promjenjivo magnetno polje stvara električno polje (Slika 2.) Prilikom prijenosa energije samo električna komponenta je aktivna, što znači da je zračenje fotona sinusoidno.



Slika 2. Elektromagnetski val sa svojom električnom i magnetskom komponentom

Val se definira pomoću:

- valne duljine (λ): udaljenost između dvaju maksimuma vala [nm, μm]
- amplitude (A): maksimalni otklon iz točke mirovanja
- intenzitet (I): kvadrat vrijednosti amplitude, $I = A^2$
- frekvencija (ν): broj ponavljanja događaja u jednoj sekundi [s^{-1}, Hz]
- valni broj ($\tilde{\nu}$): broj valova po jediničnoj dužini [cm^{-1}, m^{-1}]



Slika 3. Elektromagnetski val i njegove komponente

2.1.2. Čestična svojstva

Elektromagnetski val može biti opisan kao skupina individualnih fotona, a energija svakog fotona opisana je jednadžbom 1:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \qquad (1)$$

E = energija fotona

h – Planckova konstanta ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν – frekvencija svjetlosti

c – brzina svjetlosti u vakuumu ($2.9976 \cdot 10^{8}$ ms^{-1})

λ – valna duljina

Iz jednadžbe se vidi da energija zračenja raste sa porastom frekvencije, a opada povećanjem valne duljine. Intenzitet fotonskog snopa proporcionalan je broju fotona, a neovisan je o energiji.

2.1.3. Interakcija zračenja s materijom

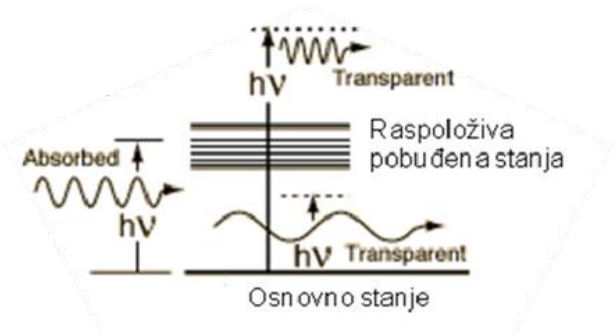
Prilikom interakcije zračenja i materije mogući su sljedeći fizikalni procesi, koji se odvijaju uz promjenu energije tvari:

- apsorpcija - energija fotona prenosi se na atom prevodeći ga iz osnovnog u pobuđeno stanje
- emisija - tvar se zagrijava na visoku temperaturu i pri tome se elektroni pobuđuju na viši energetski nivo. Kasnije je njihov povratak u osnovno stanje praćen emisijom zračenja.

Pri prodiranju bilo koje vrste zračenja u materiju jedan dio zračenja može biti potpuno apsorbiran, drugi dio raspršen, a treći dio može potpuno proći kroz materiju bez ikakve interakcije. Procesi apsorpcije i emisije mogu se opisati i objasniti promatranjem interakcija između čestica. Čestice u snopu zračenja bombardiraju čestice u materijalu i one su zaustavljene ili raspršene. Čestica/val na svojem putu kroz materiju može izgubiti energiju na dva načina. Gubitak energije može biti postupan, tj. čestica gubi energiju kontinuirano kroz mnoge interakcije s materijom. Drugi način je iznenadan i potpun gubitak energije pri jedinstvenom sudaru čestice s materijom. Prije tog jedinstvenog sudara čestica nije bila u interakciji s

materijom koja ju okružuje. Pri prolazu nabijenih čestica kroz materiju gubitak energije je postupan, dok su interakcije fotona iznenadne i potpune.

Različiti dijelovi elektromagnetskog spektra imaju različite utjecaje pri interakciji s materijom. Ako gledamo npr. niskofrekventne radio valove oni prolaze kroz ljudsko tijelo. Dakle, naše tijelo je transparentno za takvu vrstu zračenja. Kako se pomičemo dalje po spektru prema području rendgenskog zračenja, tijelo ponovno postaje transparentno za zračenje, jer većina mehanizama za apsorpciju više ne postoji. U tim područjima elektromagnetskog zračenja čovjek apsorbira samo mali dio zračenja, ali to zračenje je puno agresivnije jer uključuje mnoge ionizirajuće efekte. Energijski nivoi svih fizikalnih procesa na atomskim i molekulskim nivoima su kvantizirani. „Spektroskopski prijelaz se može dogoditi jedino ako je energija apsorbiranog ili emitiranog fotona jednaka razlici dviju vibracijskih energijskih razina (Bohrov uvjet), odnosno ako je razlika energija raspršenog i dolazećeg fotona jednaka razlici energijskih razina.“ [1] Ukoliko na raspolaganju nema energijskih nivoa sa razlikama energije koje odgovaraju energiji fotona upadnog zračenja, materijal će biti transparentan za to zračenje i neće doći do apsorpcije (Slika 4.)



Slika 4. Uvjet za interakciju zračenja i materije

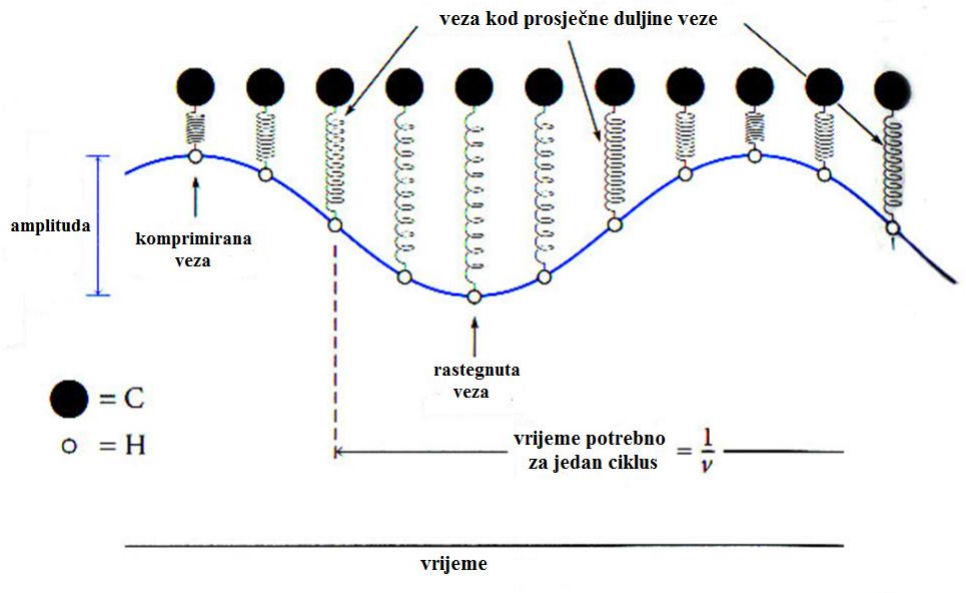
[1] Vibracijska spektroskopija, http://hr.wikipedia.org/wiki/Vibracijska_spektroskopija (27.05.2013)

2.2. Spektroskopija

Spektroskopija je znanost koja se bavi proučavanjem interakcija između elektromagnetskog zračenja i materije i koristi se u raznim područjima prirodnih znanosti. Spektroskopija daje informacije o sastavu tvari i njenoj građi, te o dinamici promatranog sustava. Najširа upotreba je upravo u analitičke svrhe, kao važna metoda za identifikaciju nepoznatih kemikalija. Dijeli se prema spektralnom području, a rezultat spektroskopskog istraživanja jest spektar. Spektroskopija se može podijeliti na rotacijsku, vibracijsku i elektronsku spektroskopiju.

2.2.1. Vibracijska spektroskopija

„Vibracijska spektroskopija je proučavanje energije odnosno frekvencije vibriranja molekulskih veza. Atomi se drže skupa u molekulama zbog negativno nabijenih elektrona jednog atoma koje privlači pozitivno nabijena jezgra drugog i obratno. Istovremeno elektroni iz jednog atoma odbijaju one iz drugog, kao što se događa i s jezgrama. Konstantno privlačenje i odbijanje može izazvati vibracije. Vibracije su jedinstvene za svaki mogući raspored atoma u molekuli i svaka vibracija ima karakterističnu razinu energije.“ [2]



Slika 5. Shematski prikaz istezanja veze

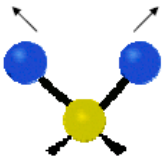
[2] Spektroskopija 1- vibrirajući atomi, Kristina Jurković , Zagreb, prosinac 2012. , http://www.fer.unizg.hr/_download/repository/seminar1.docx (27.05.2013.)

Postoje: 1. VIBRACIJE ISTEZANJA - događaju se uz samu liniju veze i uzrokuju promjenu duljine veze

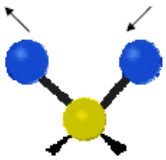
2. VIBRACIJE SAVIJANJA - ne događaju se uzduž veze, ali uzrokuju promjenu veznog kuta

Kod dvoatomnih molekula događaju se samo vibracije istezanja, dok se kod troatomnih i višeatomnih molekula, uz vibracije istezanja, odvijaju i vibracije savijanja.

Vibracije istezanja mogu biti simetrične i asimetrične.



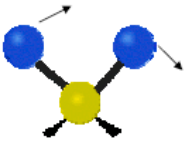
simetrično



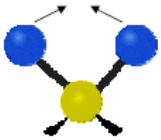
asimetrično

Vibracije savijanja mogu biti u ravnini ili izvan ravnine molekule.

U ravnini molekule:

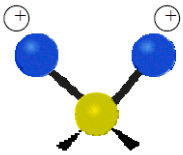


njihanje

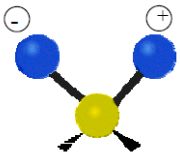


"škare"

Izvan ravnine molekule:

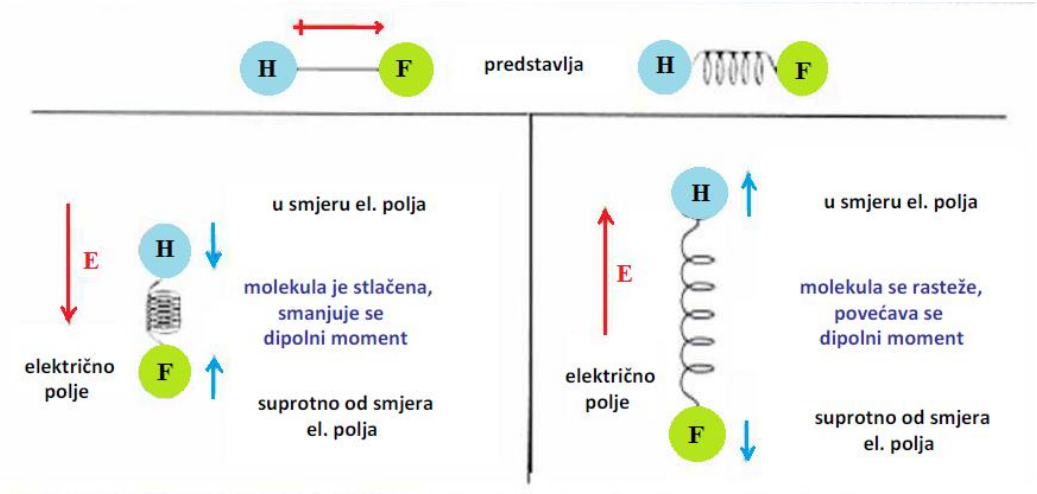


njihanje



uvijanje

Uvjet da vibracija apsorbira zračenje je taj da molekula mora imati polarnu vezu. Kada polarnu molekulu stavimo u električno polje veza se rasteže ili stlačuje, a to ovisi o smjeru električnog polja.



Slika 6. Ovisnost rastezanja i stlačivosti veze molekula o smjeru električnog polja

Spojevi koji su IR-aktivni posjeduju dipolni moment, a oni koji nisu IR-aktivni ne posjeduju dipolni moment, odnosno to su homonuklearne dvoatomne molekule i spojevi čije su veze simetrične.

2.2.2. Infracrvena spektroskopija

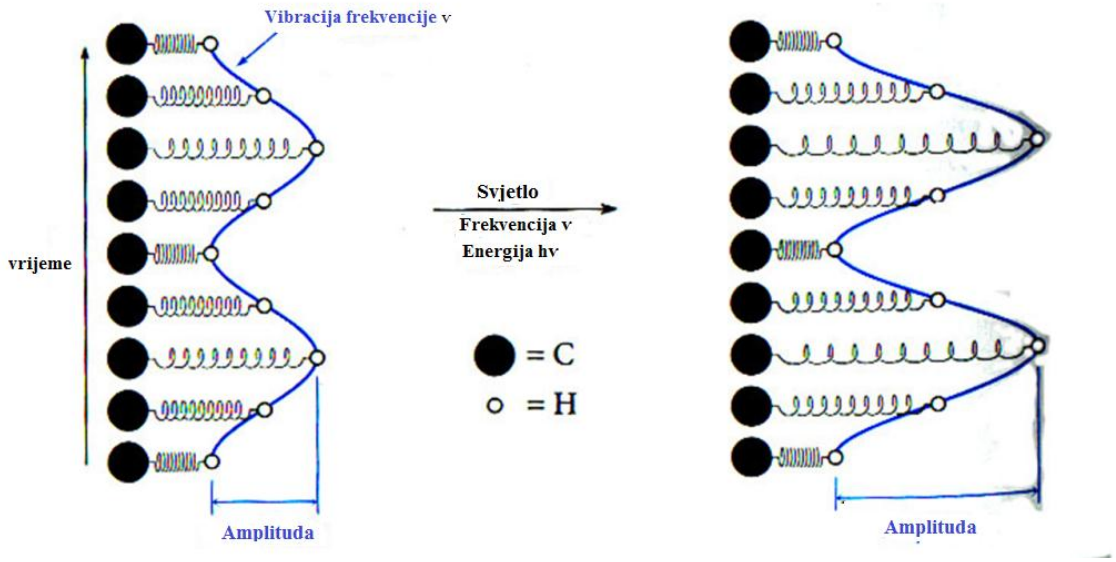
IR spektroskopija zasniva se na apsorpciji (ili refleksiji) zračenja u području 0,78-1000μm. Ona omogućavaju detekciju funkcionalnih grupa i identifikaciju organskog spoja u cjelini. IR spektroskopija je nedestruktivna metoda i relativno lako se mogu dobiti spektri uzoraka u sva tri agregatna stanja: plinovitom, tekućem i krutom. Identifikacija nepoznatog spoja temelji se na postojanju područja spektra koje nazivamo "otisak prsta". Svaki spoj u tom području ima karakterističan spektar koji ne pokazuje ni jedna druga supstanca.

Postoje tri pod-regije IR spektra: blisko (NIR), srednje (MIR) i daleko (FIR) područje.

Tablica 1. Područja IR-spektra s odgovarajućim valnim duljinama, valnim brojevima i frekvencijama

PODRUČJE IR	VALNA DULJINA (λ)	VALNI BROJ ($\tilde{\nu}$)	FREKVENCIJA (ν)
blisko (NIR)	0,76 – 2,5 μm	13000 – 4000 cm^{-1}	$3,8 \cdot 10^{14}$ - $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz
srednje (MIR)	2,5 – 50 μm	4000 – 200 cm^{-1}	$1,2 \cdot 10^{14}$ - $6,0 \cdot 10^{14}$ Hz
daleko (FIR)	50 – 1000 μm	200 – 10 cm^{-1}	$6,0 \cdot 10^{14}$ - $3,0 \cdot 10^{14}$ Hz

Apsorpcija u IR području nastaje kao rezultat interakcije zračenja sa monokromatskog izvora i kemijske veze unutar uzorka. Ako se uzorak postavi u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina infracrvenog zračenja, taj uzorak će apsorbirati svjetlo. Apsorpcija će se dogoditi kad upadno zračenje bude jednako energiji molekulske vibracije. Dakle, svaka vibracija istezanja veze ili savijanja veze u nekoj molekuli događa se pri određenoj frekvenciji. Ako molekulu podvrgnemo zračenju frekvencije koja odgovara frekvenciji vibracije istezanja ili savijanja veze, doći će do apsorpcije energije, pa će veze jače vibrirati. Povećati će se amplituda vibracije zbog apsorbirane energije, a frekvencija se pri tome neće promijeniti.



Slika 7. Apsorpcijom energije veze jače vibriraju i povećava se amplituda vibracije

Eksperimentalnim određivanjem valnog broja apsorbirane energije možemo ustanoviti koju vrstu veze molekula sadrži. Količina energije koja je potrebna za istezanje veze ovisi o dva čimbenika, o jačini veze i o masi vezanih atoma. Što je veza jača to je potrebno više energije za njeno istezanje. Što se tiče mase vezanih atoma, oni atome veće mase će početi vibrirati pri nižim frekvencijama od atoma manje mase.

Hookovim zakonom je dana jednadžba (2) za izračunavanje apsorpcijskih maksimuma:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{f(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}} \qquad (2)$$

c = brzina svjetlosti ($cm \cdot s^{-1}$)

$\tilde{\nu}$ = valni broj (cm^{-1})

f = konstanta jakosti veze ($din \cdot cm^{-1}$)

m = masa atomske skupine u promatranoj vezi

Dakle, jače veze i atomi manje mase apsorbiraju energiju prvi višim frekvencijama što znači i da imaju veći valni broj.

2.2.3. Infracrvena spektrometrija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

FTIR je tehnika mjerenja koja upotrebljava snimanje infracrvenog spektra. Infracrveno svjetlo prolazi kroz interferometar, pa zatim kroz ispitivani uzorak. Izravno snimljen signal zove se iterferogram i on predstavlja svjetlosni izlaz funkcije pozicije ogledala. Pomoću Fourierove transformacije se obrađuju rezultati tako da se dobiveni podaci pretvaraju u svjetlosni izlaz kao funkcija valnog broja, tj. pretvaraju se u spektar uzorka.

2.3. Termička analiza

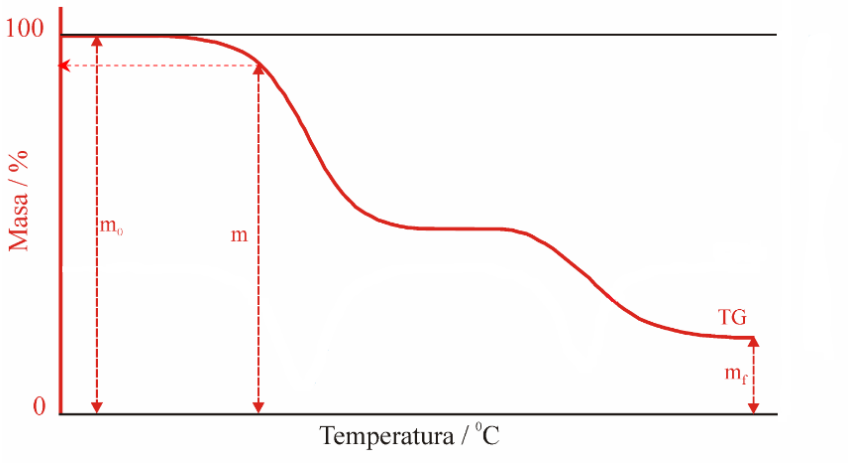
Termička analiza je skup tehnika u kojim se mjere kemijske i fizikalne osobine tvari i/ili kemijskih spojeva u funkciji temperature, pri čemu je ispitivana tvar odnosno kemijski spoj izložen kontroliranim temperaturnim uvjetima.
Određivanje temperature i topline faznih prijelaza, određivanje faznih dijagrama i toplinskih kapaciteta, ispitivanje termičke stabilnosti spojeva, ispitivanje zapaljivosti i brzine sagorijevanja, ispitivanje elastičnosti i određivanje termičkog koeficijenta širenja su samo neke od raznolikog broja mogućnosti primjena termalne analize.

Najraširenije i najčešće primjenjivanje metode termičke analize su:

- Termogravimetrijska analiza (TGA)
- Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)
- Diferencijalna termalna analiza (DTA)
- Termomehanička analiza (TMA)

2.3.1. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu (izotermna TGA) ili temperaturi (neizotermna TGA) dok je temperatura uzorka programirana u kontroliranoj atmosferi dušika ili kisika. Dobiveni graf, na kojem je na apscisi prikazana temperatura, a na ordinati masa uzorka, karakterističan je za tvar koja se proučava. Promjene u masi se događaju naglo i pri specifičnim temperaturama. Te promjene odgovaraju pucanjima kemijskih veza, što je obično povezano s gubicima hlapljivih supstanci prisutnih u uzorku. Termogravimetrijskom analizom se uglavnom prate reakcije razlaganja i oksidacije, te procesi isparavanja, sublimacije i desorpcije. Uzorak za termogravimetrijsku analizu mora imati svojstvo gubitka mase, jer u suprotnom ispitivanje tom metodom nema smisla.



Slika 8. TG krivulja

m - trenutna masa uzorka / g

m_0 - početna masa uzorka / g

m_f - konačna masa uzorka / g

2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*eng*. Differential Scanning Calorimetry) je instrumentalna tehnika za mjerenje toplinskih svojstava materijala i njihovu karakterizaciju. Princip rada DSC-a temelji se na tome da se programiranom brzinom zagrijava ili hladi uzorak i inertni referentni materijal. Kod diferencijalne pretražne kalorimetrije mjeri se razlika u energiji koja je potrebna da bi se i uzorak i referentna tvar držale na istoj temperaturi. Dakle, za vrijeme DSC mjerenja nema temperaturne razlike između ispitivanog i referentnog uzorka, a da bi se to dogodilo treba dovesti ili odvesti određenu količinu topline, koja se registrira kao pik na DSC krivulji. Prilikom zagrijavanja ili hlađenja ispitivanog uzorka događaju se toplinski prijelazi. Zbog tih prijelaza dolazi endotermnih ili egzotermnih efekata.

2.3.3. Diferencijalna termalna analiza (DTA)

Kod diferencijalne termalne analize tvar koja se proučava, uspoređuje se sa odgovarajućom količinom referente tvari, koja je termički inertna. Uzorak i referentna tvar se griju zajedno sa jednolikim povećanjem temperature. Napredovanjem grijanja događaju se promjene u uzorku koje su praćene oslobađanjem ili apsorpcijom energije i to se mjeri kao temperaturna razlika između uzorka i referenta. Ta razlika, koju DTA mjeri, daje povećanje u grafu koji se sastoji od serije pikova. Osnovna svrha DTA je analiza termičkih osobina supstanci poznatog kemijskog sastava.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Izrada amonijevih kompleksa

3.1.1. Priprava heksaaminniklova(II) klorida, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Kemikalije: Niklov(II) klorid heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), koncentrirana otopina amonijaka, aceton, dimetil-keton, destilirana voda

Pribor: Erlenmeyerova tikvica, menzura, čaša, kapalica, stakleni štapić, odsisna boca, Büchnerov lijevak, filter papir

Postupak: Izvaže se 2 grama niklovog(II) klorida heksahidrata i presipa u Erlenmeyerovu tikvicu, te se doda 3,5 mililitra destilirane vode i zagrijava dok se ne dobije bistra otopina. U vruću otopinu se polagano i uz miješanje kapalicom dodaje 6 ml koncentrirane otopine amonijaka. Tijekom dodavanja amonijaka dolazi do otapanja nastalog zelenog taloga $Ni(OH)_2$. Amonijak je potrebno dodavati polagano kako bi reakcija bila potpuna. Dobivena tamnoplava otopina ostavi se stajati pri sobnoj temperaturi oko pola sata uz povremeno mućkanje. Pri tome nastaje ljubičasta kristalna supstancija koja se otfiltrira preko Büchnerova lijevka. Talog se prvo ispere koncentriranim amonijakom, a zatim acetonom te osuši na zraku uz vakuum vodene sisaljke. Osušeni produkt se pohrani u začepljenu epruvetu, jer duljim stajanjem na zraku gubi amonijak.



Slika 9. Kompleks $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

3.1.2. Priprava tetraaminbakrova (I) sulfata, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

Kemikalije: Bakrov (I) sulfat pentahidrat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), koncentrirana otopina amonijaka, 95%-tni etanol, destilirana voda

Pribor: Erlenmeyerova tikvica, menzura, čaša, kapalica, stakleni štapić, odsisna boca, Büchnerov lijevak, filter papir

Postupak: Izvaže se 7 grama bakrova (I) sulfata pentahidrata i presipa u Erlenmeyerovu tikvicu, te se doda 15 mililitara vode. Sadržaj tikvice se zagrijava dok se sve ne otopi, a zatim se ohladi na sobnu temperaturu. U otopinu se dodaje 15 mililitara koncentriranog amonijaka, ali u malim količinama. Otopina odmah mijenja boju iz svjetlo plave u tamno plavu. Može doći do stvaranja taloga $Cu(OH)_2$ i tada se dodaje otopina amonijaka sve dok se talog ne otopi, odnosno dok otopina ne postane bistra. U dobivenu otopinu doda se 15 mililitara 95%-tnog etanola i pri tome nastaje talog $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ koji se otfiltrira preko Büchnerovog lijevka. Dobiveni talog se dva puta ispere s malom količinom etanola i kristali se osuše na zraku.



Slika 10. Kompleks $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

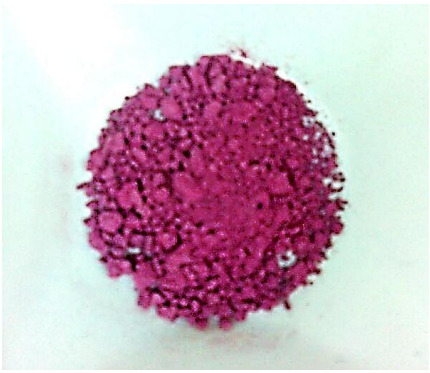
3.1.3. Priprava kloropentaaminokobalt (III) klorida, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Kemikalije: Kobalt (II) klorid ($CuCl_2$), amonijev klorid, koncentrirana otopina amonijaka, 30%-tni vodikov peroksid, koncentrirana klorovodična kiselina, 4M klorovodična kiselina, 96%-tni etanol, destilirana voda

Pribor: Erlenmeyerova tikvica, menzure, čaše, kapalice, stakleni štapić, odsisna boca, Büchnerov lijevak, filter papir

Postupak: Odvaže se 5 grama kobalt(II) klorida i u čaši se otopi u 5 mililitara vode. U drugoj čaši se otopi 10 grama amonijevog klorida u 30 mililitara koncentriranog amonijaka. Zatim se u Erlenmeyerovoj tikvici pomiješaju te dvije otopine uz dodatak 5 mililitara vode. Smjesa se promiješa i doda se 3 puta po 2 mililitra 30%-tnog vodikovog peroksida. Nakon svakog dodavanja treba snažno mučkati otprilike 3 minute. Reakcijska smjesa se ostavi stajati 15 minuta. Pažljivo i uz neprestano miješanje dodaje se 35 militara koncentrirane klorovodične kiseline. Smjesa se zagrije se do vrenja,a potom se ohladi na sobnu temperaturu.

Ljubičasto-crveni kristali se otfiltriraju preko Büchnerovog lijevka i isperu sa 15 mililitara 4M klorovodične kiseline. Klorovodična kiselina se dodaje zbog uklanjanja amonijevog klorida. Na kraju se talog još ispere sa 10 mililitara 96%-tnog etanola, a kristali se osuše na zraku uz vakuum vodene sisaljke.



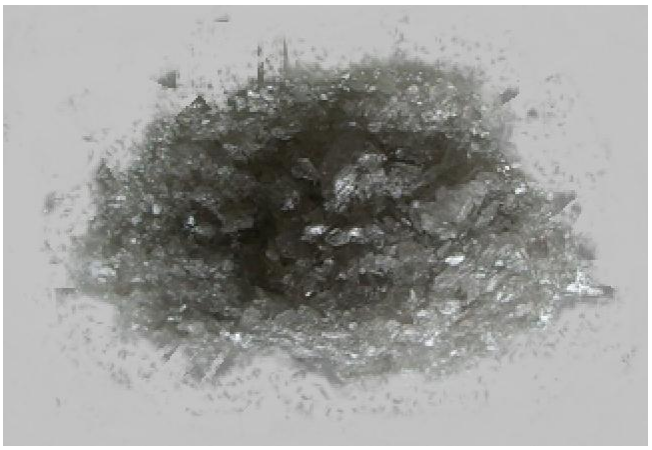
Slika 12. Kompleks $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

3.1.4. Priprava diaminosrebro (I) sulfata, $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$

Kemikalije: srebro (I) nitrat, 1M sumporna kiselina, koncentrirana otopina amonijaka, 5%-tna otopina amonijaka, destilirana voda

Pribor: Erlenmeyerova tikvica, menzura, čaša, kapalica, stakleni štapić, odsisna boca, Büchnerov lijevak, filter papir

Postupak: Odvaže se 2,5 grama srebro (I) nitrata i pomiješa se sa 7,75 mililitara 1M sumporne kiseline. Smjesa se lagano se zagrijava u poklopljenoj čaši. Pri tome nastaju bijele pare zbog isparavanja kiseline. Smjesa se zagrijava sve dok ne ispari sva kiselina. Kruti ostatak se osuši i ohladi, te se otopi u minimalnoj količini koncentrirane otopine amonijaka uz lagano zagrijavanje. Dobivena bistra otopina se ostavi stajati u eksikatoru. Potrebno je dulje vrijeme da se iskristalizira produkt. Dobiveni kristali se otfiltriraju preko Büchnerovog lijevka i osuše na zraku uz vakuum vodene sisaljke.



Slika 13. Kompleks $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$

3.2. FTIR analiza sintetiziranih amonijevih kompleksa

3.2.1. Priprema uzorka za FTIR analizu

Čvrsti uzorci se analiziraju tako da se izradi KBr pastila pomoću koje se zatim snima IR spektar. KBr ne pokazuje apsorpciju između 4000 i 350 cm-1, odnosno on potpuno propušta zračenje na tim valnim duljinama. KBr pastila izrađuje se na način da se izvaže 100 miligrama KBr-a i 1 miligram krutog ispitivanog uzorka. Te dvije krutine se prebace u tarionik i samelju do homogenog praha. Sastavi se donji dio kalupa za izradu pastila i u njega se špatulom polagano dodaje prah iz tarionika. Kada je sav prah dodan njegova površina se poravna kako se ne bi vidjelo dno kalupa, Na donji dio kalupa za pastile postavi se gornji dio i prah se tada nalazi zatvoren unutar kalupa. Kalup stavimo u prešu, iz kalupa se evakuira zrak te se dobije potpuno prozirna pastila koja se pomoću pincete premjesti na nosač uzorka i tada je sve spremno za snimanje spektra uzorka.



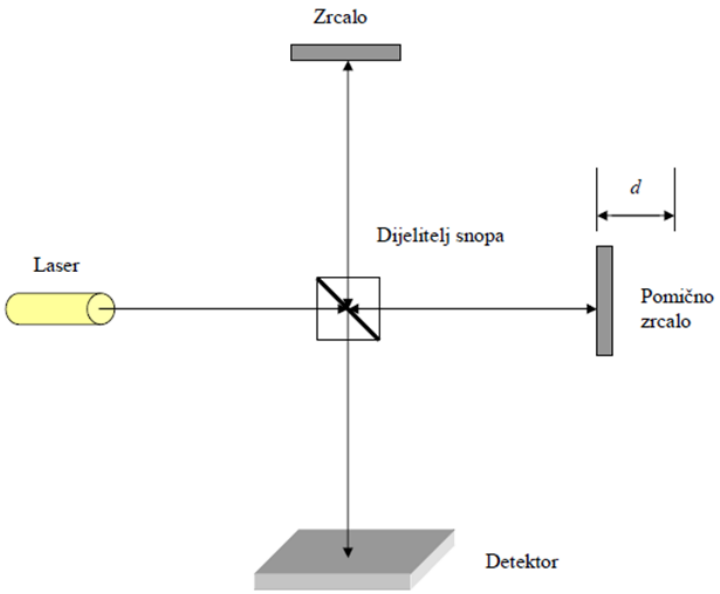
Slika 14. Kalupi i preša za izradu KBr pastila



Slika 15. Izgled KBr pastila s različitim uzorcima tvari

3.2.2. Princip rada FTIR spektrometra

Osnovni dio FTIR instrumenta je interferometar. Svi FTIR spektrometri koriste Michelsonov interferometar sa dvostrukim snopom. Michelsonov interferometar sastoji se od lasera, djelitelja snopa (beam splitter), koji djelomično propušta, a djelomično reflektira svjetlost koja dolazi iz izvora, od dva zrcala i detektora, koji je u ovom slučaju bio zastor.

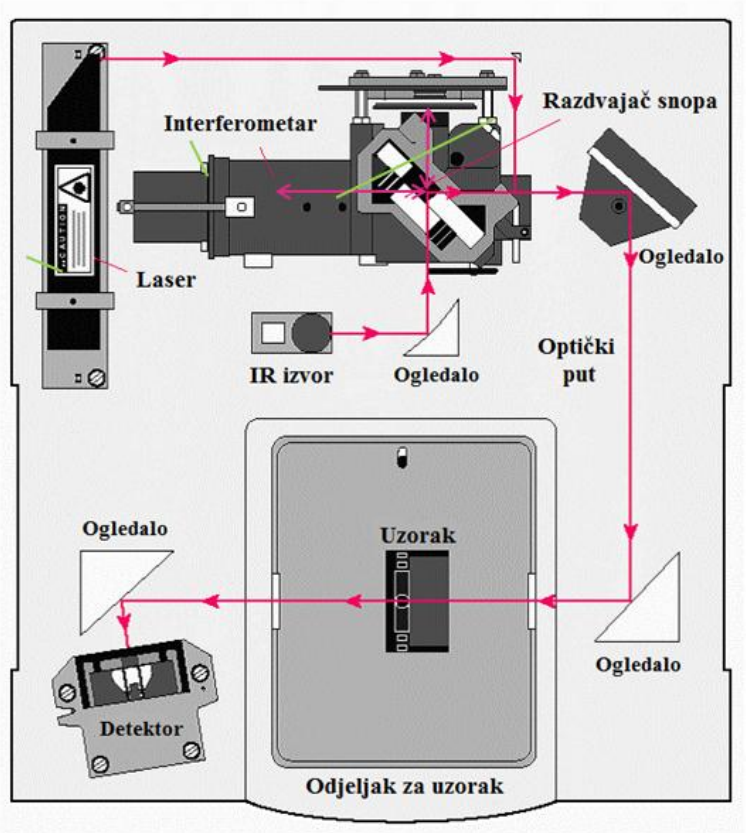


Slika 16. Shema Michelsonovog interferometra

Prvi snop ide na djelitelj snopova gdje se odbija i odlazi do zrcala, tamo se reflektira i ponovno dolazi do djelitelja snopa gdje prolazi do zastora. Drugi snop prolazi ravno do pomičnog zrcala gdje se reflektira i vraća do djelitelja snopa od kojeg se reflektira na zastor. Na zastoru se zatim događa konstruktivna interferencija. Putevi dvaju snopova razlikuju se za jednu cijelu valnu duljinu. Važno je da put jednog i put drugog snopa budu jednaki. Do destruktivne interferencije dolazi kada se ta dva puta razlikuju za pola valne duljine. Za različite valne duljine dobiju se različite pruge interferencije.

U današnje vrijeme na mjestu zastora nalazi se detektor. On prima signal koji se zatim obrađuje u računalu pomoću Fourierove transformacije interferograma. Na osnovu generiranja razlike puta zračenja dobije se interferogram. To se događa u interferometru korištenjem pokretnog zrcala. Analizom zračenja dobije se raspodjela energija odnosno spektar. Gledajući samo zračenje ono nam predstavlja promjenu elektromagnetskog polja u vremenu. Vremenska promjena je ustvari skup sinusnih i kosinusnih valova koji posjeduju različite frekvencije. Ti valovi se Fourierovim transformacijama pretvaraju u spektar kojim se prikazuju karakteristični

pikovi za ispitivani uzorak. Spektar se prikazuje kao transmitancija (T%) ili kao apsorbancija (A). Takvi spektri se koriste za daljnju interpretaciju i analizu uzorka.



Slika 17. Shematski prikaz rada FTIR spektrofotometra

Osnovni dio FTIR instrumenta je interferometar. Svi FTIR spektrometri koriste Michelsonov interferometar sa dvostrukim snopom. To znači da ima dva izvora zračenja. Uz to interferometar sadrži fiksno i pokretno ogledalo, detektor i elektronički uređaj. Signal se obrađuje u računalu koje vrši transformaciju interferograma. Interferogram se dobije na osnovu generiranja putne razlike.

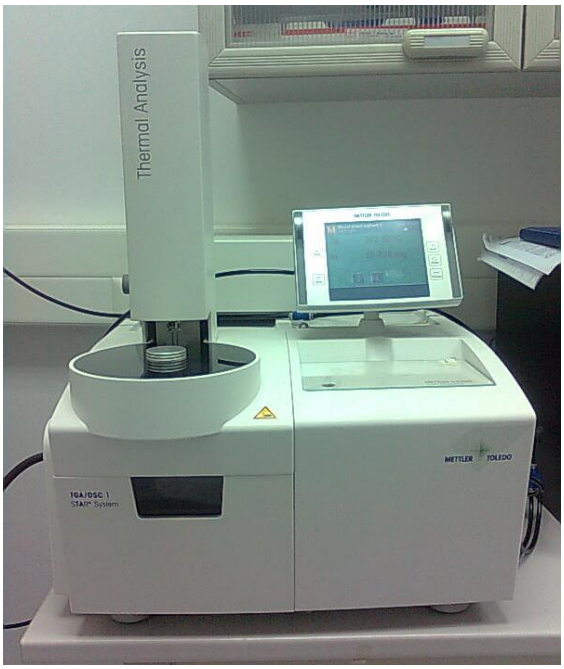


Slika 18. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala, FTIR-8400s

3.3. TGA/DSC analiza

3.3.1. Priprema uzorka za TGA/DSC analizu

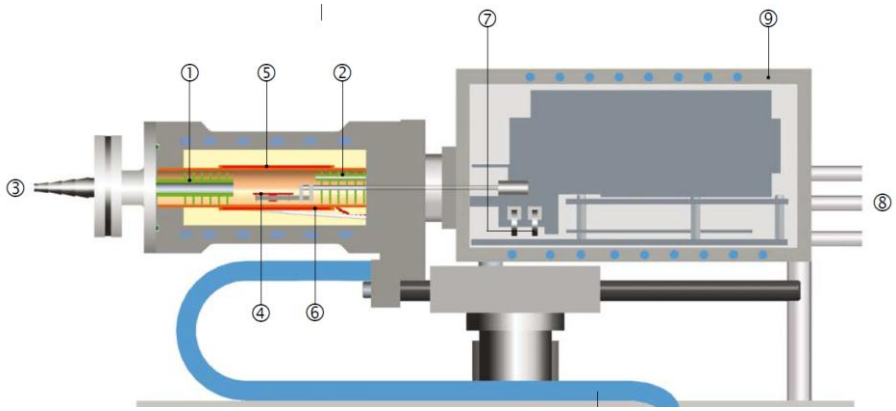
Uzme se aluminijska posudica i izvaže skupa s odgovarajućim poklopcem. Zatim se prethodno usitnjeni uzorak pomoću špatule usipa u aluminijsku posudicu. Količine uzorka su vrlo male. Uzorka se da toliko da prekrije dno posudice, što je otprilike 20-50mg. Zatim se uzorak u posudici sabije pomoću posebnog malog tučka. Na posudicu se stavi poklopac i njegovi rubovi se saviju prema dolje tako da posudica i sadržaj u njoj budu zatvoreni. Posudica s uzorkom se zatim izvaže kako bi se iz razlike masa posudice s uzorkom i prazne posudice mogla izračunati masa uzorka. Na poklopcu se posebnom iglom izbuše tri rupice u slučaju da uzorak tijekom zagrijavanja otpušta plinovite produkte. Posudica se stavi u TG/DSC uređaj i uzorak je spreman za analizu.



Slika 19. TGA/DSC 1 STAR^{e} System za termalnu analizu

3.3.2. Princip rada TGA/DSC uređaja

Uzorak se grije u atmosferu dušika ili sintetskog zraka uz stalnu temperaturu, a mjeri se razlika u masi koja se dogodi tijekom ovog procesa. Gubitak mase ukazuje na to da se odvija razgradnja ispitivane tvari. Ako koristimo sintetički zrak umjesto dušika može doći do povećanja mase ispitivane tvari. Uz mjerenje promjene mase mjeri se i razlika u energiji koja je potrebna da bi se i uzorak i referentna tvar držale na istoj temperaturi, a to se postiže dovođenjem ili odvođenjem određene količine topline. Prilikom zagrijavanja i hlađenja uzorka javljaju se toplinski prijelazi koji rezultiraju endotermnim ili egzotermnim efektima. Dijelovi TGA/DSC STAR1 uređaja kojim je analiza provedena navedeni su na slici 20.

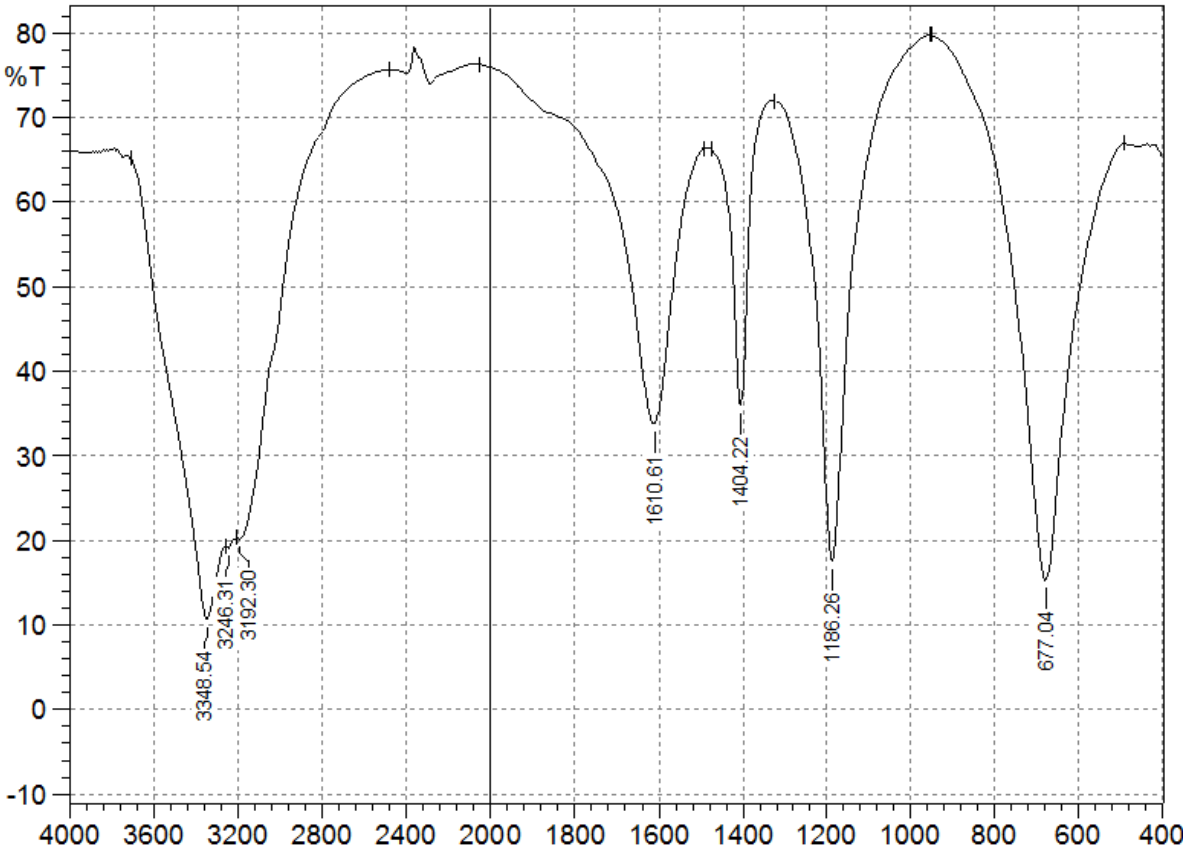


Slika 20. Dijelovi TG/DSC STAR1 uređaja: 1 - pregrade, 2 – ulaz plina , 3- izlaz plina, 4 – senzor temperature, 5 – grijač peći, 6 – senzor temperature u peći , 7 – elektrovaga, 8 – priključak za zaštitu i pročišćavanje plinova, 9 – termostatirana ravnotežna komora.

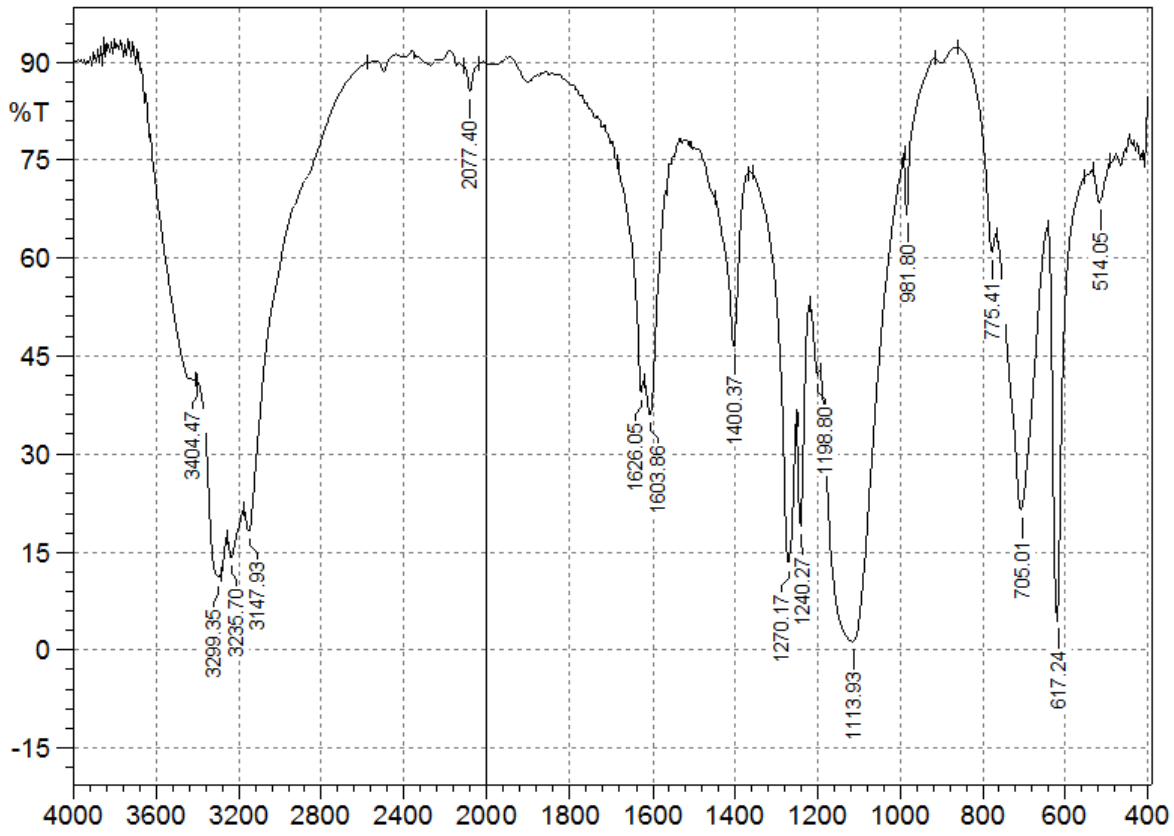
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Rezultati infracrvene spektroskopije

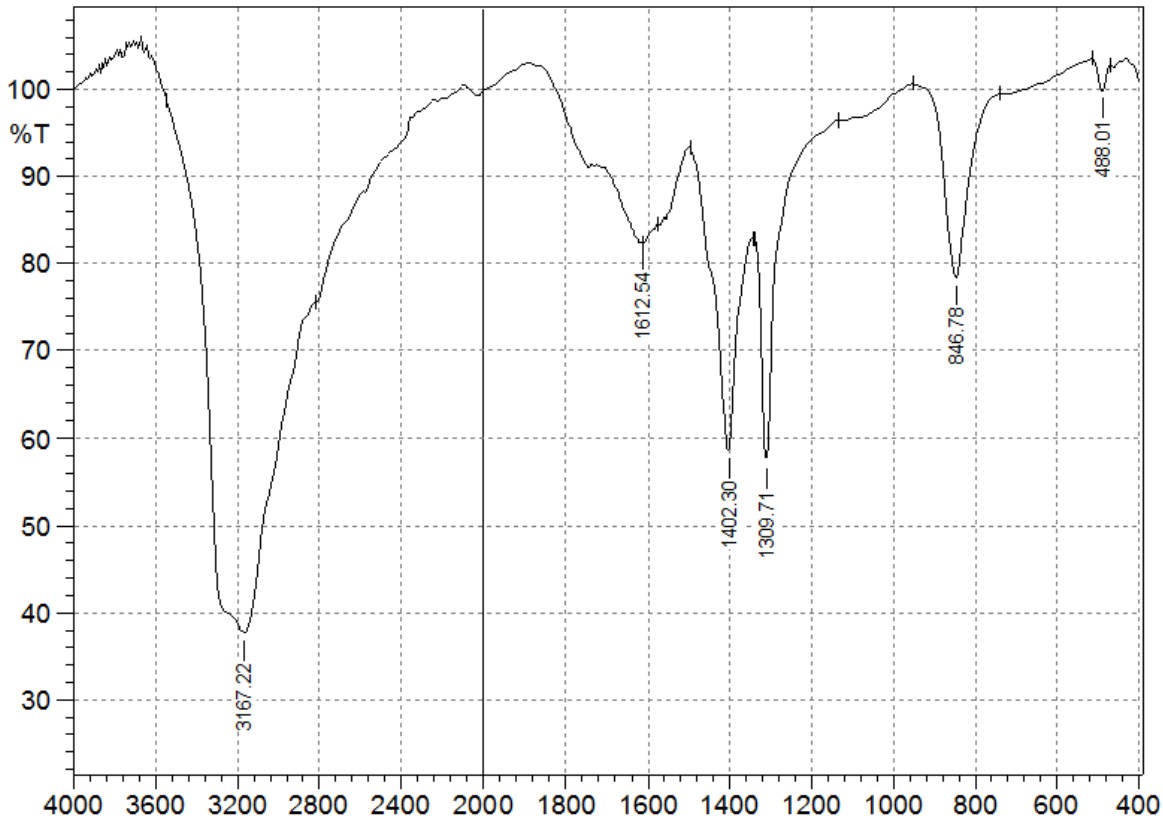
Spektri dobiveni snimanjem uzoraka heksaaminniklova (II) klorida, tetraaminbakrova (I) sulfata, kloropentaaminokobalt (III) klorida i diaminosrebrova (I) sulfata Fourierovom transformacijskom infracrvenom spektroskopijom prikazani su na slikama 21-24.



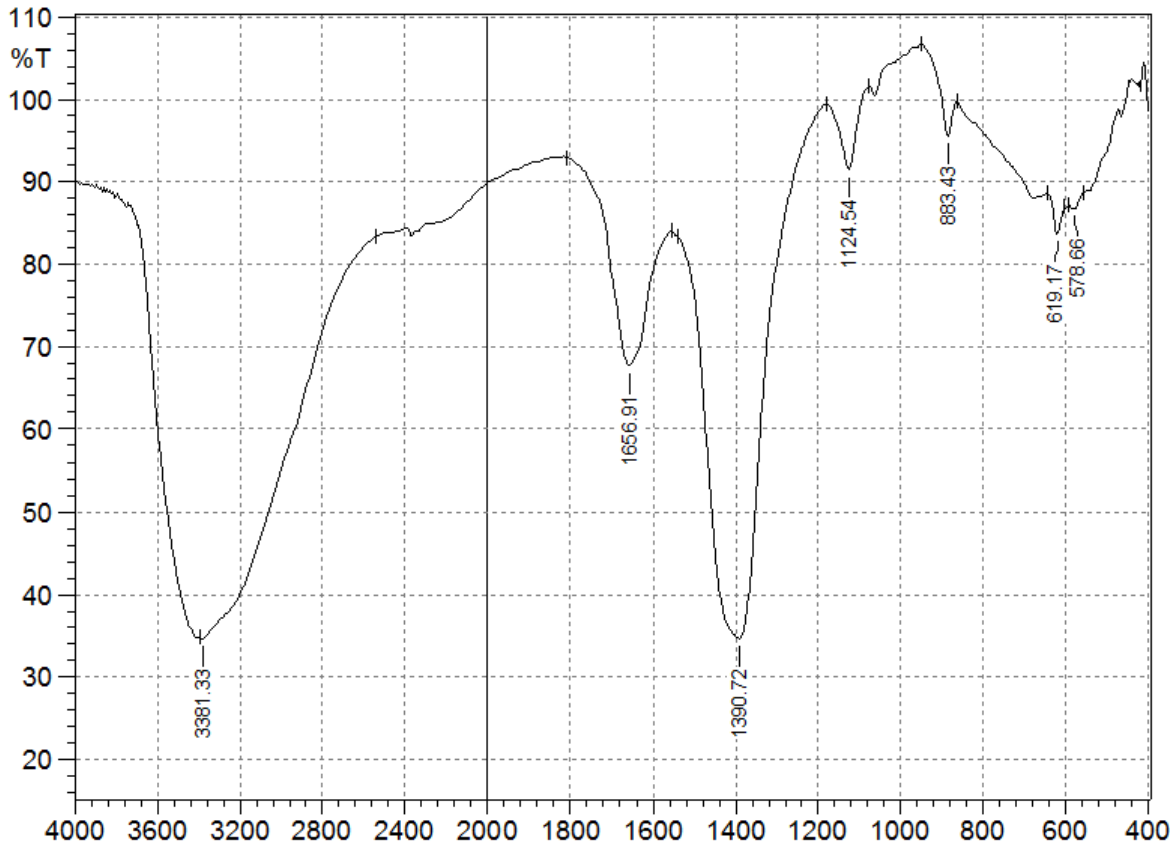
Slika 21. $Ni(NH_3)_6Cl_2$



Slika 22. $Cu(NH_3)_4SO_4$



Slika 23. $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$



Slika 24. $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$

U IR spektrima (tablica 5.1.) aminskih kompleksa metala se u području 3000–3400 cm^{-1} mogu opaziti vrpce asimetričnog i simetričnog istezanja veze N-H iz NH_3. Vrpce uzrokovane trima vibracijama deformacije NH_3 liganda pojavljuju se u područjima 1550–1650 cm^{-1} (asimetrična deformacijska vibracija), 1000–1370 cm^{-1} (simetrična deformacijska vibracija) i 600–950 cm^{-1} (deformacijska vibracija zibanja). U kompleksima se vrpce istezanja veze N-H pojavljuju pri nižim valnim brojevima nego u nekoordiniranom amonijaku i obično su proširene. Vezanjem liganda i nastajanjem veze M–N slabi veza N–H te se odgovarajuće vibracijske vrpce pomiču u područje nižih valnih brojeva. Uz navedeno, na položaj vibracijskih vrpci utječe i anion prisutan u strukturi spoja. Neposredna informacija o jakosti veze metal–ligand može se dobiti iz položaja vrpce istezanja veze M–N. Zbog relativno velike atomske mase metalnog iona i zbog niskog reda veze M–N ove se vibracijske vrpce opažaju u području ispod 500 cm^{-1}. Vibracijska vrpca za nikal je na 335 cm^{-1}, za bakar na 426 cm^{-1}, za kobalt 438 cm^{-1}, a za srebro 476cm^{-1}. Aminski kompleksi metala sa sulfatnom skupinom imaju karakterističnu vrpcu istezanja u području 610-620 cm^{-1} i deformacijsku vrpcu u području 1110-1130 cm^{-1}.

4.2. Rezultati TGA/DSC analize

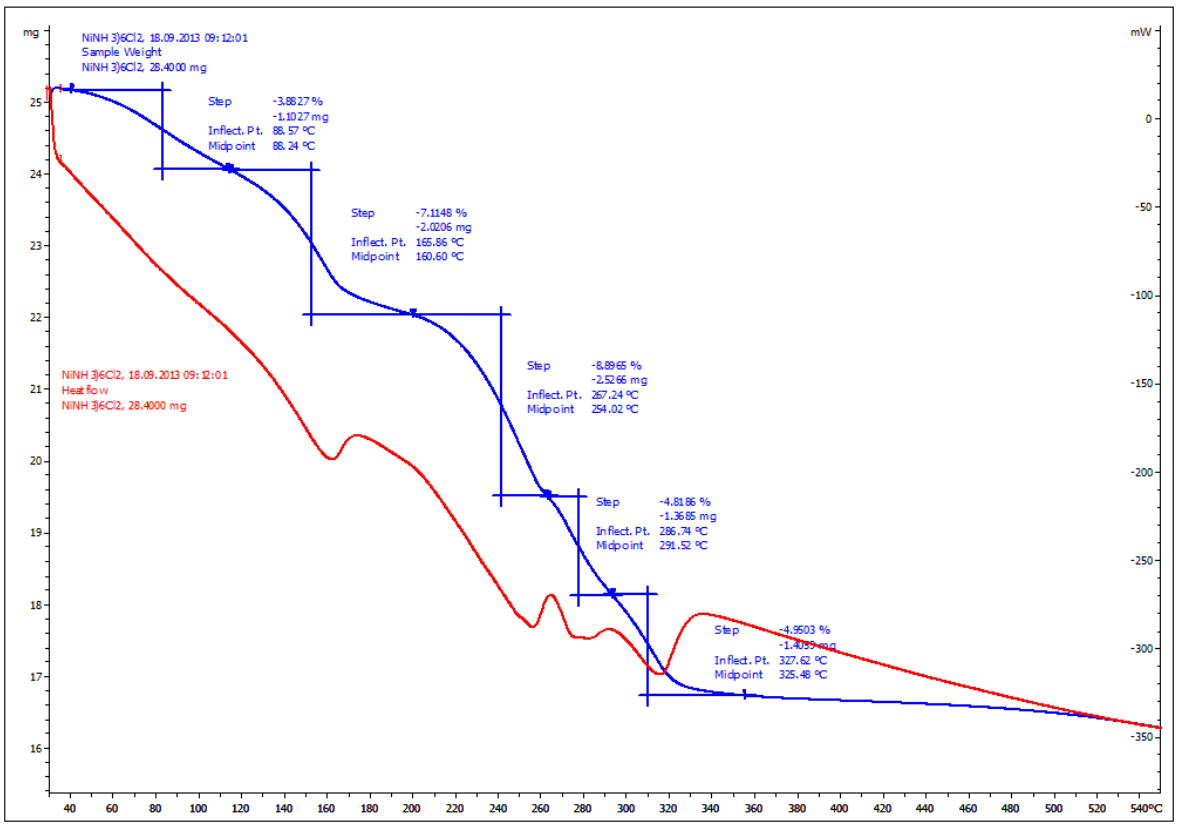
Rezultati TGA/DSC analize prikazani su na slikama 25-28. TGA krivulja pokazuje seriju gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta. Iz krivulje se može odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. DSC krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

$Ni(NH_3)_6Cl_2$ se raspada u pet koraka u intervalu 40-355°C. Početna masa spoja je 28,40 mg.

1. korak: gubitak mase je 3,8827% (1,1027 mg), $T_{max} = 82°C$
2. korak: gubitak mase je 7,1148% (2,0206 mg), $T_{max} = 160°C$
3. korak: gubitak mase je 8,8965% (2.5266 mg), $T_{max} = 255°C$
4. korak: gubitak mase je 4,8186% (1,3685 mg), $T_{max} = 279°C$
5. korak: gubitak mase je 4.9503% (1,4095 mg), $T_{max} = 315°C$

T_{max} je temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje.

Ukupni gubitak mase tijekom analize je 70,3371% odnosno 8,4279 mg. Ta masa odgovara molekulama NH_3 koje su isparile tijekom zagrijavanja. Preostalih 19,9721 mg čini nikal, niklov klorid ili niklov oksid. Teoretski gledano kompleks sadrži 25,3221% nikla (7,191mg).

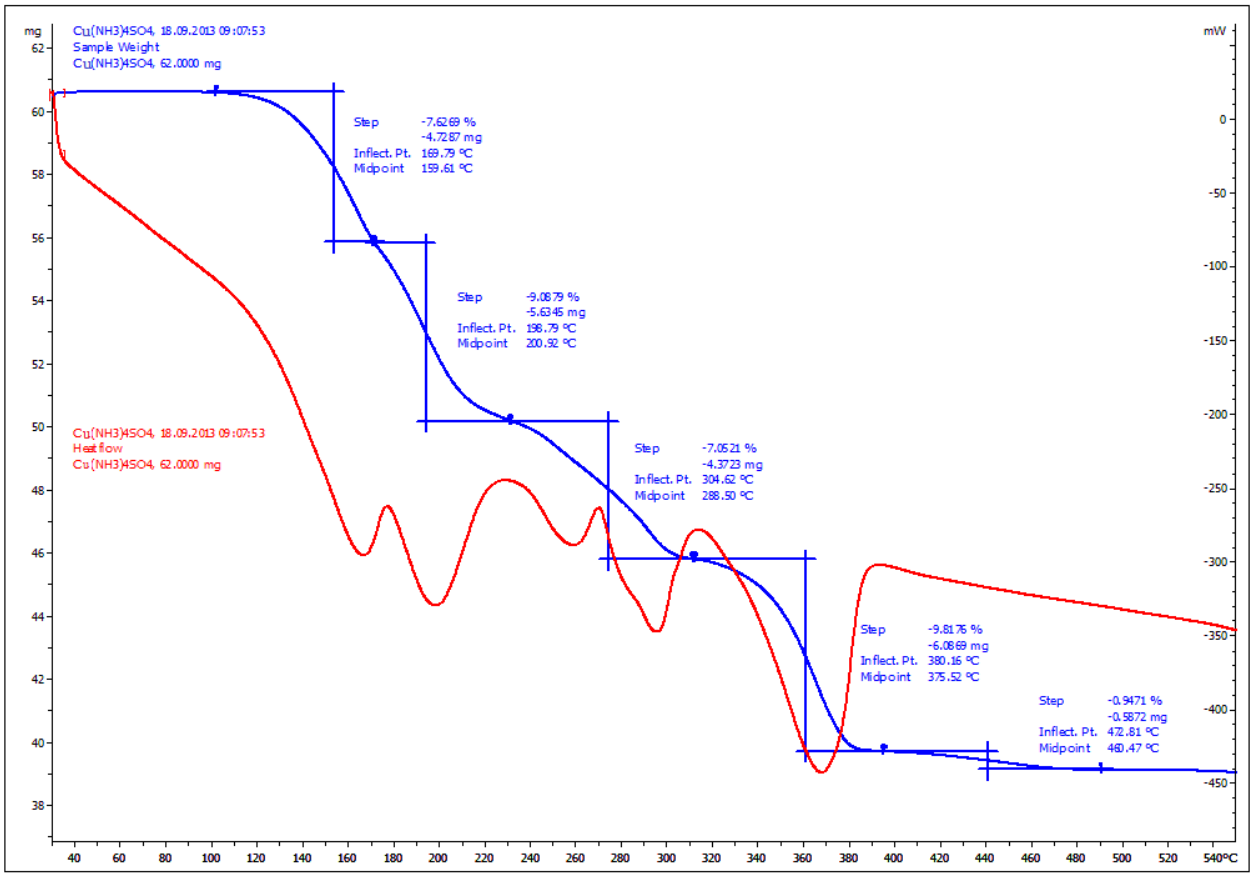


Slika 25. $Ni(NH_3)_6Cl_2$

$Cu(NH_3)_4SO_4$ se raspada u pet koraka u intervalu 105-490°C. Početna masa spoja je 62,0 mg.

1. korak: gubitak mase je 7,6269% (4,7287 mg), T_{max} = 165°C
2. korak: gubitak mase je 9,0879% (5,6345 mg), T_{max} = 196°C
3. korak: gubitak mase je 7,0521% (4,3723 mg), T_{max} = 260°C
4. korak: gubitak mase je 9,8176% (6,0869 mg), T_{max} = 295°C
5. korak: gubitak mase je 0,9471% (0,5872 mg), T_{max} = 369°C

Ukupni gubitak mase tijekom analize je 35,5316% odnosno 21,4096 mg. Ta masa odgovara molekulama NH_3 i SO_4^{2-} koje su isparile tijekom zagrijavanja. Preostalih 19,9721 mg čini bakar ili bakrov oksid. Teoretski se u kompleksu se nalazi 27,9% bakra (17,298mg).

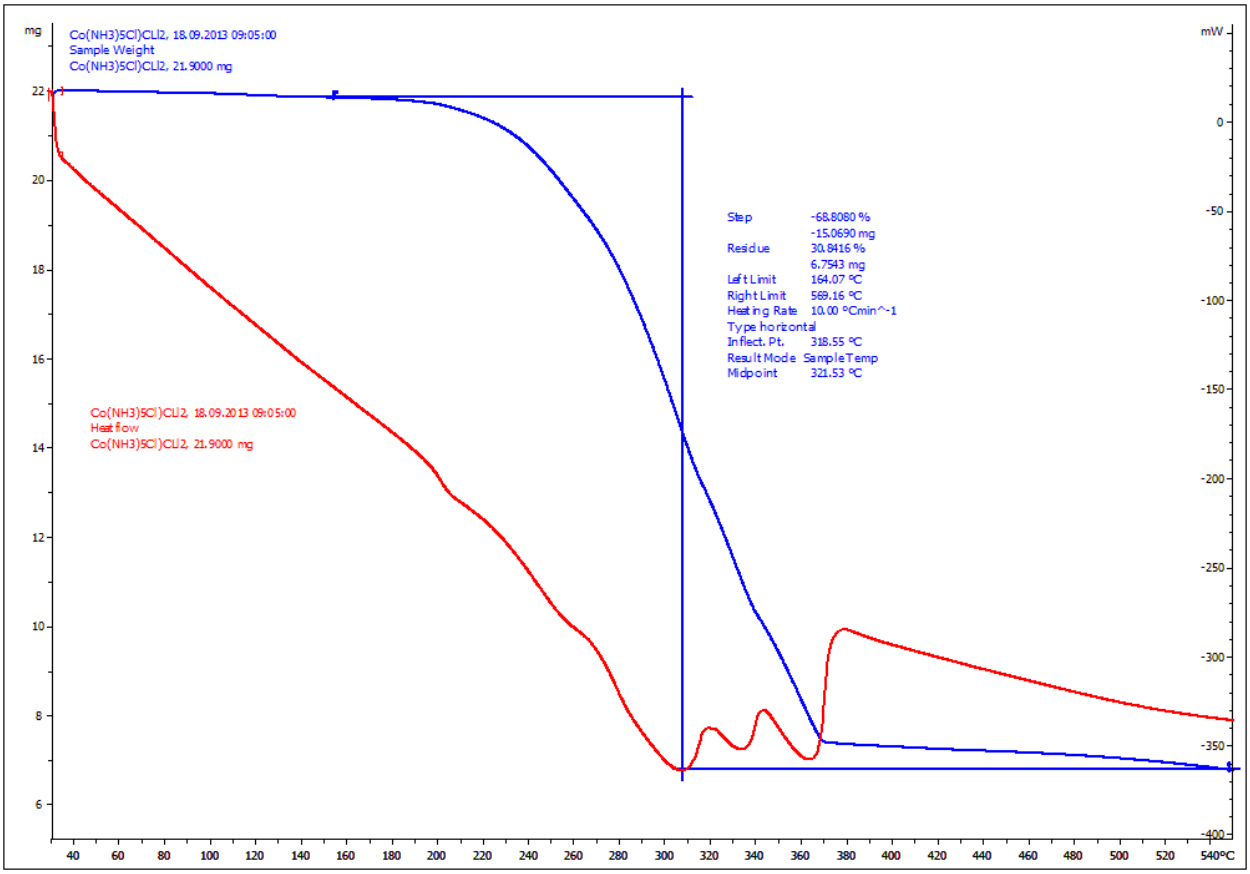


Slika 26. $Cu(NH_3)_4SO_4$

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ se raspada u samo jednom koraka u intervalu 158-550°C. Početna masa spoja je 21,9 mg.

1. korak: gubitak mase je 68,8080% (15,0690 mg), T_{max} = 308°C

Ukupni gubitak mase tijekom analize je 35,5316% odnosno 21,4096 mg. Ta masa odgovara molekulama NH_3 i SO_4^{2-} koje su isparile tijekom zagrijavanja. Preostalih 6,8310 mg čini kobalt, kobaltov klorid ili najvjerojatnije kobaltov oksid. Teoretski u kompleksu se nalazi 23,53% kobalta (5,153mg).

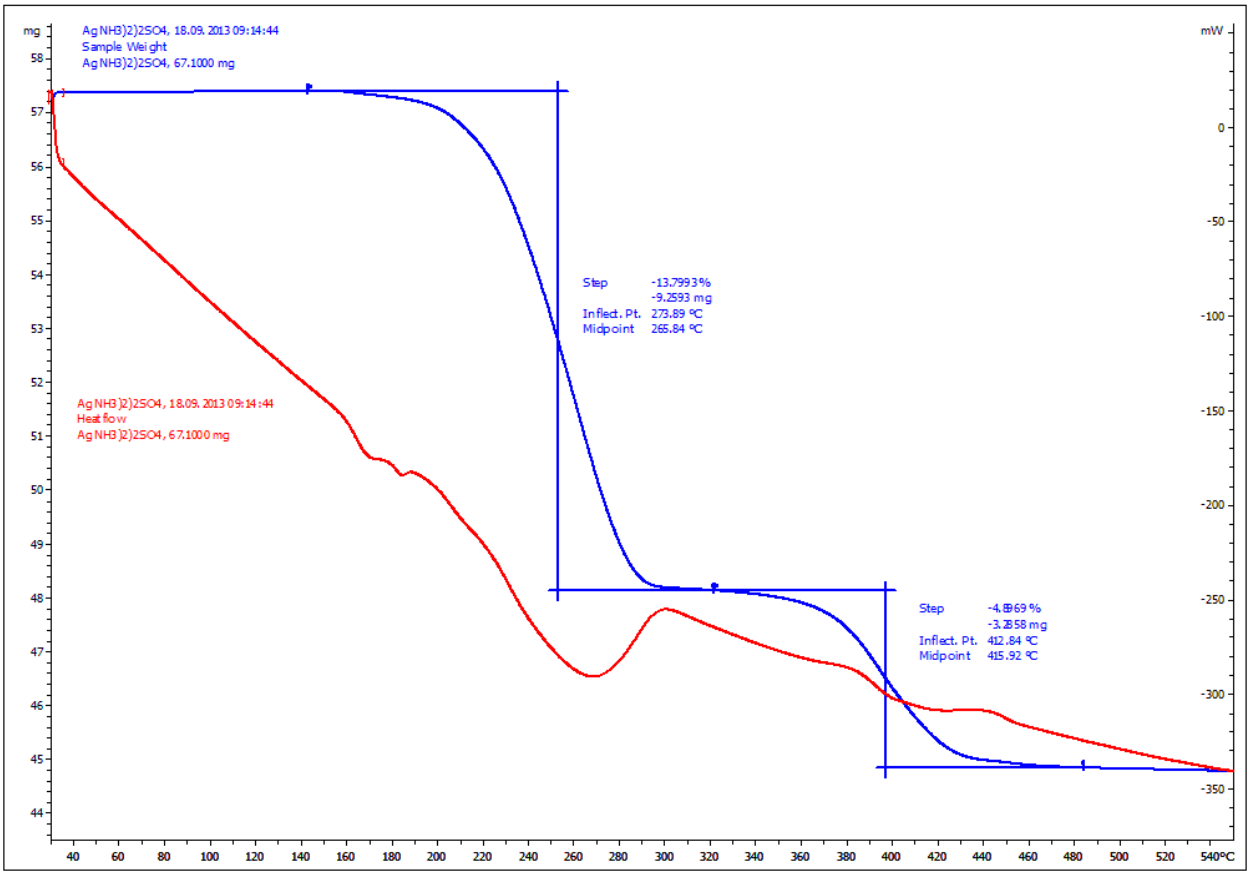


Slika 27. $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

$[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ se raspada u dva koraka u intervalu 143-484°C. Početna masa spoja je 67,1 mg.

1. korak: gubitak mase je 13,7993% (9,2593 mg), T_{max} = 269°C
2. korak: gubitak mase je 4,8969% (3,2858 mg), T_{max} = 415°C

Ukupni gubitak mase tijekom analize je 18,6962% odnosno 12,5451 mg. Ta masa odgovara molekulama NH_3 i SO_4^{2-} koje su isparile tijekom zagrijavanja. Preostalih 54,5549 mg čini srebro ili srebrov oksid. Teoretski u kompleksu se nalazi 28,39% srebra (19,0497mg).



Slika 28. $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$

5. ZAKLJUČAK

Amonijak je bezbojni plin s karakterističnim mirisom, topiv u vodi. Amonijak se u kompleksima prijelaznih metala ponaša kao ligand i donira jedan elektronski par u nepopunjenu ljusku metalnog iona, te ga nazivamo monodentatni ligand. Poznati su aminski kompleksi gotovo svih prijelaznih metala i često su jarkih boja. Metalni kompleksi s amonijakom su stabilni iako se može dogoditi da su higroskopni, kao što je npr. $Ni(NH_3)_6Cl_2$. Pri zagrijavanju aminskih kompleksa dolazi do disocijacije molekula amonijaka s kompleksa. Ne disociraju sve molekule amonijaka odjednom već postepeno u nekoliko koraka i to u intervalu od 100 do 550°C. Iznimka je ponovno $Ni(NH_3)_6Cl_2$ koji počinje disocirati već pri 40°C. Za svaki od ispitivanih kompleksa pomoću TGA/DSC analize možemo vidjeti da broj molekula koje su disocirale s kompleksa odgovara broju amino, odnosno sulfatnih skupina koje se nalaze u njegovoj formuli. NH_3 skupine iz bilo kojeg kompleksa s metalom daju karakteristične vibracijske vrpce u IR spektru, u područjima 3000–3400 cm^{-1}, 1550–1650 cm^{-1}, 1000–1370 cm^{-1} i 600–950 cm^{-1}, dok metalni ioni zbog relativno velike atomske mase daju vibracijske vrpce u području ispod 500 cm^{-1}. Pomoću IR spektara i TGA/DSC analize može se potvrditi da dobiveni kompleksi odgovaraju svojim strukturnim formulama.

6. LITERATURA

1. Z. Popović, Ž. Soldin, M. Đaković: Praktikum anorganske kemije, Zagreb, 2012.
2. A. Bianchi, A. Bencini: Synthesis and spectroscopy of transition metal complexes, Inorganic and Bio-inorganic Chemistry – vol. II, http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E6-100-13.pdf (16.04.2013.)
3. Vesna Rakarić, predavanje 4: Infracrvena spektroskopija http://www.agrif.bg.ac.rs/files/subjectfiles/704/Vesna%20Rakic%20predavanje%204%20IR%20Master-2012.pdf (16.04.2013.)
4. Vesna Rakarić, predavanje 5: Metode termalne analize http://www.agrif.bg.ac.rs/files/subjectfiles/705/Vesna%20Rakic%20predavanje%205%20TA%20Master-2012.pdf (16.04.2013.)
5. T. Kovačić: Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Split, 2010., http://www.ktf-split.hr/bib/struktura_i_svojstva_polimera.pdf (11.04.2013.)
6. Discover the Advantages of the FTIR-8400S, http://www.antteknik.com/documents/catalogs/FTIR-8400S.pdf (09.07.2013.)
7. Thermogravimetry for Unmatched Performance, http://www.masontechnology.ie/files/documents/MT32.pdf (09.07.2013.)
8. Elektromagnetsko zračenje i IR spektroskopija, http://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CC4QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.pbf.unizg.hr%2Fhr%2Fcontent%2Fdownload%2F23946%2F93853%2Fversion%2F1%2Ffile%2F2.%2BElektromanetno%2Bzracenje.%2BIR%2Bspektroskopija.pdf&ei=vutOUrPCLcHbswbAvoGYCw&usg=AFQjCNG5yefF460Kse0BC0nF9OcK2FfXoA&sig2=No8cRO04VTztbbYuY_HwYw (11.04.2013.)
9. Chemistry 111 Laboratory,Synthesis of a Coordination Compound, http://www.macalester.edu/~kuwata/Classes/2004-05/chem%20111/111l%20experiment%206%20-%20co%20synthesis.pdf (05.01.2013.)

10. Synthesis and Titration of a Copper salt, http://www.uncp.edu/home/mcclurem/courses/chm226/Synthesis_and_Titration_of_a_Copper_Salt.pdf (05.01.2013.)
11. C.J. Murphy: Laboratory Manual, Department of Chemistry & Biochemistry, University of South Carolina, Columbia, http://www.chem.sc.edu/faculty/murphy/chem142labmanualspring_09.pdf (05.01.2013)
12. IR spektroskopija, http://www.pmf.unsa.ba/hemija1/kohbh/predmeti/1-III/organska_analiza/9.pdf (16.04.2013)
13. S.S. Clareen, S.R. Marshall, K.E. Price, M.B. Royall, C.H. Yoder, R.W. Schaeffer: The Synthesis and Analysis of Ammine Complexes of Copper and Silver Sulfate - An Undergraduate Laboratory Project, Franklin and Marshall College, Lancaster, http://personal.denison.edu/~fantinij/121lab/niamminjce.pdf (20.3.2013)
14. E. Govorčin Bajsić: Toplinska analiza, Karakterizacija materijala, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, http://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Predavanje_1%5B7%5D.pdf (23.07.2013.)
15. M.Kursan: Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polipropilena, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., http://bib.irb.hr/datoteka/477558.ZAVRSNI_RAD__MARIJA_KURSAN.pdf (23.07.2013.)
16. S. Salopek. Priprava i karakterizacija nanostrukturiranih sol-gel TiO_2 prevlaka na nehrđajućem čeliku, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011., http://www.unizg.hr/rektorova/upload_2011/Priprava%20i%20karakterizacija%20nanostrukturiranih%20sol-gel%20TiO2%20prevlaka%20na%20nehr%C4%91aju%C4%87em%20%C4%8Deliku%20Sara%20Salopek.pdf (23.07.2013.)