



Univerzitet u Novom Sadu
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Departman za hemiju



Milan Vraneš

**OBRAZOVANJE HLORIDNIH I BROMIDNIH
KOMPLEKSA KOBALTA(II) U ELEKTRIČKI
NESIMETRIČNIM VODENIM RASTOPIMA
SOLI**

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

Novi Sad, 2008.

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u Laboratoriji za analitičku hemiju na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Najveću zahvalnost dugujem dr Ištvanu Žigraiju, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na ukazanom poverenju, strpljenju i pomoći u toku izrade ove disertacije.

Veliku zahvalnost izražavam dr Slobodanu Gadžuriću, na nesebičnoj pomoći, savetima i zalaganju da ovaj rad bude što bolji i lepši.

Članovima komisije, dr Nadi Perišić-Janjić i dr Slavku Mentusu, iskreno se zahvaljujem na njihovom interesovanju i sugestijama oko pisanja ovog rada.

Zahvaljujem sa dr Katalin Mesaroš-Sečanji i njenim saradnicima, koji su mi omogućili izradu eksperimentalnog dela ovog rada vezanog za termička merenja.

Posebno želim da se zahvalim dr Đendi Vaštag, na velikom interesovanju i korisnim sugestijama vezanim za izradu ove disertacije, ali pre svega na velikoj kolegijalnosti, ljudskosti i razumevanju za mlađeg kolegu.

Želim da se zahvalim i kolegi Borku, mojoj Jelici, mojoj Sanji i Srđanu, na svim lepim trenucima koje smo proveli zajedno na vežbama i van njih.

Takođe želim da se zahvalim svim mojim studentima, koji su bili, i uvek će ostati najveći razlog zbog kojeg volim posao kojim se bavim.

I na kraju, svakako najveće hvala mojim roditeljima, sestri i tetka Mari na ljubavi i podršci koju su mi uvek pružali u životu.

SADRŽAJ

I	UVODNI DEO	1
I.1	ZNAČAJ PROUČAVANJA I PRIMENE RASTOPA SOLI	1
I.2	CILJ RADA	3
I.3	PREGLED LITERATURNIH PODATAKA O GRAĐENJU KOMPLEKSA U RASTOPIMA SOLI	5
I.3.1	PROUČAVANJE KOMPLEKSA METALA U ANHIDROVANIM RASTOPIMA SOLI	5
I.3.2	PROUČAVANJE KOMPLEKSA METALA U VODENIM RASTOPIMA SOLI	8
I.3.3	PROUČAVANJE KOMPLEKSA KOBALTA(II) U ANHIDROVANIM I VODENIM RASTOPIMA SOLI	10
II	TEORIJSKI DEO	13
II.1	PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA U PROUČAVANJU HEMIJSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI	13
II.2	KONCEPT KVAZI-KRISTALNE STRUKTURE VODENIH RASTOPA SOLI	16
II.3	POKUŠAJI INTERPRETACIJA JONSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI	18
II.3.1	BLANDEROV MODEL	18
II.3.2	BRAUNSTEINOV MODEL	20
II.3.3	MODEL GALA	23

III	EKSPERIMENTALNI DEO	25
III.1	APARATURA	25
III.2	HEMIKALIJE	25
III.3	EKSPERIMENTALNA TEHNIKA	27
III.3.1	ODREĐIVANJE GUSTINE RASTVARAČA	27
III.3.2	MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA	29
III.3.3	KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA	30
III.3.4	DIFERENCIJALNA SKENIRAJUĆA KALORIMETRIJA	31
IV	FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE KALCIJUM NITRATA TETRAHIDRATA, AMONIJUM-NITRATA I NJIHOVIH SMEŠA	32
IV.1	KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA	32
IV.2	TERMIČKA MERENJA	37
V	REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA	42
V.1	SPEKTRI KOMPLEKSA KOBALTA(II) U SISTEMIMA $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$	42
V.1.1	UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA NA APSORPCIONE SPEKTRE KOMPLEKSA KOBALTA(II)	42
V.1.2	UTICAJ TEMPERATURE NA APSORPCIONE SPEKTRE KOMPLEKSA KOBALTA(II)	54

V.2	IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI KOMPLEKSA	57
V.2.1	UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA NA KONSTANTE STABILNOSTI KOMPLEKSA KOBALTA(II)	66
V.2.2	UTICAJ TEMPERATURE NA KONSTANTE STABILNOSTI KOMPLEKSA	71
V.3	IZVEDENI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA	72
V.4	DIJAGRAMI RASPODELA KOMPLEKSNIH ČESTICA	78
V.5	TERMODINAMIČKI PARAMETARI GRAĐENJA KOMPLEKSA	84
VI	IZVOD	90
VII	ABSTRACT	92
VIII	LITERATURA	94
IX	PRILOG	101
IX.1	APSORPCIONI SPEKTRI HLORIDNIH KOMPLEKSA	101
IX.2	APSORPCIONI SPEKTRI BROMIDNIH KOMPLEKSA	123

I UVODNI DEO

I.1 ZNAČAJ PROUČAVANJA I PRIMENE RASTOPA SOLI

Rastopi soli su sistemi koji se mogu smatrati beskonačno koncentrovanim rastvorima elektrolita. Ukoliko rastop soli sadrži određenu količinu vode, ali tako malu količinu koja nije dovoljna da popuni hidratacione sfere svih jona, onda se takav sistem naziva vodenim rastopom. Vodeni rastopi čine prelaz između anhidrovanih rastopa soli i razblaženih vodenih rastvora elektrolita. Upravo ti vodeni rastopi biće predmet našeg proučavanja. Oni su i do danas nedovoljno proučeni uprkos svom velikom teorijskom i praktičnom značaju.

Proučavanja anhidrovanih rastopa soli su naizgled jednostavnija od proučavanja vodenih rastvora, pre svega zbog odsustva vode i polarnih molekula. Rastopi soli pripadaju klasi jonskih tečnosti, što znači da se oni sastoje od naelektrisanih čestica koje obrazuju jonske parove i komplekse na visokim temperaturama. Zbog toga je njihovu mikroskopsku strukturu i termodinamičke osobine teško predvideti na osnovu poznatih osobina čestica od kojih se sastoje. Dobri su i električni provodnici Faradejevog tipa. Pri proučavanju vodenih rastopa, za razliku od anhidrovanih, mora se uzeti u obzir i postojanje molekula vode u njima i kompeticija tih molekula sa anjonima soli pri reakciji sa katjonima. Kako se *Debye-Hückel-ova* teorija ne može primeniti na koncentrovane rastvore [1], pokazalo se opravdanim dalje teorijsko proučavanje vodenih rastopa soli zasnovati na proširivanju teorije rastopa soli [2].

Termodinamika hemijskih reakcija u vodenim rastopima soli, kao i modeli pomoću kojih se može predvideti struktura vodenih rastopa, i danas su predmet istraživanja velikog broja istraživača.

Veliko interesovanje za ove sisteme proizilazi iz praktičnog značaja rastopa soli. Naime, mnoge hemijske reakcije se ne mogu izvoditi u vodenim rastvorima, jer je za njihovo odigravanje potrebna visoka koncentracija reaktanata ili se odigravaju na temperaturi koja je viša od tačke ključanja vode. Visoka termička stabilnost kao i mala isparljivost rastopljenih soli koristi se pri hemijskim reakcijama na visokim temperaturama, a naročito veliku primenu (u industrijskim razmerama) imaju pri dobijanju novih vrsta keramike [3-9] i nanomaterijala [10-14].

Dobra rastvorljivost velikog broja neorganskih jedinjenja u rastopima soli i velika provodljivost rastopa iskorišćeni su u elektrohemijskim procesima [15-21]. U rastopima soli moguće je dobijanje jona u oksidacionim stanjima koja u vodenim rastvorima nisu postojana (npr. Fe(VI)) [22], ili se metali mogu dobiti elektrodepozicijom pri potencijalima koje u vodenim rastvorima nije moguće postići ili kada izdvojeni metal reaguje sa vodom (npr. Li) [23]. Rastopljene soli se koriste i kao reakcioni medijum za elektrohemijsko odvajanje lantanoida i aktinoida jednih od drugih [24,25].

Rastopi soli kao provodni elektrolit koriste se u nuklearnim reaktorima [26,27], kao i u proizvodnji litijumskih baterija [28-35]. Visoke vrednosti latentnih toplota topljenja rastopa soli omogućuju njihovu primenu kao fazno-promenljivih materijala (FPM) za skladištenje toplotne energije [36-41]. Kompleksna jedinjenja nekih prelaznih metala (Co^{2+} , Ni^{2+}) pokazuju u rastopljenim solima termohromni efekat, odnosno promenu boje sa temperaturom, što može da se iskoristi za zaštitu biljaka od prekomernog sunčevog zračenja u staklenicima [42].

Posebnu pažnju poslednjih nekoliko godina privlači mogućnost korišćenja rastopa soli za skladištenje vodonika, kao goriva budućnosti [43-46].

I.2 CILJ RADA

Ova doktorska teza ima za cilj proučavanje reakcije građenja kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u vodenim rastopima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$, uticaj temperature, sastava elektrolita i sadržaja vode kao i određivanje termodinamičkih parametara koji karakterišu reakcije asocijacije u ovim sistemima. Ovakvi rastopi soli su posebno interesantni zbog svoje niske tačke topljenja i visoke latentne toplote topljenja pa se mogu koristiti kao fazno-promenljivi materijali za skladištenje toplotne energije.

Neki kompleksi kobalta(II) sa halogenidima pokazuju termohromni efekat i razmatrani su kao sredstva za osenčenje odnosno pasivnu zaštitu prostora od preteranog sunčevog zagrevanja. Iako je poznato da halogenidni kompleksi kobalta(II) menjaju boju sa promenom koncentracije halogenida i temperaturom, stabilnost ovih kompleksa kao i termodinamika građenja kompleksa u vodenim rastopima je slabo proučavana. Zbog toga naša istraživanja imaju za cilj određivanje konstanti stabilnosti i termodinamičkih parametara reakcija građenja halogenidnih kompleksa kobalta(II), a dobijeni rezultati će biti upoređeni sa vrednostima u drugim sličnim sistemima.

Reakcije kompleksiranja kobalta(II) sa halogenidnim jonima proučavaće se spektrofotometrijskom metodom. Na osnovu položaja apsorpcionih maksimuma i vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata dobijenih spektara, razmotriće se promena geometrije kompleksa pri reakcijama asocijacije.

Na osnovu rezultata spektrofotometrijskih merenja pri različitim koncentracijama kobalta(II) i halogenida, pomoću odgovarajućih računarskih programa, izračunaće se konstante stabilnosti kompleksa na različitim temperaturama. Na osnovu dobijenih vrednosti razmatraće se uticaj temperature, sastava rastvarača i sadržaja vode na stabilnost kompleksa.

Energetski parametri, koji nastaju izmenom halogenidnih i nitratnih jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) biće izračunati na osnovu dobijenih konstanti stabilnosti na različitim temperaturama. Razmotriće se i uticaj *Coulombovih* elektrostatičkih sila na termodinamiku reakcija kompleksiranja.

Na osnovu konduktometrijskih merenja u ispitivanim rastvaračima proučiće se primenljivost koncepta kvazi-kristalne strukture na naš sistem sa aspekta preferencijalne hidratacije jona Ca^{2+} u vodenim rastopima koji sadrže mali dvovalentni i veliki jednovalentni katjon. Ova merenja će takođe dati doprinos karakterizaciji i dobijanju fundamentalnih transportnih parametara proučavanih vodenih rastopa soli.

Pored konduktometrijskih merenja, u cilju dobijanja dodatnih informacija o fizičkim osobinama kalcijum-nitrata tetrahidrata, amonijum-nitrata i njihovih smeša, ovi sistemi će se proučiti i metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Odrediće se tačke topljenja i fazni prelazi čistih komponenti i ispitivanih smeša, kao i njihova mešljivost. Rezultati će biti upoređeni sa ranije dobijenim literaturnim podacima.

I.3 PREGLED LITERATURNIH PODATAKA O GRAĐENJU KOMPLEKSA U RASTOPIMA SOLI

I.3.1 PROUČAVANJE KOMPLEKSA METALA U ANHIDROVANIM RASTOPIMA SOLI

Jedan od prvih radova iz oblasti proučavanja halogenidnih kompleksa metala u anhidrovanim rastopima soli bio je rad *Van Arstdalena* [47], koji je građenje halogenidnih kompleksa metala ispitivao krioskopskom metodom u rastopima nitrata. Zatim slede radovi u kojima se građenje kompleksa proučava merenjem elektromotorne sile ili merenjem rastvorljivosti [48-52]. Prilično veliko neslaganje rezultata dobijenih u ovim radovima, kritički su analizirali *Braunstein i saradnici* [53].

Za objašnjenje jonskih reakcija i termodinamičkih parametara u recipročnim smešama anhidrovanih rastopa, *Blander* je izveo model koji se bazira na kvazi-kristalnoj strukturi rastopa [54,55]. Primenljivost ovog modela na anhidrovane rastope soli ispitivali su *Braunstein, Blander i saradnici*. Oni su proučavali uglavnom nastajanje halogenidnih kompleksa srebra(I) [56-62], kadmijuma(II) [63-68] i olova(II) [64] u rastopima nitrata alkalnih metala kao i njihovim smešama. Konstante stabilnosti građenja ovih kompleksa određene su merenjem elektromotorne sile koncentracionog sprega, a rezultati su interpretirani na bazi kvazi-kristalnog modela rastopljenih soli. U ovim radovima proučavan je i uticaj veličine katjona nitratnog rastopa na konstante asocijacije halogenidnih kompleksa.

Blander i Hill su proučavali uticaj sastava rastvarača na konstante stabilnosti hloridnih kompleksa srebra(I) u anhidrovanom sistemu natrijum-nitrat – kalijum-nitrat [69]. Izveli su jednačinu, po kojoj je energija asocijacije prve konstante stabilnosti hloridnog kompleksa srebra(I) linerna funkcija sastava rastvarača binarnog sistema. *Bombi i saradnici* su na osnovu kvazi-kristalnog modela razradili model jonske asocijacije sa „mešanim ligandima“ [70]. Oni su koristeći kao ligand smešu hlorid-bromid, odredili zavisnost promene energije asocijacije kompleksa od sastava „mešanog liganda“.

Konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa su proučavane i u smešama alkalnih i zemnoalkalnih metala. Tako su *Gaur i saradnici* potenciometrijski odredili konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa olova(II) u smeši kalijum-nitrat – barijum-nitrat [71], kao i za građenje hloridnih kompleksa srebra(I) u smeši natrijum-nitrat – barijum-nitrat [72]. U ovim radovima je razmatrana mogućnost primene elektroda drugog i trećeg reda u

anhidrovanim rastopima. U smeši kalijum-nitrat – kalcijum-nitrat proučavano je građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II) potenciometrijskom metodom [73].

Nitratni rastopi soli alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i njihovih smeša pokazali su se kao pogodan rastvarač za ispitivanje ravnotežnih procesa kompleksiranja u anhidrovanim rastopima [74], a potenciometrija kao najviše korišćena metoda. Razlog velike primene potenciometrije je gotovo idealno ponašanje najčeće korišćene indikatorske Ag/AgX (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) elektrode u rastopima soli alkalnih metala i njihovim smešama [71].

Nasuprot tome, *White* i *saradnici* su potenciometrijski proučavali reakcije cijanidnih i jodidnih jona sa srebrom(I) u rastopu litijum-hlorid – kalijum-hlorid, i pokazali da se *Blanderov* model može primeniti i na reakcije kompleksiranja u rastopljenim hloridima alkalnih metala [75]. Korišćenjem voltometrije sa linearnom promenom potencijala (*potential sweep voltammetry*) određene su konstante stabilnosti velikog broja prelaznih metala sa fluoridnim, jodidnim i cijanidnim jonima u smešama halogenida alkalnih metala [76,77].

Prvi problemi sa primenom kvazi-kristalnog modela rastopljenih soli su primećeni prilikom proučavanja reakcija kompleksiranja srebra(I) sa sulfatnim [78] i hromatnim [79] jonima u rastopu kalijum-nitrata, odnosno cijanidnim jonima u smeši natriju-nitrat – kaliju-nitrat [80]. Naime, zavisnost energije asocijacije od temperature u slučaju cijanidnih i sulfatnih jona, i veliku razliku u ponašanju pri kompleksiranju strukturno veoma sličnih sulfatnih i hromatnih jona, kvazi-kristalna teorija nije mogla da objasni. Zbog toga su *Bombi* i *saradnici* proučavali reakcije kompleksiranja srebra(I) sa dvovalentnim oksianjonima tipa XO₄²⁻ (X = Cr, Mo, S) u nitratnim rastopima alkalnih metala i njihovim smešama i ispitivali primenljivost *Blanderovog* modela na ove ternerne recipročne sisteme [81-83]. Oni su zaključili da energija asocijacije proučavanih kompleksa ne zavisi od temperature kad su rastvarači čiste komponente, ali da zavisi od temperature kad su rastvarači smeše alkalnih nitrata. Izveli su jednačinu zavisnosti energije asocijacije kompleksa od temperature i sastava rastvarača, koja za razliku od jednačine *Blandera* i *Hilla* [69], nije linearna funkcija sastava rastvarača. Primenljivost jednačine je potvrđena i u slučaju kompleksiranja srebra(I) sa jednovalentnim anjonima [84]. *Vallet* i *Braunstein* su takođe proučavali reakciju kompleksiranja srebro(I)-jona sa sulfatnim jonima u kalijum-nitratu i dobili identične rezultate kao i *Bombi* [85]. Oni su porast energije asocijacije kompleksa sa temperaturom pokušali da objasne kao posledicu promene „specifične entropije asocijacije“, koja se javlja usled promene broja stepeni slobode sulfatnog jona pri kompleksiranju.

Problematikom primene kvazi-kristalne teorije na komplekse sa polivalentnim anjonima bavili su se i *Holmberg* i *Thomé*. Potenciometrijskom metodom i metodom merenja

rastvorljivosti, oni su u sistemu kalijum-nitrat – natrijum-nitrat odredili konstante stabilnosti viših anjonskih i viših katjonskih kompleksa srebra sa nitritnim [86], hromatnim [87], jodatnim [88], molibdatnim [89] i fosfatnim [90] jonima. Oni su pokazali da promene energije, pri formiranju viših kompleksa, sa temperaturom ne mogu da se objasne pomoću jednačine koju su izveli *Bombi i saradnici* [81], kao ni teorijom o „unutrašnjoj entropiji“ [85]. Na kraju su došli do zaključka da je kvazi-kristalna teorija rastopa soli neprimenljiva na sisteme koji kao reaktante sadrže polivalentne i poliatomske kompleksne jone [87].

Holmberg je takođe proučavao više anjonske [91] i više katjonske [92] komplekse srebra(I) sa jodidnim jonima u smeši kalijum-nitrat – natrijum-nitrat merenjem rastvorljivosti. Uspeo je da odredi konstante stabilnosti viših katjonskih kompleksa srebra(I) sa jodidnim jonima, kao na primer za Ag_4I^{3+} .

Za proučavanje reakcija kompleksiranja, pored potenciometrije, korišćene su i druge metode, modifikovane za rad na povišenim temperaturama i u anhidrovanim rastopima soli.

Gal i saradnici su proučavali više anjonske hloridne komplekse srebra(I) merenjem distribucije srebra(I) između rastopa i organskog rastvora i merenjem rastvorljivosti srebro(I)-hlorida u rastopu [93-95].

Pored anjonskih kompleksa srebra(I), proučeni su i kompleksi žive(II) i cinka(II) u smeši kalijum-nitrat – litijum-nitrat [96-102] ekstrakcijom pomoću organskih rastvarača. Konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa Cd(II) određene su u sistemu kalijum-nitrat – natrijum-nitrat polarografskom metodom [103] i jonskom izmenom na zeolitu [104].

Poslednjih godina velika pažnja je posvećena proučavanju halogenida lantanoida u anhidrovanim rastopima soli zbog velikog značaja i primene u industrijskim i nuklearnim sistemima. Za ta proučavanja se najviše koriste spektrofotometrija [105] i različite elektroanalitičke metode [106].

I.3.2 PROUČAVANJE KOMPLEKSA METALA U VODENIM RASTOPIMA SOLI

Proučavanja vodenih rastopa počela su 1964. godine radovima *Braunsteina i saradnika* [107]. Oni su proučavali građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II) u vodenom rastopu amonijum-nitrata. U istom sistemu su, merenjem rastvorljivosti, određene konstante asocijacije srebra(I) sa halogenidnim jonima [108]. U ovim radovima, kao i u radu *Braunsteina* [109], učinjeni su pokušaji da se *Blanderov* kvazi-kristalni model anhidrovanih rastopa soli primeni na rastope koji sadrže vodu. Kako se ovim modelom nisu mogle objasniti promene konstante asocijacije sa promenom sadržaja vode, *Braunstein* je 1967. godine razradio kvazi-kristalni model vodenih rastopa soli [110]. Primenljivost modela prvi put je potvrđena pri građenju bromidnih kompleksa kadmijuma u rastopu litijum-nitrat – kalijum-nitrat – voda [111].

U vodenim rastopima amonijum-nitrata model je proveren pri građenju kompleksa srebra(I) sa hloridnim [112] i bromidnim jonima [113], kompleksa kadmijuma(II) i olova(II) sa hloridnim i bromidnim jonima [114] i žive(II) sa hloridnim jonima [115]. Primenljivost modela je takođe potvrđena i pri reakciji kompleksiranja olova(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u sistemu kalcijum-nitrat – amonijum-nitrat – voda [116].

Bombi i saradnici su uobičajenom potenciometrijskom tehnikom odredili sukcesivne konstante asocijacije halogenidnih kompleksa kadmijuma(II) u smeši amonijum-nitrat – dimetilsulfoksid i utvrdili da se kvazi-kristalni model vodenih rastopa može primeniti i na smeše neorganska so – organski rastvarač [117]. Oni su, takođe, pokazali da se model može primeniti i na reakcije kompleksiranja srebro(I)-jona sa amonijakom, kao neutralnim ligandom [118].

Proučavajući reakcije kompleksiranja kadmijuma(II) sa halogenidnim jonima u vodenom rastopu kalcijum-nitrata [119,120], odnosno u sistemu kalijum-nitrat – kalcijum-nitrat – voda [121], zaključilo se da se kvazi-kristalni model vodenih rastopa ne može primeniti na sisteme sa sadržajem vode većim od 2 mola vode po molu soli. Zbog toga su *Braunstein i saradnici* predložili drugi model, koji se nije zasnivao na kvazi-kristalnoj strukturi rastopa [122]. Međutim, ovaj model je mogao da se primeni samo na neke sisteme i nije imao jasnu teorijsku interpretaciju.

Model koji je mogao uspešno da se primeni na jonske reakcije kompleksiranja u rastopima soli sa većim sadržajem vode, objavili su 1976. godine *Gal i sardnici* i uspešno ga primenili na reakcije građenja hloridnih kompleksa kadmijuma(II) u sistemima kalcijum-nitrat

– voda i kalcijum-nitrat – kalijum-nitrat – voda [123]. Primenljivost ovog kvazi-kristalnog modela u interpretaciji termodinamičkih podataka jonske asocijacije u električki nesimetričnim smešama vodenih rastopa potvrđena je u sistemu kalcijum-nitrat – amonijum-nitrat – voda pri građenju halogenidnih kompleksa kadmijuma(II) [124-126], odnosno cinka(II) [127]. Građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II) proučavano je i u sistemima magnezijum-nitrat – amonijum-nitrat – voda i magnezijum-nitrat – voda [128]. U ovim radovima su ispitivane promene konstanti asocijacije sa temperaturom i sastavom rastvarača.

Međutim, da bi se Galov model mogao uspešno interpretirati bilo je potrebno poznavanje nekih dodatnih parametara, kao što su energije asocijacije katjona sa ispitivanim anjonom u anhidrovanim rastopu, koji se često nisu mogli eksperimentalno odrediti.

U radovima *Zsigraija i saradnika* proučavana je termodinamika nastajanja hloridnih i bromidnih kompleksa olova(II) u sistemu kalcijum-nitrat – amonijum-nitrat – voda [129,130], kao i u vodenom rastopu kalcijum-nitrata [131]. Građenje olovo(II) halogenidnih kompleksa u rastopljenoj smeši kalcijum-nitrat tetrahidrat – voda proučeno je i merenjem rastvorljivosti [132,133]. U sistemu kalcijum-nitrat tetrahidrat – acetamid, određene su konstante stabilnosti kadmijuma(II) [134] i olova(II) [135] merenjem elektromotorne sile. U ovim radovima je proučavana i termodinamika procesa kompleksiranja u vodenim rastopima.

Ravnotežna reakcija nastajanja halogenidnih kompleksa srebra(I) ispitivana je u kalcijum-nitratu tetrahidratu kao rastvaraču. Potenciometrijskom metodom kombinovanom sa kulometrijski generisanjem Ag^+ -jona određeni su proizvodi rastvorljivosti AgCl i AgBr [136], a metodom merenja rastvorljivosti konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa srebra(I) [137].

I.3.3 PROUČAVANJE KOMPLEKSA KOBALTA(II) U ANHIDROVANIM I VODENIM RASTOPIMA SOLI

Kompleksi kobalta(II) u anhidrovanim i vodenim rastopima su zbog svog praktičnog značaja predmet proučavanja već gotovo više od pola veka. Pošto halogenidni kompleksi kobalta(II) imaju izražen termohromni efekat, ubrzo su postali predmet proučavanja velikog broja istraživača. Kompleksi kobalta(II) sa drugim ligandima su manje proučavani. Tehnika koja se najčešće koristi u proučavanju kompleksa kobalta(II) jeste spektrofotometrija, koja omogućuje praćenje promena koordinacije kobalta(II) sa promenom temperature, kao i vrste i koncentracije liganda.

Istraživanja vezana za reakcije kompleksiranja kobalta(II) u rastopima soli i strukturu nastalih kompleksa započeta su krajem pedesetih godina prošlog veka. Jedno od prvih istraživanja iz ove oblasti objavljeno je 1958. godine u radu *Ballhausena i saradnika* [138]. U ovom radu proučavan je uticaj vrste liganada na koordinacioni broj kobalta(II) i strukturu nagrađenih kompleksa.

U zavisnosti od vrste rastvarača, tj. sistema u kojem su proučavani halogenidni kompleksi kobalta(II), svi radovi iz ove oblasti se mogu grubo podeliti u tri velike grupe.

Prvu grupu radova čine oni u kojima su proučavani kompleksi kobalta(II) u anhidrovanim rastopima hlorida cinka i aluminijuma, kao i njihovim smešama sa hloridima alkalnih metala. Među prvim radovima u ovim sistemima je rad *Gruena i McBetha* iz 1963. godine [139], koji su proučavali uticaj temperature na položaj apsorpcionih maksimuma, intenziteta apsorpcije i koordinaciju hloridnih kompleksa kobalta(II), kao i drugih prelaznih (*3d*) metala u smeši litijum-hlorid – kalijum-hlorid. Dalja proučavanja ovih metala nastavili su *Øye i saradnici* u rastopljenom aluminijum-hloridu [140] i smeši aluminijum-hlorid – kalijum-hlorid [141]. U ovim radovima predstavljen je oktaedarski model koordinacije, po kojem je svaki jon kobalta(II) okružen sa šest hloridnih jona u oktaedarskoj simetriji. Zatim slede radovi *Angella i saradnika* [142] u smeši cink-hlorid – aluminijum-hlorid i *Kerridgea i saradnika* [143] u sistemu cink-hlorid – zink-sulfat, u kojima je proučavan uticaj temperature i sastava rastvarača na ravnotežu građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) i promenu geometrije iz tetraedarske u oktaedarsku. *Kerridge i saradnici*, su termogravimetrijski i spektrofotometrijski proučavali neke komplekse kobalta(III) u sistemu cink-hlorid – kalijum-hlorid [144], a *Tumidajski i Blander* [145] su određujući rastvorljivost kobalt(II)-hlorida u sistemu natrijum-hlorid – aluminijum-hlorid uspeli da odrede konstante stabilnosti pojedinih hloridnih kompleksa kobalta(II) u ovom sistemu.

Drugu grupu radova čine oni u kojima su pručavani halogenidni kompleksi kobalta(II) u anhidrovanim i vodenim rastopima nitrata alkalnih i zemnoalkalnih metala i amonijum-jona. Ono što je zajedničko za sve radove u ovim sistemima je praćenje promene koordinacije jona kobalta(II) sa dodatkom halogenida u sistem. Jedan od prvih radova koji se bavi ovom problematikom objavili su još 1960. godine *Tananaev* i *Dzhurinskii* [146,147]. Oni su proučavali promenu koordinacije jona kobalta(II) u anhidrovanom rastopu litijum-nitrat – kalijum-nitrat iz oktaedarske u tetraedarsku dodatkom hlorida u sistem. U ovom radu je, takođe, predložen problem računanja konstanti stabilnosti pojedinih kompleksnih vrsta iz preklapajućih spektara. Nekoliko godina kasnije, *Cotton* i *Bergman* [148] uspevaju da dobiju monokristal $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$, prvog jedinjenja u kojem je metodom difrakcije X-zraka potvrđena oktaedarska koordinacija nitratnog jona sa kobaltom(II). Rezultati ovih merenja dali su za pravo da se spektar kobalta(II) u čistom nitratnom rastopu pripíše oktaedarskom $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ kompleksu [149]. Potenciometrijskim merenjima, korišćenjem odgovarajućih koncentracionih spregova *Pacák* i *Sláma* su uspeli da odrede niže konstante asocijacije kobalta(II) sa halogenidnim jonima u ternernom eutektikumu litijum-nitrat – kalijum-nitrat – natrijum-nitrat [150]. Određivanje viših konstanti kompleksiranja ovom metodom nije moguće, jer da bi se difuzioni potencijal mogao zanemariti moraju da se koriste veoma male koncentracije centralnog jona i liganda. Zbog toga su se dalji radovi bazirali uglavnom na spektrofotometrijskim merenjima u pomenutim sistemima. Jedan od takvih radova objavili su 1980. godine *Hemmingsson* i *Holmberg* [151]. Snimajući serije spektara sa različitim odnosima koncentracije halogenida i kobalta(II) u sistemu litijum-nitrat – kalijum-nitrat i koristeći računarski program za obradu preklapajućih spektara uspeli su da dobiju izvedene spektre pojedinih apsorbujućih kompleksa i da izračunaju njihove konstante stabilnosti. Dalji radovi iz ove oblasti se odnose na proučavanje reakcija kompleksiranja kobalta(II) u vodenim rastopima nitrata sa niskom tačkom topljenja [152,153]. U ovim radovima je proučavan uticaj temperature, sastava rastvarača i sadržaja vode na konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa, kao i termodinamički parametri ovih procesa [154]. Za ove radove je vezano i korišćenje unapređenih programa za obradu preklapajućih spektara.

U treću grupu radova spadaju oni u kojima su reakcije kompleksiranja kobalta(II) sa halogenidima proučavani u sistemima koji pored nitrata alkalnih i zemnoalkalnih metala sadrže i neki organski molekul. Radovi iz ove oblasti se odnose na rastope sa neorganskim nitratima i acetamidom [42, 155-157]. Acetamid je po svojim fizičko – hemijskim karakteristikama veoma sličan vodi [158], pa je u ovim radovima posmatrano kako zamena molekula vode nekim organskim molekulom u sistemu utiče na konstante stabilnosti i geometriju

halogenidnih kompleksa kobalta(II). Konstante stabilnosti hloridnih kompleksa kobalta(II) određene su i u čistom acetamidu [159]. Radovi *R. Nikolić i saradnika* [36-38] u kojima je izučavano ponašanje smeše acetamida sa neorganskim nitratima i acetatima su pokazali da pojedine eutektičke smeše imaju veoma visoku latentnu toplotu topljenja, te se stoga mogu koristiti kao fazno-promenljivi materijali pogodni za skladištenje toplotne energije.

Reakcije kompleksiranja kobalta(II) i geometrija nagrađenih kompleksa proučavana je i u drugim smešama neorganskih soli. Primer ovakvih istraživanja je rad *Dickinsona i saradnika* o kompleksiranju kobalta(II) u ternernom sistemu litijum-sulfat – natrijum-sulfat – kalijum-sulfat [160].

Posebnu grupu radova čine oni u kojima su reakcije kobalta(II) sa halogenidima proučavani u organskim rastvaračima. Tako su *Pilatczyk i saradnici* spektrofotometrijski i konduktometrijski odredili konstante stabilnosti hloridnih kompleksa kobalta(II) u dimetilsulfoksidu (DMSO) [161] i heksametilfosforamidu (HMPA) [162], kao i bromidnih kompleksa u N,N-dimetilformamidu (DMF) [163].

Na kraju je potrebno pomenuti da su konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa kobalta(II) određene i u vodenom rastvoru [164]. Ovaj rad pokazuje da promena geometrije molekula pri kompleksiranju kobalta sa halogenidima u vodi je veoma slična promeni koja se javlja u rastopima soli.

II TEORIJSKI DEO

II.1 PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA U PROUČAVANJU HEMIJSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI

Metode koje se primenjuju za proučavanje hemijskih reakcija u rastopima soli i njihov odabir, pre svega zavise od osobina ispitivanog sistema. Eksperimentalne metode, tehnike i aparature koje se primenjuju kod vodenih rastvora, mogu da se primene i na vodene rastope ukoliko su oni tačni pri nižim temperaturama. Za proučavanje takvih sistema najviše se koriste potenciometrija, polarografija, konduktometrija, krioskopija i spektroskopija. Ispitivanje anhidrovanih rastopa se odvija na povišenim temperaturama, pa se zbog toga eksperimentalne tehnike i aparature najčešće moraju modifikovati. Detaljan opis aparatura koje se koriste za ispitivanje reakcija u rastopima soli dat je u literaturi u nekoliko članaka i monografija [165-174].

Jedna od prvih metoda koja se koristila za proučavanje reakcija asocijacije jona u rastopima je *krioskopija*. Kako se sniženje tačke mržnjenja može relativno lako odrediti, i zbog jednostavne eksperimentalne tehnike, ova metoda ima široku primenu i koristi se za proučavanje termodinamike rastopa soli [175-177]. Krive hlađenja se prate elektronskim termometrima u ćelijama koje su izrađene od stakla [178,179] ili od platine [180]. Matematičku interpretaciju računanja konstanti stabilnosti iz podataka dobijenih krioskopskim merenjima [181] dali su još 1959. godine *Rossotti i saradnici*. Krioskopskom metodom određene su konstante stabilnosti nekih kompleksa u rastopima alkalnih nitrata [182,183].

Za proučavanje anhidrovanih i vodenih rastopa veoma pogodnim su se pokazale elektroanalitičke metode. Najveća prednost ovih metoda je upotreba relativno jednostavnih aparatura koje se uz manje modifikacije mogu koristiti i na povišenim temperaturama. Detaljan pregled primene elektroanalitičkih metoda u proučavanju rastopa soli dat je u nekoliko monografija i naučnih radova [184-187].

Jedna od najčešće primenjivanih elektroanalitičkih metoda za proučavanje reakcija građenja kompleksa jeste *potenciometrija*. Da bi se potencijal mogao tačno meriti treba da su zadovoljeni sledeći uslovi:

- reakcija mora biti termodinamički reverzibilna
- mora se uspostaviti hemijska i termička ravnoteža

- ne smeju se odigravati sekundarne reakcije u rastopu i sporedne reakcije na elektrodama
- termalni potencijal mora biti minimalan ili takav da se lako može eliminisati

Merenje potencijala odnosno elektromotorne sile (*EMS*) vrši se u odgovarajućim ćelijama. Postoji više tipova ćelija za merenje *EMS*, ali se za proučavanje reakcija asocijacije najčešće koristi koncentracioni spreg, sa metalnim elektrodama ili elektrodama drugog reda. Termodinamičke osobine ovih ćelija detaljno su opisali *Forland* [188] i *Laity* [189].

Konduktometrija je elektroanalitička metoda koja je takođe našla široku primenu u proučavanju rastopljenih soli. Najveća prednost ove metode je ta što ne zahteva komplikovanu i skupu aparaturu, a koja se uz minimalne modifikacije može koristiti i na visokim temperaturama. Iz rezultata konduktometrijskih merenja možemo odrediti neke važne parametre za rastope soli kao što su specifična provodljivost, energija aktivacije, prenosni brojevi odgovarajućih jona. Primena konduktometrije u proučavanju rastopa soli opisana je u nekoliko radova [190-197].

Elektroanalitička metoda koja se ranije koristila za proučavanje reakcija u rastopljenim solima jeste **polarografija**. Teorijski razmatrano, polarografske metode primenjene na vodene rastvore mogu biti primenjene i na rastope soli. Međutim, praktična primena polarografije je ograničena na proučavanja u rastopima soli usled tehničkih poteškoća, pa se danas manje koristi. Upotreba polarografije je opisana u nekoliko radova [198,199].

Metoda koja se danas dosta koristi za proučavanje reakcija kako u vodenim rastvorima tako i u rastopima soli je **spektroskopija**. Danas se UV i vidljiva spektroskopija koriste za određivanje tipa hemijske veze, detekciju novih čestica u smešama rastopljenih soli i za određivanje strukture tečnosti. Pregled spektroskopskih metoda dat je u nekoliko monografija [165, 200-203].

Smetnje pri radu uslovljava zračenje zagrevanog prostora. Ovo naročito dolazi do izražaja pri radu na visokim temperaturama, pa se ovaj efekat mora eliminisati. Kao posledica zagrevanja javlja se smanjena osetljivost detektora. Posledice zračenja se eliminišu ako se koristi isprekidani snop ili se svetlosni snop prethodno zagreje pre puštanja kroz monohromator. Zato su za rad na visokim temperaturama konstruisani različiti dodaci koji su opisani u literaturi [204-211]. Prilikom rada mogu se koristiti iste pravougaone kvarcne ćelije kao i za vodene rastvore, sa izvesnim modifikacijama. Ako rastop reaguje sa kvarcom, kao što je slučaj sa rastopima fluorida, onda se koristi ćelija izrađena od kristalnog MgO ili dijamanta. Upotreba ovih kiveta opisana je u nekoliko radova [212-214].

Sem UV i vidljive spektroskopije, danas se za opisivanje geometrije i strukture molekula u rastopu (koordinaciona hemija rastopa soli) koristi infracrvena ili još češće Ramanska spektroskopija. Uslovi rada su slični kao kod UV i vidljive spektroskopije s tim da naročitu pažnju treba posvetiti čistoći hemikalija i supstanci koje se koriste pri eksperimentalnom radu. I najmanja nečistoća dovodi do grešaka i pogrešne interpretacije rezultata. Nečistoće utiču na promenu veličine i oblika *Boisonovog* pika, tako da određena geometrija molekula može da bude netačna. Primena infracrvene i Ramanske spektroskopije u proučavanju rastopa soli opisana je nekoliko radova [215-220].

Difrakcija X-zraka i neutrona (*scattering analiza*) služe prvenstveno za proučavanje strukture kristala i rastopa soli. Mogućnost primene ovih metoda dali su *Levy* i *Danford* [221], a dalje su je razradili *Adya* i *saradnici* [222].

Ovde su bile spomenute samo one metode koje se najčešće koriste za proučavanje reakcija između čestica rastvoraka u rastopima soli. Metode koje se ređe koriste ili koje služe za proučavanje rastopa kao zasebnih sistema, za tehnološke procese izdvajanja metala i dr. nismo spomenuli. Takve su na primer merenje viskoznosti, hronopotencimetrija, ciklična voltometrija, DSC i druge.

II.2 KONCEPT KVAZI-KRISTALNE STRUKTURE VODENIH RASTOPA SOLI

Sa stanovišta strukture, rastopi soli pripadaju klasi jonskih tečnosti. Fizičke osobine jonskih tečnosti, izuzev tačke mržnjenja i električne provodljivosti, veoma su slične osobinama molekulskih tečnosti. Međutim, u pogledu strukture razlika između jonskih i molekulskih tečnosti je velika. Jonske tečnosti se sastoje od jona u bliskom kontaktu pa samim tim dolaze do izražaja elektrostatičke sile kratkog dometa između tih jona. Kao posledica delovanja odbojnih sila između jona sa istoimenim naelektrisanjem, pretpostavlja se da su joni raspoređeni tako da se u neposrednoj okolini anjona nalaze katjoni i obrnuto. Dakle, slično kao u čvrstoj kristalnoj rešetci i ovde su katjoni i anjoni naizmenično raspoređeni. Ovu pretpostavku potvrđuju i merenja difrakcije X-zraka i neutrona [223], koja su pokazala da je promena radijalne distribucije naelektrisanja oko jona naizmenična.

Prema tome, možemo da konstatujemo da rastopi soli imaju kvazi-kristalnu strukturu koja se može izvesti iz modela čvrste kristalne rešetke. Osnovni elementi kvazi-kristala su neizmenjeni u odnosu na čvrste kristale, ali se između njih nalaze praznine *Schotky-jevog* tipa, što dovodi do povećanja zapremine pri topljenju. Osim toga, koncept kvazi-kristalne strukture zanemaruje interakcije dugog dometa, koje su u kristalima veoma važne. Zbog toga se proučavanje strukture kvazi-kristala ograničava na neposrednu blizinu jona, tzv. najbližeg suseda.

Koncept kvazi-kristalne strukture se može primeniti i na vodene rastope soli. U sistemima gde je gustina naelektrisanja katjona (odnos broja elementarnih naelektrisanja kroz kvadrat jonskog radijusa) mnogo veća nego gustina naelektrisanja anjona, može da se smatra da su samo katjoni okruženi molekulima vode, odnosno da su samo oni hidratizani. Prema *Angellu* [224] neke vodene rastope treba posmatrati kao stopljene soli sa velikim hidratizanim katjonima koji se lako polarizuju. To su sistemi sa malim katjonom jakog elektrostatičkog polja i velikim anjonom slabog polja (npr. $\text{Li}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

To potvrđuju i proučavanja veoma koncentrovanih rastvora soli infracrvenom i Ramanskom spektroskopijom [225-227] koja pokazuju da sa smanjenjem koncentracije vode u sistemu anjoni soli počinju da zamenjuju molekule vode u koordinacionim sferama katjona. Međutim, ako razlika u gustini naelektrisanja katjona i anjona u vodenim rastopima nije toliko velika, onda je malo verovatno da su samo katjoni hidratizani, već treba uzeti u obzir

kompeticiju između molekula vode i anjona u zauzimanju položaja u koordinacionoj sferi katjona [110].

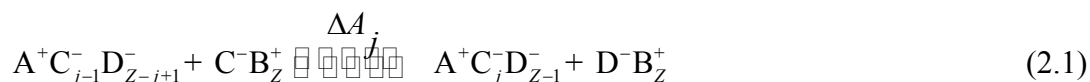
Kvazi-kristalna rešetka se, slično kao i kristalna rešetka, može podeliti na dve vrste podrešetke: anjonske i katjonske. Ove dve podrešetke prodiru jedna u drugu tako da je svaki katjonski položaj okružen anjonskim i obrnuto. Pripadnost molekula vode ili nekog drugog neutralnog molekula jednoj ili drugoj podrešetci zavisi od razlika u gustini naelektrisanja između katjona i anjona. Na primer, ako je gustina naelektrisanja katjona mnogo veća molekuli vode će zauzimati položaje u anjonskoj podrešetci, a ako je ta razlika mala onda mogu da razmeštaju u obe podrešetke. U svim tim slučajevima broj ukupnog naelektrisanja u obe podrešetke je isti, ali broj čestica, vakacija i položaja može da bude različit.

II.3 POKUŠAJI INTERPRETACIJA JONSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI

II.3.1 BLANDEROV MODEL

Na osnovama kvazi-kristalne strukture rastopa soli, *Blander* je izveo model za objašnjenje jonskih reakcija i termodinamičkih veličina u recipročnim smešama anhidrovanih rastopa [54,55,166]. Recipročne smeše predstavljaju sisteme koji nemaju zajednički jon, na primer smeša dve soli koja sadrži katjone A^+ i B^+ i anjone C^- i D^- . *Blander* je u svojoj teoriji pretpostavio da su joni raspoređeni kvazi-kristalno u anjonskoj i katjonskoj podrešetci, koje prodiru jedna u drugu. Pretpostavlja se, takođe, da svi joni imaju isti koordinacioni broj Z , i da joni sa istim naelektrisanjem imaju jednake jonske radijuse. Model se takođe ograničava samo na reakcije između najbližih suseda, jer se zbog pretpostavke o jednakim radijusima jona sa istim naelektrisanjem eliminišu razlike u *Coulombovim* interakcijama dugog dometa.

Kao ilustraciju *Blanderovog* modela možemo uzeti slučaj kada je neka so AC rastvorena u rastopljenoj soli BD i to tako da je rastop razblažen u odnosu na rastvorke A^+ i C^- . Po kvazi-kristalnom konceptu onda je svaki jon A^+ okružen sa po Z D^- jona rastvarača, a svaki C^- jon je okružen sa po Z B^+ jona rastvarača. Reakcija asocijacije između jona A^+ i C^- može da se predstavi sledećom jednačinom:



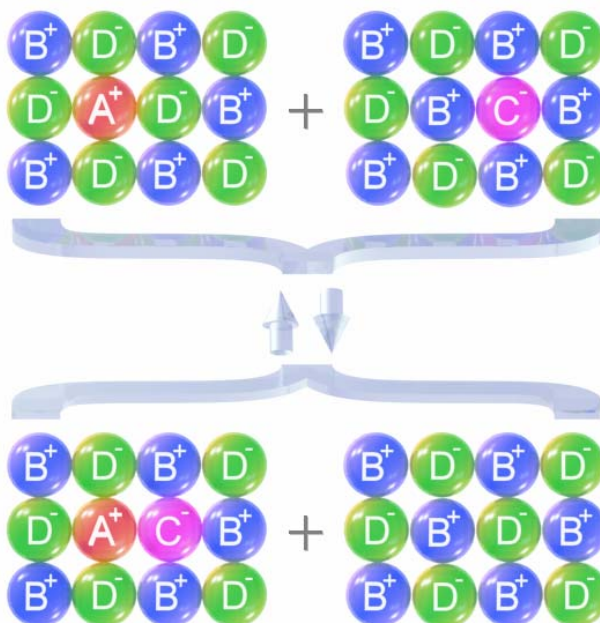
Ovoj reakciji odgovara sukcesivna konstanta asocijacije K_j , definisana sa

$$K_j = \frac{[A^+C_j^-D_{Z-1}^-]}{[A^+C_{j-1}^-D_{Z-j+1}^-][C^-B_Z^+]}$$

Kako su rastvori razblaženi, možemo smatrati da je

$$[D^-B_Z^+] \approx \text{konst.}$$

Dvodimenzionalni šematski prikaz ove reakcije (2.1) predstavljen je na Slici 2.1.



Slika 2.1. Dvodimenzionalni prikaz obrazovanja jonskog para A^+C^- u rastvaraču B^+D^-

Promene energije u ovakvom sistemu nastaju izmenom položaja jona C^- i D^- . *Blander* je statističko-mehaničkim izračunavanjima izveo tri različite varijante kvazi-kristalnog modela za jonske reakcije u anhidrovanim rastopima. Za nas je najvažniji tzv. *uopšteni model* [55] na osnovu kojeg je izveden kvazi-kristalni model vodenih rastopa. Za ovaj model je karakteristično to da promena *Helmholtzove* slobodne energije ΔA_j zavisi od reda asocijacije i u opštem slučaju $\Delta A_1 \neq \Delta A_2 \dots \neq \dots \Delta A_j$ za asocijate $AC_1, AC_2, \dots AC_j$. Po uopštenom modelu dobijaju se sledeći izrazi za sukcesivne konstante asocijacije:

Kompleks:

$$AC_1 \quad K_1 = Z(\alpha_1 - 1) \quad (2.2)$$

$$AC_2 \quad K_1 K_2 = \frac{Z(Z-1)}{2!} (\alpha_1 \alpha_2 - 2 \alpha_1 + 1) \quad (2.3)$$

$$AC_3 \quad K_1 K_2 K_3 = \frac{Z(Z-1)(Z-2)}{3!} (\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 - 3 \alpha_1 \alpha_2 + 3 \alpha_1 - 1) \quad (2.4)$$

U ovim jednačinama Z je koordinacioni broj, a $\alpha_j = e^{-\Delta A_j / RT}$, gde je ΔA_j promena *Helmholtzove* slobodne energije usled izmene jona C^- i D^- u prvoj koordinacionoj sferi A^+ jona.

Jednačine (2.2 – 2.4) omogućuju predviđanje nekih termodinamičkih parametara za recipročne sisteme. Veličina $\alpha_j = e^{-\Delta A_j / RT}$ zavisi od temperature, dok je energetski parametar ΔA_j u širem temperaturskom intervalu nezavisan od temperature. Na taj način, model omogućava predviđanje konstanti asocijacije na različitim temperaturama, ako su prethodno određeni energetski parametri ΔA_j . Takođe, na osnovu eksperimentalno određenih konstanti asocijacije, moguće je izračunati energetske parametre ΔA_j .

II.3.2 BRAUNSTEINOV MODEL

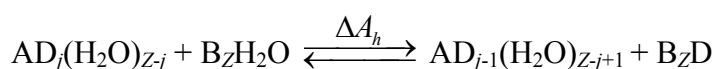
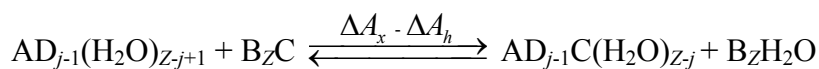
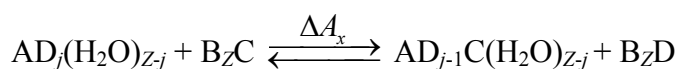
Blanderovim modelom su se veoma uspešno mogle interpretirati jonske reakcije u anhidrovanim rastopima soli. Zbog toga su učinjeni pokušaji da se on primeni i na rastope soli koje sadrže male količine vode [107-109]. U nekim slučajevima model je uspešno primenjen i na vodene rastope, ali on nije uspeo da objasni promene konstante asocijacije sa promenom sadržaja vode.

Da bi objasnio promenu konstanti asocijacije sa promenom sadržaja vode u sistemu, *Braunstein* [110] je proširio uopšteni *Blanderov* model, predstavljajući reakcije u vodenim rastopima kao kompeticiju između liganada i molekula vode pri zameni anjona u koordinacionoj sferi centralnog metalnog jona.

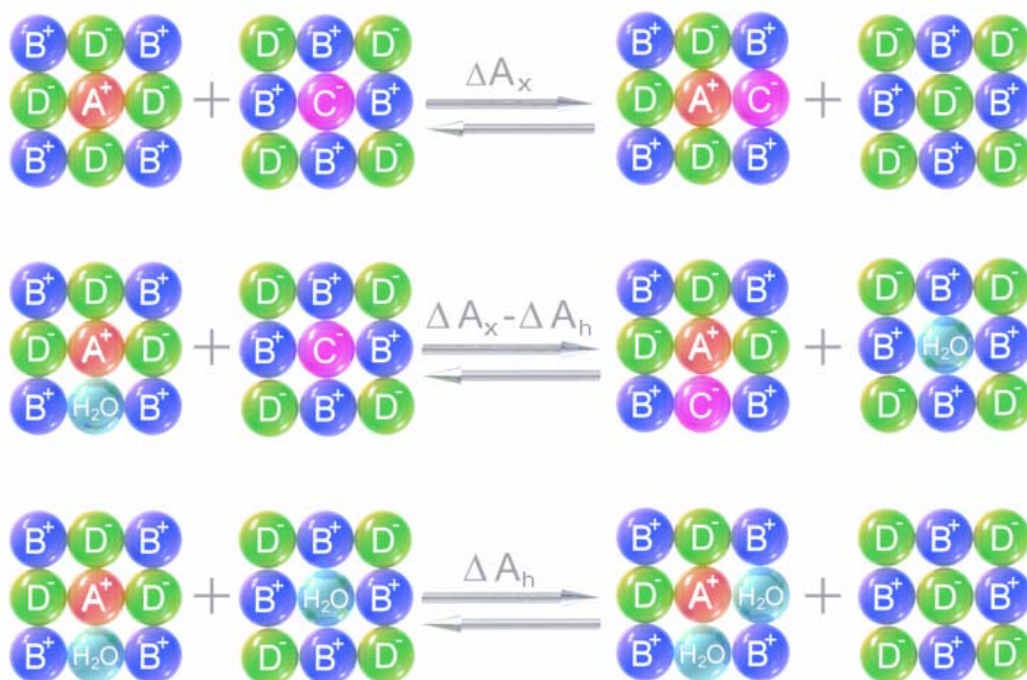
Za razliku od *Blanderovog* modela, ovaj model sadrži dva energetska parametra. Prvi parametar opisuje promenu energije pri izmeni između jona C^- i D^- u prvoj koordinacionoj sferi A^+ jona (ΔA_x), a drugi predstavlja promenu energije pri zameni jona D^- i molekula vode (ΔA_h). Veličina ΔA_x je *Helmholtzova* slobodna energija asocijacije metalnog jona sa ligandom i javlja se i u *Blanderovom* modelu anhidrovanih rastopa.

Recipročna smeša vodenog rastopa sadrži osim jona A^+ , B^+ , C^- i D^- i molekule vode. Pošto se i ovaj model zasniva na konceptu kvazi-kristalne strukture rastopa soli, raspored ovih čestica je takav da se katjoni A^+ i B^+ nalaze u katjonskoj podrešetci, a anjoni C^- i D^- i molekuli vode zauzimaju položaje u anjonskoj podrešetci. Pretpostavka da se molekuli vode nalaze anjonskoj podrešetci ekvivalentna je pretpostavci da su samo katjoni hidratizirani. U cilju očuvanja elektroneutralnosti pretpostavlja se da je broj katjonskih i anjonskih mesta različit ili da sva katjonska mesta nisu popunjena. Ovaj model takođe uzima u obzir samo promene u prvoj koordinacionoj sferi, tj. između najbližih suseda.

Reakcija asocijacije u vodenom rastopu može da se predstavi kao zamena jona D^- ili molekula vode jonima C^- u jednom od Z anjonskih mesta oko katjona A^+ :



Dvodimenzionalni šematski prikaz ovih reakcija dat je na Slici 2.2.



Slika 2.2. Dvodimenzionalni šematski prikaz reakcije asocijacije u vodenom rastopu

Termodinamički parametri ΔA_x i ΔA_h u principu zavise od j . Međutim, za razblažene rastvore u kojima je j jednako Z ili $Z-1$, u prvoj aproksimaciji se ΔA_x i ΔA_h mogu smatrati nezavisnim od j , tj. od reda asocijacije.

Braunstein je statističko-mehaničkim izračunavanjima dobio jednačinu zavisnosti prve konstante stabilnost kompleksa od molske frakcije vode:

$$\frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} R_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Z}{K_1 + 1 + \frac{Z-1}{1+R_{\text{H}_2\text{O}}}} \square \frac{Z}{K_1} \quad (2.5)$$

gde je $\alpha = e^{-\Delta A_x / RT}$ i $\beta = e^{-\Delta A_h / RT}$.

Jednačina (2.5) predstavlja kvazi-kristalni model za jonske reakcije kompleksiranja u vodenim rastopima. Kao što se iz jednačine vidi, model predviđa lineranu zavisnost recipročne vrednosti prve konstante asocijacije od molske frakcije vode pri konstantnoj temperaturi. Za $R_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ jednačina (2.5) prelazi u jednačinu (2.2), odnosno dobija se izraz koji je identičan izrazu u *Blanderovom* modelu za anhidrovane rastope.

Termodinamički parametri ΔA_x i ΔA_h se mogu izračunati na više načina. ΔA_x se može izračunati ako je poznata vrednost K_1 u anhidrovanom rastopu na određenoj temperaturi. ΔA_h se onda dobija iz K_1 , koja je određena na istoj temperaturi u rastopu sa poznatim sadržajem vode i iz poznate vrednosti ΔA_x .

ΔA_x i ΔA_h mogu da se izračunaju i na sledeći način. Odrede se vrednosti K_1 pri različitom sadržaju vode, pa se grafički predstavi Z/K_1 u funkciji od $R_{\text{H}_2\text{O}}$ prema jednačini

(2.5). Dobija se prava linija sa odsečkom $\frac{1}{\alpha}$ i nagibom $\frac{\beta}{\alpha}$. Prema tome, ΔA_x i ΔA_h se mogu

izračunati iz odsečka, odnosno nagiba prave linije koja predstavlja jednačinu (2.5). Ovaj način je pogodan kada nije moguće odrediti vrednost K_1 u anhidrovanom rastopu.

Kako se po *Braunsteinovom* modelu reakcije u vodenim rastopima posmatraju kao kompeticija između molekula vode i anjonskih liganada u zauzimanju položaja u koordinacionoj sferi metalnog jona, možemo da kažemo da model predstavlja reakcije asocijacije sa mešovitim ligandima. Zbog toga se može očekivati njegova primenljivost i u slučajevima kada umesto vode u konkurentskoj reakciji asocijacije učestvuju neki drugi, anjonski ligandi.

Bombi i saradnici [70] su na osnovu kvazi-kristalnog modela jonske asocijacije u „mešanim rastvaračima“ [81] razradili model jonske asocijacije sa „mešanim ligandima“. Ovaj model opisuje procese jonskih reakcija u anhidrovanim rastopima u kojima učestvuju dva liganda, u konkretnom slučaju Cl^- i Br^- joni:

$$-\Delta E_M = RT[x_{\text{Br}} \exp(-\Delta E_{\text{Br}} / RT) + (1 - x_{\text{Br}}) \exp(-\Delta E_{\text{Cl}} / RT)] \quad (2.6)$$

ΔE_M predstavlja energiju asocijacije sa „mešanim ligandom”, ΔE_{Br} i ΔE_{Cl} energije asocijacije sa bromidnim, odnosno hloridnim jonima, a x_{Br} molsku frakciju bromidnih jona u smeši bromid-hlorid. Ova jednačina je bila uspešno primenjena na nekoliko modela i to sa relativno malim sadržajem vode (do oko 2 mola vode po molu soli).

II.3.3 MODEL GALA

Model, koji se takođe bazira na kvazi-kristalnoj strukturi vodenih rastopa, razradili su Gal i saradnici [123]. Ovaj model je, za razliku od *Braunsteinovog*, uspešno mogao da se primeni i na vodene rastope sa većim sadržajem vode. Model je razrađen za reakcije kadmijuma sa halogenidima u nitratnim rastopima tipa kalcijum-nitrat – voda i smešama vodenih rastopa kalcijum-nitrata i nitrata alkalnih metala. Gal i saradnici su izveli jednačinu koja daje zavisnost prve konstante asocijacije od promene energije pri različitoj hidratisanosti katjona.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_1 = \Delta E_1 - \frac{(\Delta E_1 - \Delta E_2)y}{(Z - y)\exp\left(\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{RT}\right) + y} - RT \left[\frac{(Z - y)\ln(Z - y)}{(Z - y) + y\exp\left(\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{RT}\right)} + \frac{y \ln y}{(Z - y)\exp\left(\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{RT}\right) + y} \right] \quad (2.7)$$

ΔG° predstavlja priraštaj standardne *Gibbsove* slobodne energije za reakciju asocijacije, ΔE_1 i ΔE_2 promenu energije pri zameni nitratnog jona sa ligandom odnosno molekulom vode u koordinacionoj sferi katjona. Z predstavlja koordinacioni broj katjona koji učestvuje u reakciji asocijacije, a y broj molekula vode kojima je taj katjon okružen.

Veza između ΔE_1 i ostalih termodinamičkih parametara, promene standardne entalpije (ΔH°) odnosno promene standardne entropije (ΔS°) data je jednačinom:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = \Delta E_1 - RT \ln(Z - y) \quad (2.8)$$

Jednačina (2.7) ima dva granična slučaja: kada je $y = 0$ (anhidrovani rastopi) i kada je $y = Z$. Za slučaj kada je $y = 0$ jednačina (2.7) prelazi u oblik:

$$\Delta G_{(y=0)}^O = -RT \ln K_1 = \Delta E_1 - RT \ln Z \quad (2.9)$$

Za drugi slučaj, kada je $y = Z$, jednačina (2.7) daje:

$$\Delta G_{(y=Z)}^O = -RT \ln K_1 = \Delta E_2 - RT \ln Z \quad (2.10)$$

Prema tome, energetske parametre ΔE_1 i ΔE_2 mogu da se izračunaju iz graničnih uslova jednačine (2.7). ΔE_1 se izračunava pomoću ravnotežne konstante K_1 , određene u anhidrovanom rastopu, prema jednačini (2.9), a ΔE_2 pomoću ravnotežne konstante K_1 , određene u rastopu sa onim sadržajem vode koji odgovara $y = Z$, prema jednačini (2.10). Model Gala je predviđao veličine koje su se veoma dobro slagale sa eksperimentalnim rezultatima za halogenidne komplekse Cd^{2+} u sistemima $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{MNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Međutim, model nije mogao da ima širu primenu iz razloga što često nije moguće odrediti konstantu K_1 u anhidrovanim rastopima, jer se neke soli raspadaju pre tačke topljenja, tako da nije moguće odrediti ni vrednost ΔE_1 . Osim toga, za određivanje vrednosti ΔE_2 prema jednačini (2.10), treba znati pri kojoj koncentraciji vode u sistemu je hidratacioni broj kompleksa jednak koordinacionom broju, tj. $y = Z$.

III EKSPERIMENTALNI DEO

III.1 APARATURA

U toku eksperimentalnog rada korišćeni su sledeći aparati i pribor:

- Spektrofotometar *Secomam Anthelie Advanced 2* sa termostatiranim držačem kiveta, sa inkrementom merenja od 2nm i preciznošću merenja apsorbancije od $\pm 0,005$, povezan sa računarom *Pentium II*
- Termostat *Lauda E 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom od $\pm 0,1$ °C
- Konduktometar *Jenco 3107* sa tačnošću $\pm 0,5\%$ i temperaturnim inkrementom od 0,1 °C povezan sa računarom *Pentium III*
- DSC tip *Q20* povezan sa računarom *Pentium IV*
- Magnetna mešačica *Elektrosanitarij Zagreb*
- Pravougaone kvarcne kivete sa dužinom optičkog puta 1 cm sa gumenim zapašačem

III.2 HEMIKALIJE

Sve upotrebljene hemikalije bile su čistoće „*pro-analysi*“.

Kalcijum-nitrat tetrahidrat („*Merck*“) je prekrystalisan iz vode. Nakon sušenja na vazduhu, određen mu je sastav kompleksometrijskom titracijom sadržaja kalcijuma standardnim rastvorom EDTA pri pH = 12-13 uz indikator *Patton-Reader*. Molski odnos $H_2O/Ca(NO_3)_2$ podešen je na 4,00 dodavanjem proračunate količine 3x destilovane vode ili postepenom dehidratacijom.

Amonijum-nitrat („*Merck*“) sušen je 6 sati na temperaturi od 80 °C. Amonijum-hlorid („*Merck*“) i amonijum-bromid („*Merck*“) sušeni su 2 sata na 105 °C. Procentni sadržaj kobalta(II) u $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ („*Kemika*“ Zagreb) određen je kompleksometrijskom titracijom standardnim rastvorom EDTA pri pH 5,8 uz indikator ksilenol-oranž.

Rastvarači su pripremani u erlenmajeru sa brušenim zapašačem odmeravanjem izračunatih količina $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, NH_4NO_3 i 3x destilovane njihovim topljenjem u sušnica na 80 °C.

Standardni rastvori Co(II) pripremljen je odmeravanjem potrebne količine $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i rastvaranjem u odmerenoj masi odgovarajućeg rastvarača.

Kalijum-hlorid („Merck“) sušen je 2 sata na $110\text{ }^\circ\text{C}$. Standardni rastvor KCl za određivanje konstante konduktometrijske ćelije pripremljen je odmeravanjem izračunate mase KCl i rastvaranjem u odgovarajućoj zapremini 3x destilovane vode.

Standardni rastvori NH_4Cl i NH_4Br pripremljeni su odmeravanjem određene količine odgovarajućih soli i rastvaranjem u odgovarajućem rastvaraču.

III.3 EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

III.3.1 ODREĐIVANJE GUSTINE RASTVARAČA

Za preračunavanje sastava rastvora izraženog u molalitetu (mol kg^{-1}) u koncentraciju (mol dm^{-3}) i obrnuto, potrebno je poznavati gustinu rastvora.

Gustine rastopa su određivane na različitim temperaturama, odnosno na samo jednoj tempertauri, u zavisnosti od parametara koje smo hteli da pratimo u pojedinim sistemima. U cilju praćenja promene gustine sa koncentracijom halogenida pripremljene su smeše koje su obuhvatale opseg koncentracija koje su u tom sistemu bile ispitivane. Koncentracija kobalta(II) je bila mala i njegov uticaj na gustinu je zanemarljiv. Rastvori su sipani u prethodno kalibrisane i izmerene tikvice od $10,00 \text{ cm}^3$. Nakon termostatiranja u vodenom kupatilu na određenoj temperaturi, pažljivo je nivo tečnosti sveden na crtu. Zatim je sud ohlađen i izmeren. Iz mase smeše, redukovane na vakuum, i zapremine odmerne tikvice lako se može izračunati gustina smeše. Postupak određivanja gustine smeše ponavljan je na svakih $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Na osnovu rezultata dobijenih na različitim temperaturama i za različite koncentracije halogenida ustanovili smo da je zavisnost gustine od temperature i zavisnost gustine od koncentracije halogenida u intervali $30 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ praktično linearna. Za svaki sistem je izvedena jednačina zavisnosti gustine od temperature i koncentracije halogenida. Dobijene jednačine za pojedine sisteme date su u Tabeli 1.1 i Tabeli 1.2. U ovim tabelama su $m(\text{Cl}^-)$, odnosno $m(\text{Br}^-)$ molaliteti amonijum-hlorida, odnosno amonijum-bromida, a T je apsolutna temperatura.

Tabela 1.1. Zavisnost gustine rastopa od temperature i molaliteta hlorida u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ i temperaturnom intervalu od $30 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Sistem $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$		
x	z	g u s t i n a / g cm^{-3}
1	4	$d = 1,973 - 7,56 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0625 + 4,4 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,9	4	$d = 1,707 - 0,0266 \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,8	4	$d = 1,701 - 0,0273 \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,7	4	$d = 1,979 - 8,32 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0888 - 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,6	4	$d = 1,965 - 8,30 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0859 - 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$

Tabela 1.1. (Nastavak)

Sistem $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$		
x	z	g u s t i n a / \text{g cm}^{-3}
0,5	4	$d = 1,959 - 8,09 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0676 - 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,4	4	$d = 1,909 - 8,38 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0999 - 2,4 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,3	4	$d = 1,869 - 7,29 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0373 - 7,3 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,3	6,67	$d = 1,528 - 0,0153 \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,3	5,33	$d = 1,564 - 0,0151 \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,3	3,33	$d = 1,637 - 0,0262 \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,7	5,14	$d = 1,621 - 0,0222 \cdot m(\text{Cl}^-)$
0,7	2,86	$d = 1,783 - 0,0405 \cdot m(\text{Cl}^-)$

Tabela 1.2. Zavisnost gustine rastopa od temperature i molaliteta bromida u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ i temperaturnom intervalu od 30 – 70 °C

Sistem $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$		
x	z	g u s t i n a / \text{g cm}^{-3}
1	4	$d = 1,973 - 7,56 \cdot 10^{-4} \cdot T + (0,107 - 8,9 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Br}^-)$
0,9	4	$d = 1,712 + 0,0309 \cdot m(\text{Br}^-)$
0,7	4	$d = 1,975 - 8,81 \cdot 10^{-4} \cdot T + (0,00329 - 1,3 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Br}^-)$
0,6	4	$d = 1,674 + 0,0293 \cdot m(\text{Br}^-)$
0,5	4	$d = 1,962 - 9,39 \cdot 10^{-4} \cdot T + (0,0503 - 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Br}^-)$
0,4	4	$d = 1,635 + 0,0297 \cdot m(\text{Br}^-)$
0,3	4	$d = 1,856 - 7,28 \cdot 10^{-4} \cdot T + (0,0161 + 7,2 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Br}^-)$
0,3	5,33	$d = 1,559 + 0,0338 \cdot m(\text{Br}^-)$
0,3	3,33	$d = 1,639 + 0,0313 \cdot m(\text{Br}^-)$
0,7	5,14	$d = 1,618 + 0,0418 \cdot m(\text{Br}^-)$
0,6	2,67	$d = 1,546 + 0,0253 \cdot m(\text{Br}^-)$

III.3.2 MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA

Za svaki sistem najpre je pripremljen rastvarač odmeravanjem proračunatih količina $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i NH_4NO_3 i prenošenjem u erlenmajer sa brušenim zapašaćem. U sistemima u kojim ja proučavan uticaj vode, sadržaj vode je podešavan dodavanjem proračunate mase 3x destilovane vode ili postepenom dehidratacijom. Sadržaj erlenmajera je stopljen u sušnica na 80 °C. Jedan deo rastvarača je preko levka presut u erlenmajer sa brušenim zapašaćem manje zapremine, koji je prethodno izmeren na analitičkoj vagi. Kada se istopljeni rastvarač ohladio do sobne temperature erlenmajer ponovo je izmeren. Iz razlike ova dva merenja izračunata je masa rastvarača u erlenmajeru. U erlenmajer sa rastvaračem je zatim metodom diferencije odmerena proračunata količina $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, u cilju dobijanja rastvora određene koncentracije kobalt(II)-jona. Kako su pripremani rastvori kobalta(II) koncentracije reda veličine $\approx 10^{-3}$ mol kg^{-1} količina vode koja je bila uneta u sistem sa $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bila je zanemarljivo mala. Rastvor je ponovo zagrejan na 80 °C da bi se $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ brže rastvorio. Odmeravanjem ovog rastvora kobalta(II) (oko 5 grama) i različitih količina čvrstog amonijum-hlorida, odnosno amonijum-bromida u erlenmajere sa brušenim čepom pripremljene su serije rastvora sa različitim koncentracijama hlorida ili bromida, odnosno različitim odnosima koncentracija hlorida (bromida) i kobalta(II). U cilju dobijanja većeg opsega odnosa koncentracija halogenida i kobalta(II), pripremljeno je nekoliko rastvora kobalta(II) različitih koncentracija i od njih je pripremana odgovarajuća nova serija. Na ovaj način je bilo moguće pripremiti uzorke sa velikim opsegom odnosa koncentracija, čija je apsorbancija bila u granicama mernog opsega aparata.

Pripremljeni uzorci su pomoću zagrejjane staklene kapalice preneti u kvarcne kivete sa gumenim zapašaćem. Merenja su vršena na spektrofotometru *Secomam Anthelie Advanced 2*, koji je povezan sa PC računarom *Pentium II*. To je jednozračni spektrofotometar, sa modifikovanim držaćem kiveta koji se može podesiti na određenu temperaturu pomoću cirkulacionog termostata sa kojim je povezan. Uzorci su stavljeni u termostatirani držač za kivete u spektrofotometru, čija je temperatura proverena digitalnim termometrom. Nakon termostatiranja uzorka od oko 15 minuta sniman je odgovarajući spektar. Apsorpcioni spektri su snimani u opsegu talasnih dužina od 400 do 800 nm. Snimanje spektara je obavljeno pomoću softvera koji je dobijen od proizvođača instrumenta. Kako je snimanje rađeno na jednozračnom spektrofotometru, neophodno je bilo da se prvo snimi slepa proba. Za slepu probu su korišćeni osnovni rastopi sa dodatkom odgovarajuće količine amonijum-hlorida,

odnosno amonijum-bromida. Na ovaj način je snimljeno oko 30 spektara za svaki sistem na odgovarajućoj temperaturi. Svi dobijeni spektri su sačuvani na hard-disku računara. Njihovim konvertovanjem u ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*) kod, bila je moguća njihova dalja obrada u programu *Origin 6.1*.

III.3.3 KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA

Specifična provodljivost sistema merena je u termostatiranoj ćeliji od *Pyrex* stakla, zapremine 65 cm^3 sa dva otvora na vrhu. Kroz jedan otvor je provučena elektroda za merenje provodljivosti koja sadrži dve dijametralno postavljena platinske pločice na rastojanju od 10 mm. Drugi otvor je korišćen za unošenje uzoraka. Konduktometrijska ćelija je postavljena na automatsku mešalicu i rastvor je sve vreme mešan malom konstantnom brzinom. Elektroda je povezana preko konduktometra *Jenco 3107* sa PC računarom *Pentium III*. Svi podaci su automatski beleženi na hard-disk računara, a potom obrađivani u programu *Origin 6.1*.

Masa smeše u ćeliji iznosila je oko 60 g, a ćelija i rastop u njoj termostatirani su vodom iz termostata, čija je temperatura održavana sa tačnošću od $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Merenja su rađena u temperaturskom intervalu od 25 do $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Konstanta konduktometrijske ćelije određena na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pomoću standardnog rastvora KCl, koncentracije $0,1000 \text{ mol dm}^{-3}$, poznate specifične provodljivosti. Dobijena vrednost za konstantu ćelije iznosi $K_{cel} = 0,8737$. Sve izmerene vrednosti korigovane su za vrednost konstante ćelije.

III.3.4 DIFERENCIJALNA SKENIRAJUĆA KALORIMETRIJA

Kalorimetrijske tehnike pružaju mnogobrojne mogućnosti za ispitivanje različitih materijala i njihovih osobina. U ovom radu, diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) je korišćena za karakterizaciju i ispitivanje fizičkih osobina proučavanih vodenih rastopa soli i njihovih pojedinih komponenti (tačke topljenja, fazni prelazi).

Diferencijalni skenirajući kalorimetar *TA Instruments Q20* korišten u ovom radu sastoji se od kalorimetrijskog bloka sa ugrađenim elementima neophodnim za efikasno zagrevanje sistema. Da bi se uređaj zaštitio od moguće oksidacije na povišenim temperaturama, obezbeđen je protok inertnog gasa, najčešće azota. Pre rada i merenja, uređaj je kalibrisan metalnim indijumom.

U cilju određivanja faznih prelaza i temperature topljenja smeša i čistih komponenti, uzorak je smešten u prethodno izmerenu aluminijumsku posudicu. Masa uzorka je iznosila oko 25 mg. Posudica sa uzorkom je dobro zatvorena odgovarajućim zaptivačem, hermetički zatvorena korišćenjem odgovarajuće prese i smeštena u držač unutar kalorimetrijskog bloka. Eksperimenti su izvođeni zagrevanjem i hlađenjem uzorka najpre pri brzini od 5 °/min, a ukoliko je bilo neophodno i pri 2,5 °/min. Rezultati dobijeni u toku procesa hlađenja nisu uzimani u razmatranje, jer zbog stvaranja pothlađenog rastopa očitane temperature nisu bile dovoljno pouzdane. Termički efekti nastali usled faznih prelaza u ispitivanim sistemima su snimani u funkciji temperature u opsegu od 25 do 80 °C. Dobijeni termogrami su obrađivani softverskim programom *Universal Analysis 2000*.

IV FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE KALCIJUM - NITRATA TETRAHIDRATA, AMONIJUM- NITRATA I NJIHOVIH SMEŠA

IV.1 KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA

U cilju dobijanja fundamentalnih informacija o transportnim osobinama vodenih rastopa soli ispitana je specifična provodljivost smeša $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$. Konduktometrijska merenja su se pokazala kao veoma pogodna za eksperimentalnu potvrdu razlike između vodenih rastvora i vodenih rastopa, koji su u ovoj tezi proučavani.

Provodljivost je određena na različitim temperaturama za sisteme sa različitim udelom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, odnosno sa različitim sadržajem vode. Dobijeni rezultati predstavljeni su grafički na Slici 4.1. Eksperimentalno dobijene vrednosti su fitovane jednačinama drugog reda tipa:

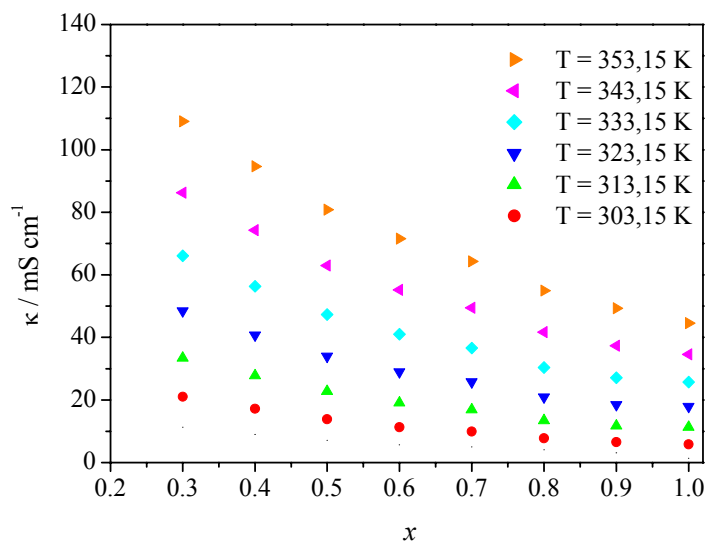
$$\kappa = a - bT + cT^2 \quad (4.1)$$

gde je κ , specifična provodljivost (mS cm^{-1}), a T , temperatura (K). Vrednosti parametara a , b i c date su u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Parametri jednačine 1 za smeše $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ za temperaturni interval 298,15 – 353,15 K

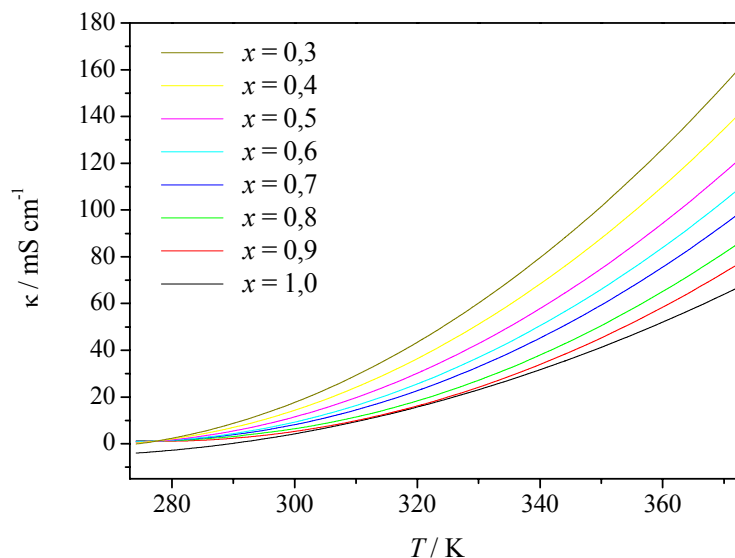
$\kappa / \text{mS cm}^{-1} = a - bT + cT^2$			
x	$a / \text{mS cm}^{-1}$	$b / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c \cdot 10^{-3} / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-2}$
1,0	420,5	3,300	6,38
0,9	751,4	5,399	9,72
0,8	802,2	6,096	10,93
0,7	845,3	6,181	11,31
0,6	908,6	6,675	12,27
0,5	915,0	6,828	12,74
0,4	984,7	7,438	14,04
0,3	1009,6	7,771	14,91

Vrednosti specifične provodljivosti dobijene na različitim temperaturama u funkciji sastava rastopa predstavljene su na Slici 4.1.



Slika 4.1. Izoterme specifične provodljivosti sistema $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$

Pomoću jednačine (4.1) može da se izračuna specifična provodljivost datog sistema na različitim temperaturama. Zavisnost provodljivosti od temperature data je na Slici 4.2.



Slika 4.2. Promena specifične provodljivosti sa temperaturom u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$

Specifična provodljivost opada sa povećanjem molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na konstantnoj temperaturi, što je u suprotnosti sa očekivanim ponašanjem. Naime, sa porastom molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ raste i udeo jona Ca^{2+} u sistemu. Kako jon kalcijuma ima manji jonski radijus ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 0,099\text{nm}$) od amonijum-jona ($r_{\text{NH}_4^+} = 0,143\text{nm}$) i naelektrisanje +2, za očekivati je da sa porastom udela Ca^{2+} -jona u sistemu raste i provodljivost, što ovde nije slučaj. Ovo možemo objasniti činjenicom da su u sistemima sa nedovoljnom količinom vode da se popune hidratacione sfere svih jona (u koje spada i naš sistem), hidratirani samo joni sa većim naelektrisanjem i manjim jonskim radijusom, odnosno sa većim jonskim potencijalom. Zbog toga možemo da pretpostavimo da je u našem sistemu hidratiran samo Ca^{2+} -jon, pa je njegov efektivni radijus veći, što dovodi do smanjenja njegove pokretljivosti. Našu pretpostavku potvrđuju i rezultati dobijeni u sistemu $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3$ [228].

Kao što se vidi sa Slike 4.2. specifična provodljivost raste sa temperaturom u svim sistemima, što je očekivano. Na temperaturi od 277,5 K sve krive se seku u jednoj tački (osim za čist $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), što znači da na toj temperaturi provodljivost ne zavisi od sastava sistema.

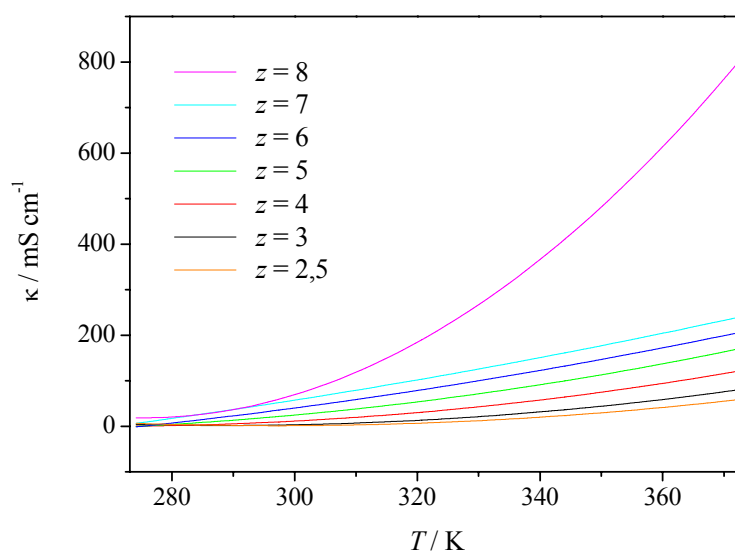
Naši rezultati potvrđuju ranije teorijske pretpostavke [228, 123, 124] po kojim su u sistemima koji sadrže jedan mali dvovalentni i jedan veliki jednovalentni katjon, preferencijalno hidratirani mali dvovalentni katjoni.

Proučavan je i uticaj sadržaja vode na provodljivost u sistemima sa konstantnim molskim odnosom soli kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata. U tom cilju merena je provodljivost u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, sa promenljivim sadržajem vode z na različitim temperaturama. Eksperimentalne vrednosti su fitovane prema jednačini (4.1), a dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Parametri jednačine (4.1) za smeše $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ pri različitim vrednostima z u temperaturnom intervalu 298,15 – 353,15 K.

$\kappa = a - bT + cT^2$, mS cm^{-1}			
z	$a / \text{mS cm}^{-1}$	$b / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c \cdot 10^{-3} / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-1}$
2,5	1018,3	6,849	11,53
3,0	1050,7	7,280	12,63
4,0	915,0	6,828	12,74
5,0	697,9	5,881	12,17
6,0	141,9	2,686	7,89
7,0	-84,79	1,415	6,40
8,0	7199,1	52,16	94,73

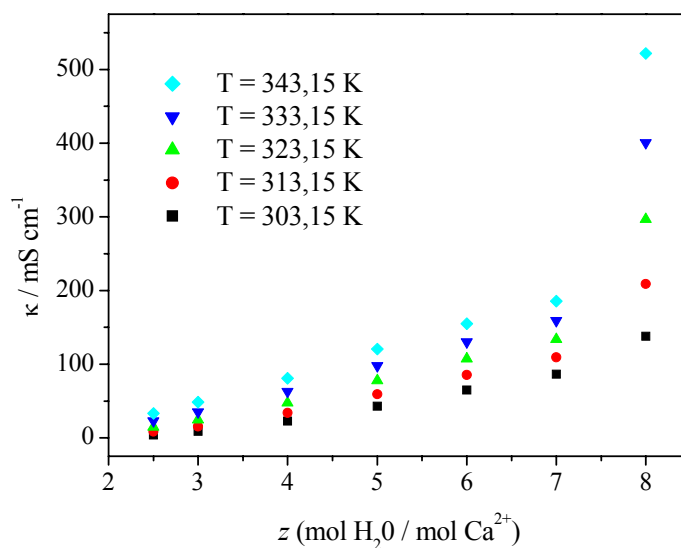
Na Slici 4.3 prikazana je promena specifične provodljivosti sa temperaturom za sisteme sa različitim sadržajem vode, izračunate pomoću jednačine (4.1).



Slika 4.3. Promena specifične provodljivosti sa temperaturom u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ sa različitim sadržajem vode, z

Kao što se sa Slike 4.3 vidi, specifična provodljivost raste sa temperaturom, što je i uobičajeno. Međutim, u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ promena provodljivosti sa temperaturom je daleko izraženija nego u sistemima sa manjim sadržajem vode.

Promena specifične provodljivosti sa promenom sadržaja vode z u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, na različitim temperaturama prikazana je na Slici 4.4. Kao što se sa Slike 4.4 vidi, specifična provodljivost linearno raste do $z = 7$, a zatim pokazuje nagli porast. Ovakvo ponašanje možemo da objasnimo činjenicom da su u navedenom sistemu svi joni potpuno hidratizani, čime se narušava kvazi-kristalna struktura.



Slika 4.4. Promena specifične provodljivosti sa sadržajem vode na različitim temperaturama u sistemima $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$

IV.2 TERMIČKA MERENJA

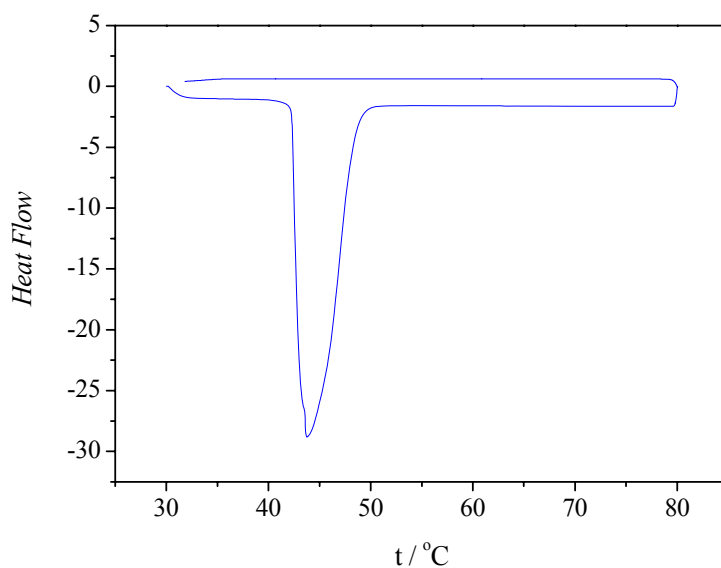
Do sada su izvršena mnoga termodinamička i kalorimetrijska ispitivanja razblaženih vodenih rastvora elektrolita, ali su retka ona koja uključuju ispitivanja koncentrovanih rastvora ili vodenih rastopa soli. Sem toga, često su literaturni podaci o tačkama topljenja ili entalpijama mešanja netačni ili se dosta razlikuju. Pošto je u ovoj tezi ispitivano građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u smešama kalcijum-nitrat – amonijum-nitrat – voda, pokazalo se opravdanim izvršiti i termičku karakterizaciju pojedinih komponenti smeše, čime smo dobili potpuniju informaciju o njihovim fundamentalnim osobinama. Takođe, dobijeni rezultati mogu imati i potencijalnu tehnološku primenu, poput transfera toplote ili skladištenja energije.

IV.2.1 TERMIČKO ISPITIVANJE KALCIJUM-NITRATA TETRAHIDRATA

Tačka topljenja kalcijum-nitrata tetrahidrata po *Guionu i saradnicima* [229] se nalazi u intervalu od 39 do 47 °C, što zavisi od brzine skaniranja tokom DSC-merenja. Za razliku od njih, *Angell i saradnici* [230] su za interval tačke topljenja objavili 38 do 42 °C. Ovi autori nisu odredili tačke topljenja dve poznate modifikacije kalcijum-nitrata tetrahidrata čije su tačke topljenja veoma bliske, verovatno zbog eksperimentalne tehnike koja u to vreme nije bila u mogućnosti da izvrši preciznija merenja, ali i zbog velike brzine snimanja koja je navedena u tim radovima.

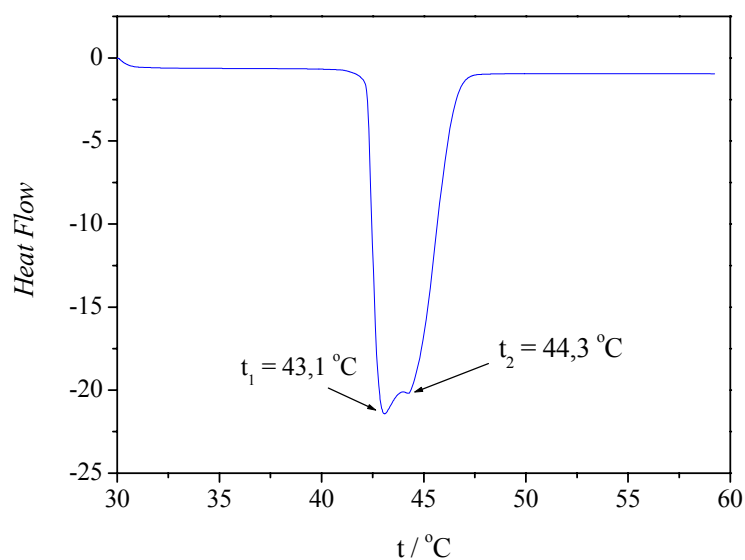
Na Slici 4.5 prikazan je termogram dobijen u toku zagrevanja i hladjenja uzorka kalcijum-nitrata tetrahidrata brzinom snimanja od 5 °C/min.

Na Slici 4.5 se vidi jedan pik karakterističan za faznu promenu, odnosno topljenje kalcijum-nitrata tetrahidrata, a temperatura topljenja iznosi 43,8 °C. U toku hlađenja nema egzotermnog efekta, odnosno pika karakterističnog za očvršćavanje ispitivane supstance što ukazuje na formiranje pothlađenog rastopa.



Slika 4.5. DSC termogram kalcijum-nitrata tetrahidrata, $v=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Ponavljanjem postupka sa manjom brzinom snimanja od $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, dobija se termogram prikazan na Slici 4.6, na kome se jasno mogu uočiti dva razdvojena pika karakteristična za topljenje dve kristalne modifikacije, α i β , koje iznose $44,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ za α , a $43,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ za β modifikaciju.

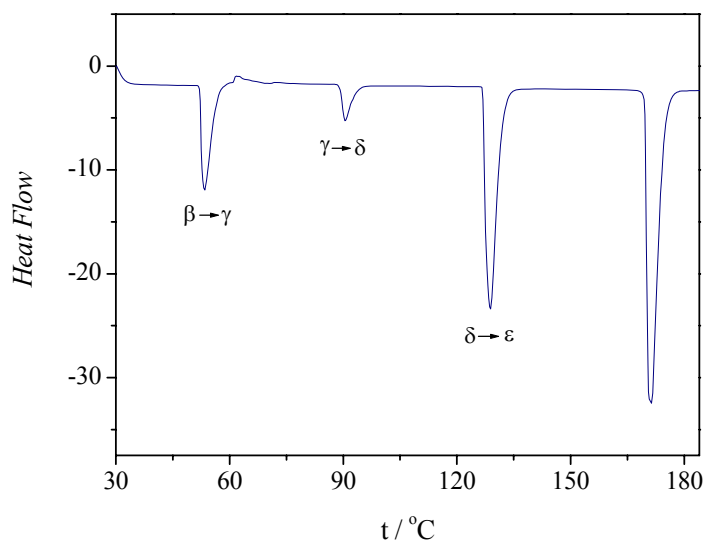


Slika 4.6. DSC termogram kalcijum-nitrata tetrahidrata, $v=2,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

IV.2.2 TERMIČKO ISPITIVANJE AMONIJUM-NITRATA

Fazne transformacije amonijum-nitrata su ispitivane različitim metodama i tehnikama od strane mnogih istraživača. Razlog tome je široka primena amonijum-nitrata kao jednog od najčešće primenjivanih azotnih đubriva, a jedan je i od glavnih proizvoda hemijske industrije. Do sada su temperature faznih prelaza, entalpije topljenja i procesi koji se odigravaju tokom hlađenja bili različito objašnjeni i definisani [231], mada su od izuzetnog značaja za optimizaciju i kontrolu proizvodnih procesa.

Na Slici 4.7 prikazan je DSC termogram amonijum-nitrata, dobijen pri zagrevanju uzorka pri brzini od 5 °/min.



Slika 4.7. DSC kriva uzorka amonijum-nitrata

Na Slici 4.7 se vide četiri jasno istaknuta pika, nastala zagrevanjem uzorka u temperaturskom intervalu od 30 do 190 °C. Amonijum-nitrat ima pet kristalnih modifikacija [232] označene grčkim slovima α , β , γ , δ i ϵ . Prva modifikacija postojana je na nižoj temperaturi od one na kojoj su izvođena merenja i nije prikazana na Slici 4.7. Ta tetragonalna α -modifikacija na temperaturi od -18 °C prelazi u rombičnu modifikaciju β . Ova modifikacija ima faznu transformaciju u intervalu od nekoliko stepeni. Tako su *Rasulić i saradnici* [233] dobili vrednosti temperatura za tu faznu transformaciju između 43 °C i 50 °C, a vrednost koju smo mi odredili u ovom radu iznosi 53,4 °C. Slična vrednost temperature faznog prelaza $\beta \rightarrow \gamma$ od 49,9 °C dobijena je DTA merenjima [233]. Naredni fazni prelaz $\gamma \rightarrow \delta$ je manje izražen na termogramu i njegova promena odgovara temperaturi od 90,5 °C. Promena iz rombične γ u

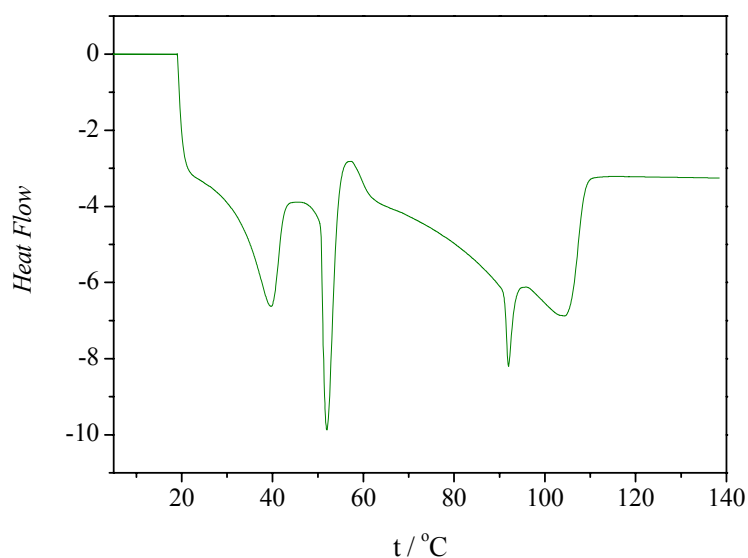
tetragonalnu δ strukturu je praćena znatnim smanjenjem zapremine amonijum-nitrata. Poslednji fazni prelaz $\delta \rightarrow \varepsilon$ je obeležen ostrim pikom na temperaturi od 128,9 °C. Iznad ove temperature stabilna je samo ε modifikacija koja se topi na temperaturi od 171,3 °C.

Inače, sam amonijum-nitrat je postojan na sobnoj temperaturi, dok se zagrevanjem na visokim temperaturama eksplozivno raspada na azot, kiseonik i vodu. U prisustvu zapaljivih supstanci lako eksplodira.

IV.2.3 TERMIČKO ISPITIVANJE SMEŠE KALCIJUM-NITRAT TETRAHIDRAT – AMONIJUM-NITRAT

Kako smo u ovom radu kao rastvarač koristili smeše kalcijum-nitrata tetrahidrata sa amonijum-nitratom, ispitali smo termičko ponašanje i ovih smeša. Sve smeše $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ u kojima je $x > 0,2$ su bile potpuno mešljive na sobnoj temperaturi i nisu uočene nikakve fazne promene na njihovim termogramima.

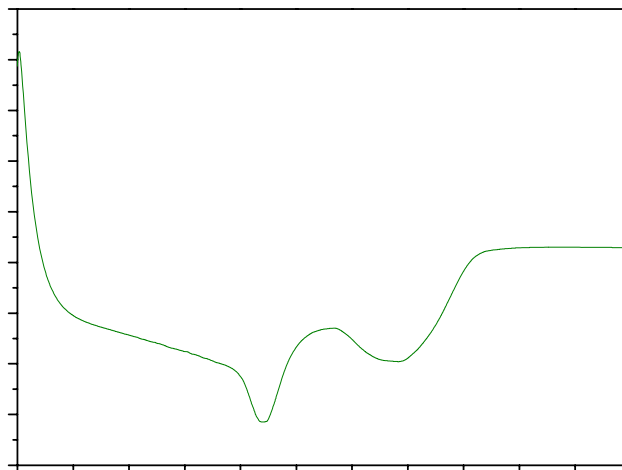
Interesentno je pogledati DSC termogram smeše u kojoj je $x = 0,1$ kod koje je uočena nemešljivost kalcijum-nitrata tetrahidrata sa amonijum-nitratom. Fazne transformacije koje su prikazane na Slici 4.8 su karakteristične za fazne transformacije čistih komponenti. Reakcije jonske asocijacije u ovom rastopu zbog tog razloga nismo ispitali.



Slika 4.8. DSC termogram smeše $0,1\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,9\text{NH}_4\text{NO}_3$

Smeša $0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,8\text{NH}_4\text{NO}_3$ pokazuje dve transformacije. Prva je na temperaturi od 52,0 °C i odgovara temperaturi fazne transformacije $\beta \rightarrow \gamma$ amonijum-nitrata, dok je druga,

likvidus temperatura, na 64,2 °C (Slika 4.9). Zbog visoke tačke topljenja smeše, kompleksiranje kobalta(II) sa halogenidnim jonima ni u ovom slučaju nije bilo ispitivano.



Slika 4.9. DSC termogram smeše $0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,8\text{NH}_4\text{NO}_3$

V REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA

V.1 SPEKTRI KOMPLEKSA KOBALTA(II) U SISTEMIMA $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$

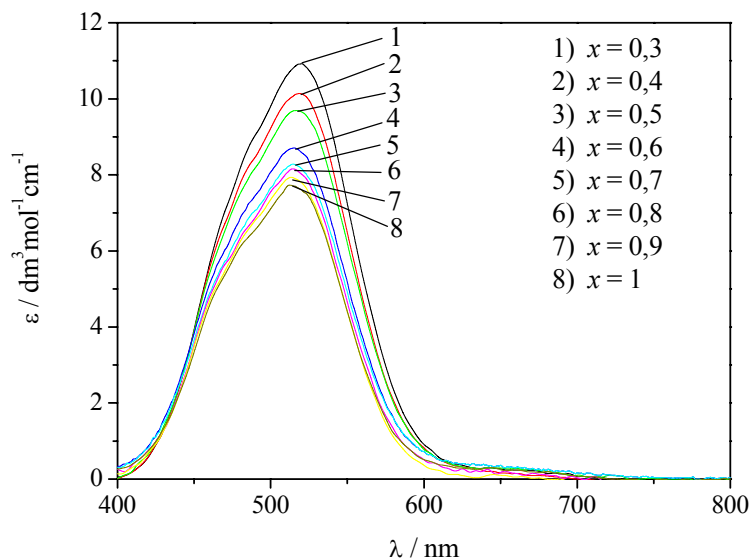
Reakcije asocijacije kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima proučavali smo u funkciji sastava rastvarača, sadržaja vode u sistemu i temperature. Ukupno je obrađeno 23 sistema sa različitim molskim udelom kalcijum-nitrata, amonijum-nitrata i vode. U svakom sistemu i na svakoj temperaturi (45, 55, 65 °C) snimljeno je oko 30 spektara hloridnih i isto toliko bromidnih sistema. U ovom poglavlju biće predstavljeni dobijeni rezultati koristeći se samo setom reprezentativnih spektara, dok je celokupan eksperimentalni materijal dat u Prilogu na kraju rada.

V.1.1 UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA NA APSORPCIONE SPEKTRE KOMPLEKSA KOBALTA(II)

Za svaki ispitivani sistem najpre je snimljen spektar kobalt(II)-nitrata poznate koncentracije. Na Slici 5.1 predstavljen je apsorpcioni spektar kobalt(II)-nitrata u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55 °C. Na slici su predstavljeni prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti definisani kao:

$$\varepsilon = A l^{-1} c_{\text{Co}}^{-1} \quad (5.1)$$

u funkciji talasne dužine, λ . U jednačini (5.1) ε je prosečni molarni apsorpcioni koeficijent, A apsorpcija, l dužina optičkog puta, a c_{Co} koncentracija jona kobalta(II).

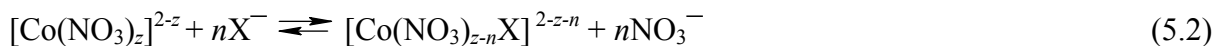


Slika 5.1. ApSORPCIONI SPEKTAR kobalt(II)-nitrata u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C

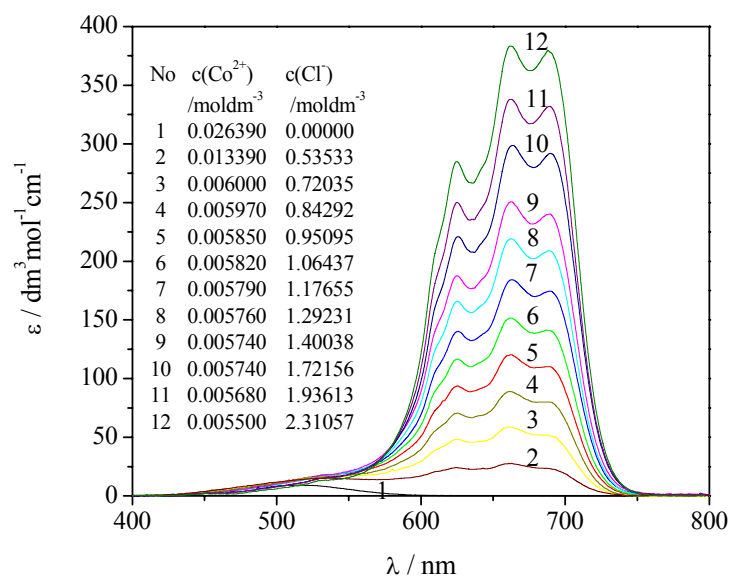
Apsorpcioni maksimumi kobalt(II)-nitrata u ispitivanim sistemima se javljaju između 512 i 520 nm i te vrednosti su veoma slične onima dobijenim u $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 512$ nm) [153], rastopu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3 : 1,075\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 525$ nm) [152], rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$ ($\lambda_{\text{max}} = 514$ nm) [157], kao i spektru oktaedarskog $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -jona, u vodenom rastvoru ($\lambda_{\text{max}} = 513$ nm) [234].

Položaj apsorpcionog maksimuma spektra, kao i vrednost molarnog apsorpcionog koeficijenta (ϵ_{max} ima vrednost između 7,7 i 10,9 $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ na 55°C) ukazuje na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II) [149,152,160,234]. Međutim, poređenjem položaja apsorpcionih maksimuma spektara kobalt(II)-nitrata u vodenim rastopima ($\lambda_{\text{max}} = 512 - 525$ nm) sa spektrima u čistom acetamidu ($\lambda_{\text{max}} = 545$ nm) [159], anhidrovanom $(\text{K,Li})\text{NO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 550$ nm) [151] i u eutektičkoj smeši $0,723 \text{CH}_3\text{CONH}_2 - 0,277 \text{NH}_4\text{NO}_3$ ($\lambda_{\text{max}} = 538$ nm) [157], možemo da zaključimo da u vodenim rastopima dolazi do pomeranja apsorpcionog maksimuma ka nižim talasnim dužinama. Rentgeno-strukturnom analizom pokazano je da je koordinacija kobalta(II) sa nitratnim jonima u anhidrovanim rastopima nitratnih soli u stvari, dodekaedarska [148]. Kako je položaj apsorpcionog maksimuma spektara kobalt(II)-nitrata dobijenih u ovom radu mnogo bliži vrednostima dobijenim u sistemima koji sadrže vodu, kao i apsorpcionom maksimumu spektra oktaedarskog $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -jona, možemo pretpostaviti da se u vodenim rastopima nitratnih soli (u koje spada i naš rastvarač) osim nitratnih jona, sa kobaltom(II) koordinuju i molekuli vode u oktaedarskoj simetriji.

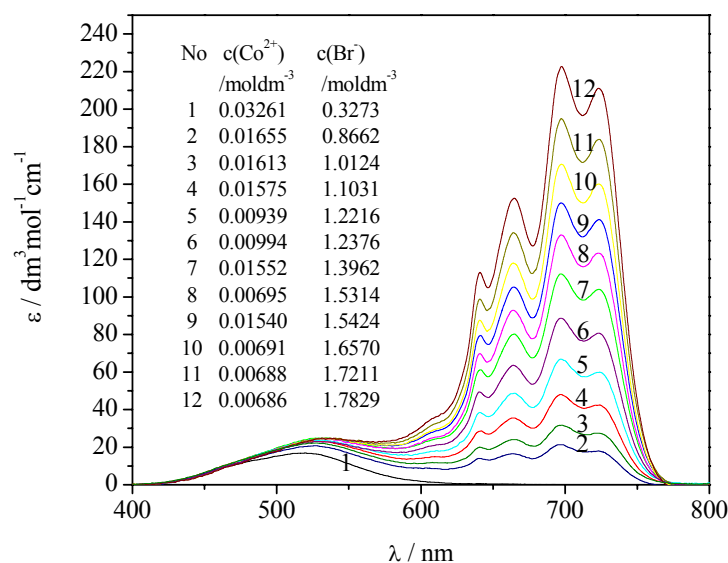
Dodatkom amonijum-hlorida ili amonijum-bromida dolazi do izmene nitratnih jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) sa halogenidnim jonima i obrazovanja novih apsorbujućih kompleksnih vrsta:



Ovaj proces izmene liganada u koordinacionoj sferi kobalata(II) dovodi do promene u apsorpcionim spektrima i kod hloridnih i kod bromidnih kompleksa, što se vidi na Slici 5.2 i Slici 5.3. Zbog preglednosti predstavljeno je samo 12 odabranih spektara sa različitim odnosom koncentracija Co^{2+} - i X^- -jona. Celokupni eksperimentalni rezultati su dati u Prilogu.



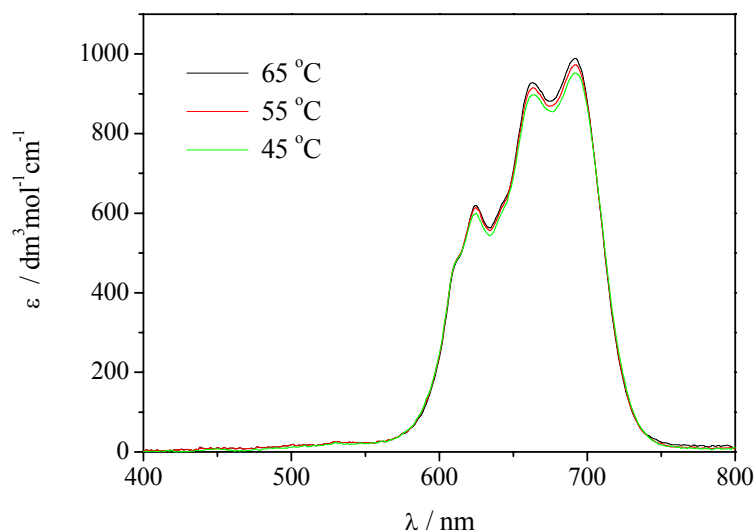
Slika 5.2. Promena spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije hloridnih jona u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, na 45°C



Slika 5.3. Promena spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije bromidnih jona u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, na 45°C

Dodatak amonijum-hlorida ili amonijum-bromida u rastope koji sadrže određenu koncentraciju kobalta(II) dovodi do pomeranja apsorpcionih traka ka nižim energijama i nagli porast molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom koncentracije halogenidnih jona. To je direktna posledica izmene nitratnih i halogenidnih jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) (jednačina 5.2), odnosno građenja halogenidnih kompleksa sa kobalt(II)-jonom i promene u geometriji nagrađenih kompleksa [146,147,235]. Kao posledica toga, dolazi do pojave novih apsorpcionih maksimuma.

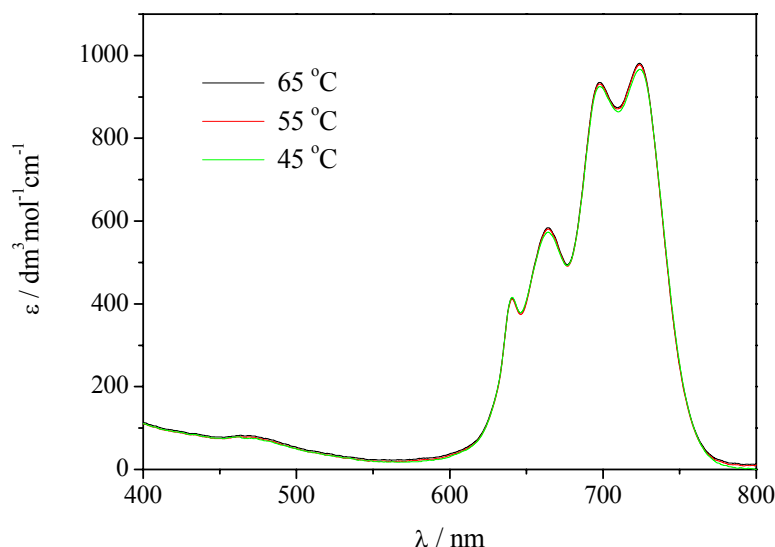
U slučaju hlorida, apsorpcioni maksimumi se javljaju na 626, 662 i 690 nm. Sa povećanjem odnosa koncentracija hloridnih jona i jona kobalta(II) dolazi do porasta prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta nagrađenih kompleksa. Položaj i oblik ovog višestrukog maksimuma potpuno odgovara spektru $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -jona dobijenog u koncentrovanom vodenom rastvoru HCl (Slika 5.4) kao i spektrima iz literature u 12 mol/dm^3 HCl [234] odnosno u dimetil-formamidu [131]. Isto tako, oblik spektra je veoma sličan onom koji je dobijen u čistom kalcijum-nitratu tetrahidratu [153]. Spektroskopskim merenjima i difrakcijom X-zraka u više navrata potvrđena je tetraedarska struktura $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -jona [237]. „Tetraedarski“ maksimumi na Slici 5.2 javljaju se pri nešto manjoj talasnoj dužini nego u anhidrovanom rastopu $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ [141], ali pri istoj talasnoj dužini kao i u eutektičkoj smeši $\text{KNO}_3 - \text{LiNO}_3$ [123].



Slika 5.4. Apsorpcioni spektri kobalt(II)-hlorida na različitim temperaturama u koncentrovanom vodenom rastvoru HCl, $m(\text{Co}^{2+}) = 0,0006190 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{HCl}) = 15,62 \text{ mol kg}^{-1}$

Dodatkom amonijum-bromida u rastvor kobalta(II) dolazi do sličnih promena. Za razliku od hloridnih kompleksa, ovde se javljaju četiri nova apsorpciona maksimuma i to na 640, 664, 698 i 722 nm. Položaj i oblik ovog višestrukog maksimuma odgovara spektru $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -jona snimljenom u 47%-nom vodenom rastvoru HBr (Slika 5.5). Apsorpcioni spektri su veoma slični spektrima kobalt(II)-bromida dobijenim u vodenom rastopu kalcijum-nitrat – amonijum-nitrat [152], kao i u anhidrovanom rastopu $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ [146,147]. Položaj apsorpcionog maksimuma na 722 nm se veoma dobro slaže sa položajem maksimuma na 720 nm dobijenim za tetraedarski kobalt(II)-bromid u anhidrovanom rastopu bromida alkalnih metala [238], što ukazuje na tetraedarsku koordinaciju kobalt(II)-jona sa bromidnim jonima u našim rastopima.

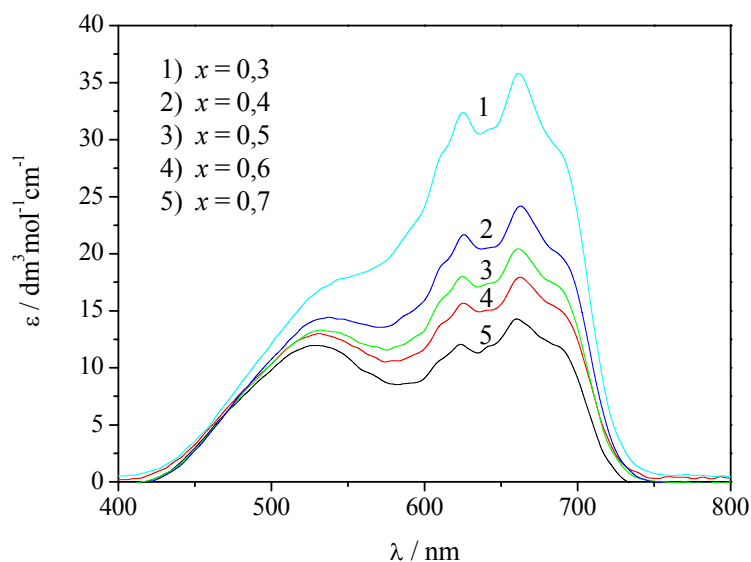
Na osnovu položaja apsorpcionih maksimuma i visoke vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta maksimuma na slikama 5.2 i 5.3 može da se pretpostavi da je kobalt(II) u hloridnim i bromidnim sistemima koordinovan tetraedarski, iako se spektri mogu pripisati i veoma deformisanoj oktaedarskoj strukturi [149,152].



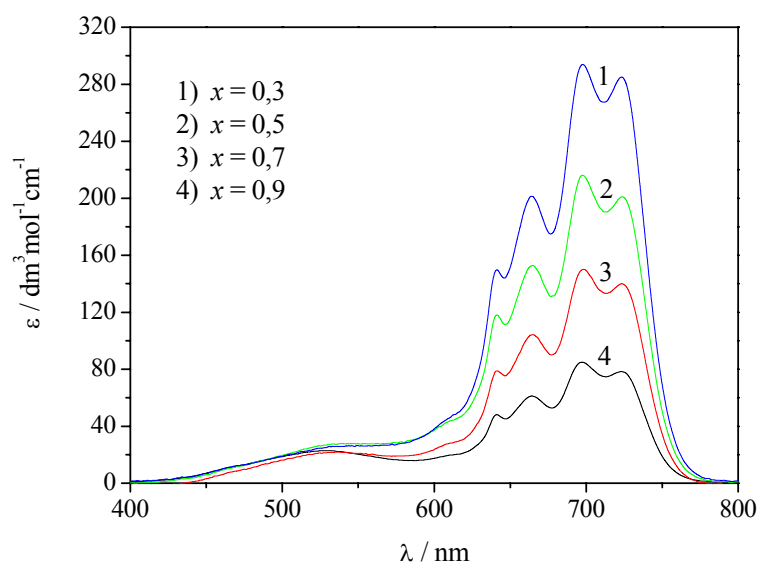
Slika 5.5. Apsorpcioni spektri kobalt(II)-bromida na različitim temperaturama u koncentrovanom vodenom rastvoru HBr, $m(\text{Co}^{2+}) = 0,0009807 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{HBr}) = 10,98 \text{ mol kg}^{-1}$

Uticaoj sastava rastvarača na apsorpcione spektre kobalt(II)-nitrata u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ prikazan je na Slici 5.1. Na slici se vidi da sa porastom molskog udela kalcijum-nitrata tetrahidrata dolazi do opadanja prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta spektara kobalt(II)-nitrata. Sa porastom molskog udela kalcijum-nitrata tetrahidrata takođe dolazi i do malog pomeranja apsorpcionog maksimuma ka nižim talasnim dužinama. Apsorpcioni maksimum u čistom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nalazi se na 512 nm, dok je njegov položaj u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 519 nm.

U cilju proučavanja uticaja sastava rastvarača na apsorpcione spektre hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) merena je apsorpcija serije rastvora sa istim koncentracijama halogenidnih jona i jona kobalta(II) u rastvorima u kojima je variran molski odnos kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata. Prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti opadaju sa povećanjem molskog udela kalcijum-nitrata tetrahidrata u sistemu kako u slučaju hloridnih (Slika 5.6), tako i u slučaju bromidnih kompleksa (Slika 5.7), kao i u slučaju kobalt(II)-nitrata. Međutim, za razliku od spektara kobalt(II)-nitrata, promena sastava rastvarača nema uticaja na pomeranje apsorpcionih maksimuma spektara hloridnih, odnosno bromidnih kompleksa kobalta(II).



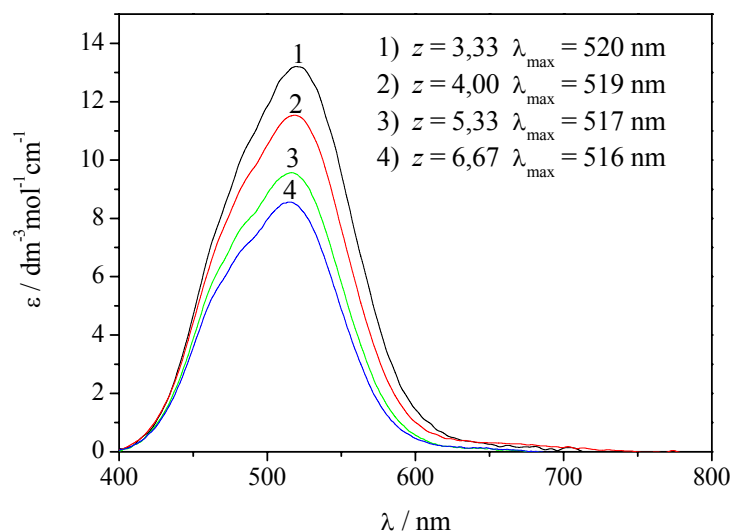
Slika 5.6. Apsorpcioni spektri hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C , $m(\text{Co}^{2+}) = 0,005802 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{Cl}^-) = 0,3553 \text{ mol kg}^{-1}$



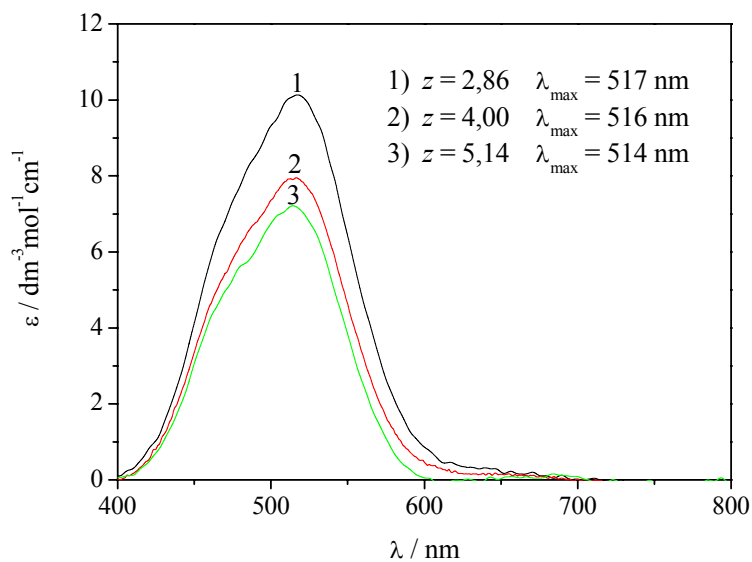
Slika 5.7. Apsorpcioni spektri bromidnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C , $m(\text{Co}^{2+}) = 0,005522 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{Br}^-) = 0,9836 \text{ mol kg}^{-1}$

Sa promenom molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ menja se i sadržaj vode u sistemu, pa u ovom slučaju treba računati sa istovremenim uticajem sastava soli i sadržaja vode u sistemu. Zbog toga je u narednim eksperimentima posebno ispitivan uticaj sadržaja vode pri konstantnom sastavu soli i uticaj sastava soli pri konstantnom sadržaju vode.

Najpre je u sistemima sa konstantnim molskim odnosom kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata variran sadržaj vode. Dobijeni apsorpcioni spektri kobalt(II)-nitrata za sistem $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ prikazani su na Slici 5.8, a za sistem $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$ na Slici 5.9.



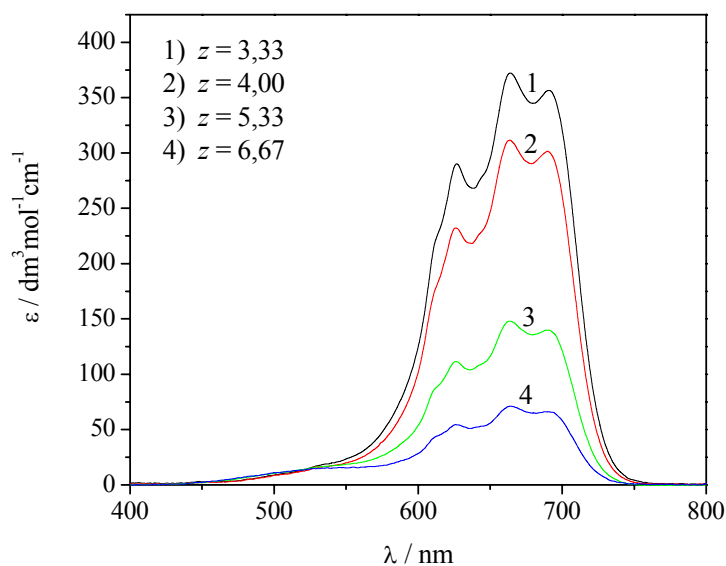
Slika 5.8. Promena apsorpcionog spektra kobalt(II)-nitrata sa promenom sadržaja vode u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$



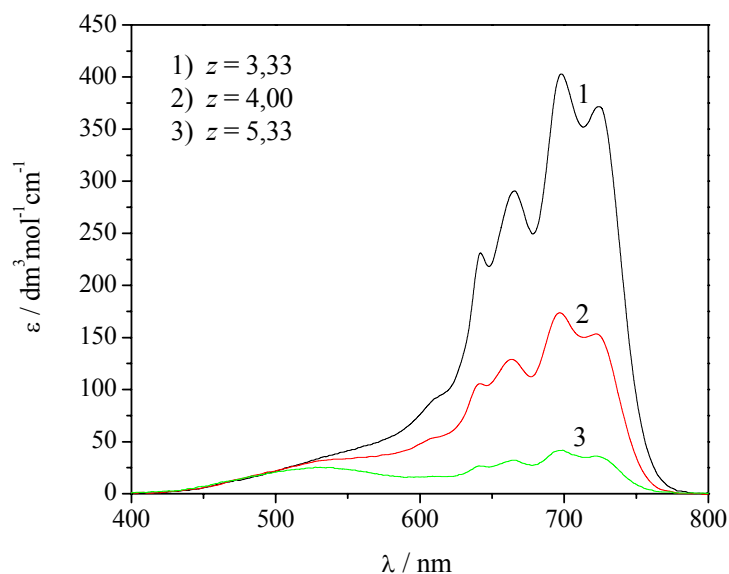
Slika 5.9. Promena apsorpcionog spektra kobalt(II)-nitrata sa promenom sadržaja vode u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$

U oba sistema sa povećanjem sadržaja vode dolazi do opadanja molarnih apsorpcionih koeficijenata i do malog pomeranja apsorpcionih maksimuma ka nižim talasnim dužinama, odnosno bliže vrednostima talasnih dužina koje su dobijene za komplekse kobalta(II) u vodenim rastvorima [234]. Pomeranje apsorpcionih maksimuma ka nižim talasnim dužinama u sistemima sa većim sadržajem vode ukazuje na to da se osim nitratnih jona, sa kobaltom(II) koordinuju i molekuli vode [234].

U cilju proučavanja uticaja sadržaja vode na građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II), merena je apsorbanacija u rastvorima koji su imali konstantan odnos soli, kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata, a različit molski udeo vode. Da bi se moglo izvršiti poređenje prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata u različitim sistemima, merena je apsorbanacija serije rastvora sa identičnim koncentracijama halogenidnih jona i jona kobalta(II) u svim sistemima.



Slika 5.10. Promena apsorpcionih spektara hloridnih kompleksa kobalta(II) sa promenom sadržaja vode (z) u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C , $m(\text{Co}^{2+}) = 0,003313 \text{ mol kg}^{-1}$ i $m(\text{Cl}^-) = 1,0308 \text{ mol kg}^{-1}$



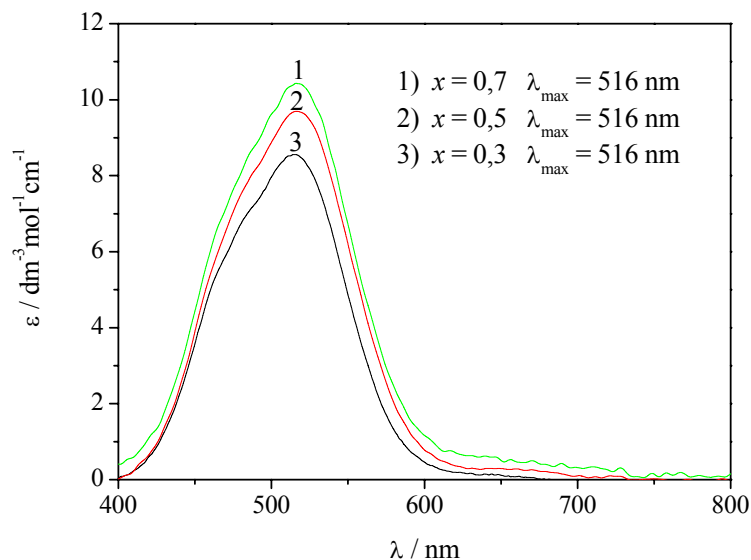
Slika 5.11. Promena apsorpcionih spektara bromidnih kompleksa kobalta(II) sa promenom sadržaja vode (z) u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C , $m(\text{Co}^{2+}) = 0,003644 \text{ mol kg}^{-1}$ i $m(\text{Br}^-) = 0,9825 \text{ mol kg}^{-1}$

Prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti hloridnih i bromidnih spektara kobalta(II) opadaju sa porastom sadržaja vode u sistemu (slike 5.10 i 5.11), kao i u slučaju kobalt(II)-nitrata (slike 5.8 i 5.9). Međutim, za razliku od spektara kobalt(II)-nitrata, u slučaju hloridnih i bromidnih kompleksa, promena sadržaja vode ne dovodi do promene u položaju apsorpcionih maksimuma.

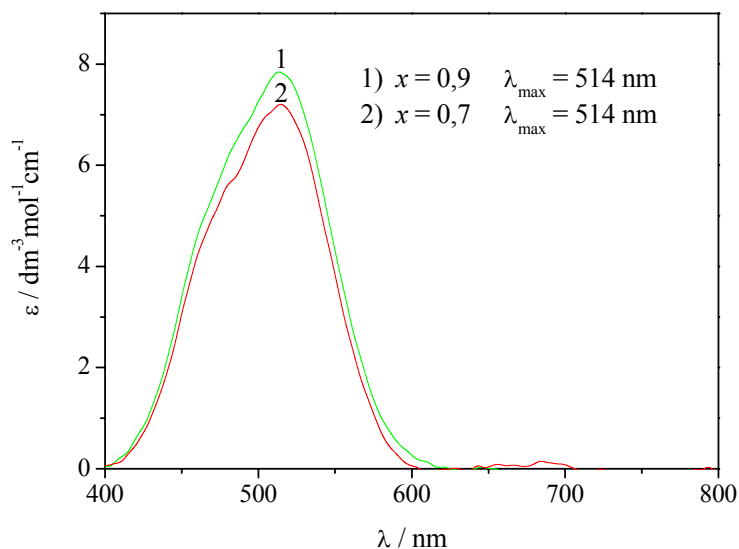
Sem toga, ispitivana je promena apsorpcionih spektara u sistemima gde je molski udeo vode bio konstantan, a variran molski odnos kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata. Dobijeni apsorpcioni spektri za sisteme u kojima je molski odnos vode po molu soli bio konstantan za nitratne komplekse kobalta(II) prikazani su na Slici 5.12 i Slici 5.13, a za halogenidne komplekse kobalta(II) na Slici 5.14 i Slici 5.15.

Kao što se sa slika vidi sa povećanjem udela kalcijum-nitrata u sistemu dolazi do porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata kako u slučaju kobalt(II)-nitrata tako i u slučaju halogenidnih kompleksa kobalta(II). Položaji apsorpcionih maksimuma se ne menjaju sa promenom molskog odnosa kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata pri konstantnom sadržaju vode. Kako je u slučaju kobalt(II)-nitrata, u sistemima sa konstantnim molskim odnosom kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata i različitim sadržajem vode, primećeno pomeranje apsorpcionih maksimuma sa promenom sadržaja vode (slike 5.8 i 5.9), možemo da

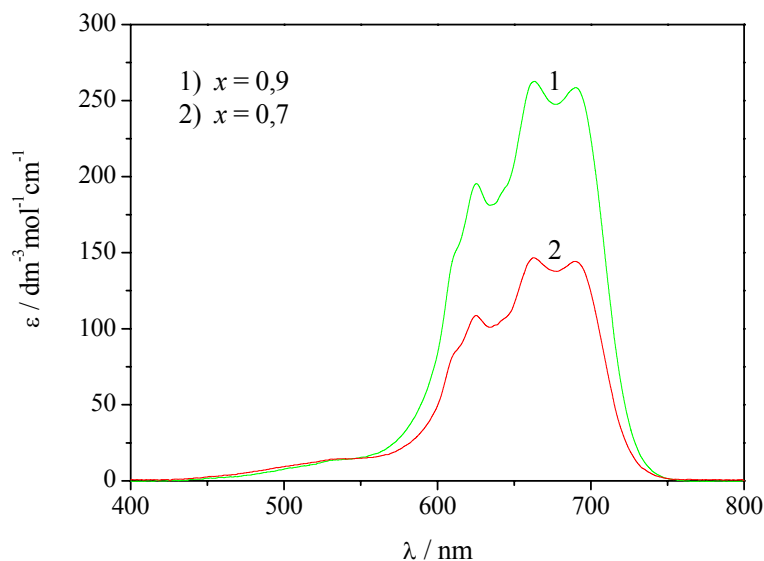
konstatujemo da na njihov položaj utiče isključivo sadržaj vode u sistemu. Ovo takođe ukazuje na to da se pored nitratnih jona koordinuju i molekuli vode [234].



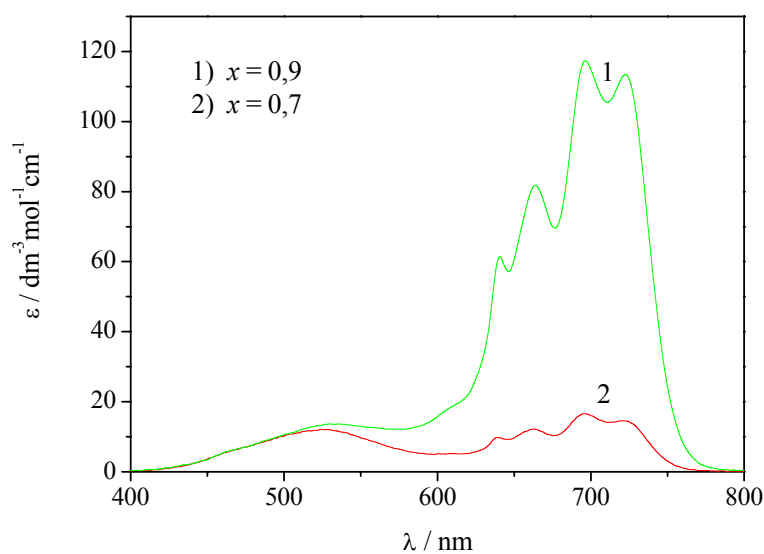
Slika 5.12. Promena apsorpcionog spektra kobalt(II)-nitrata sa promenom sastava soli u sistemima $(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa jednakim sadržajem vode (2 mola vode / mol soli), na 55°C



Slika 5.13. Promena apsorpcionog spektra kobalt(II)-nitrata sa promenom sastava soli u sistemima $(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ sa jednakim sadržajem vode (3,6 mola vode / mol soli), na 55°C



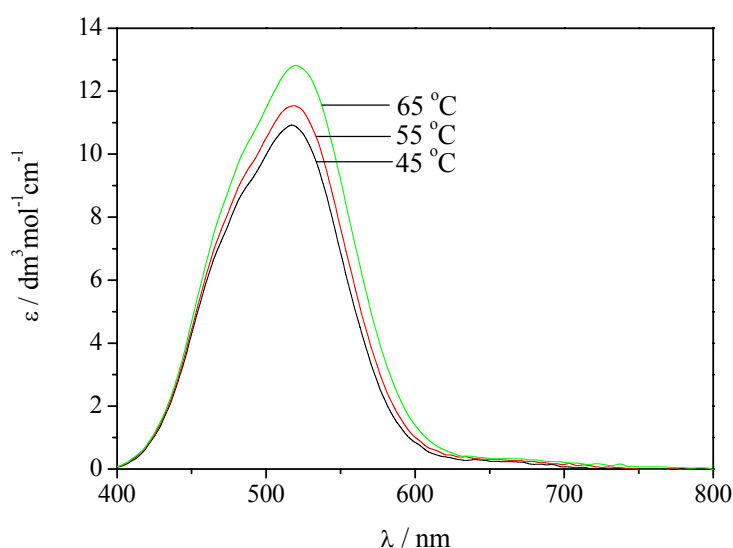
Slika 5.14. Promena apsorpcionog spektra hloridnih kompleksa kobalta(II) sa promenom sastava soli u sistemima $(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ sa jednakim sadržajem vode (3,6 mola vode / mol soli) na 55°C , $m(\text{Co}^{2+}) = 0,004878 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{Cl}^-) = 1,3277 \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 5.15. Promena apsorpcionog spektra bromidnih kompleksa kobalta(II) sa promenom sastava soli u sistemima $(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ sa jednakim sadržajem vode (3,6 mola vode / mol soli) na 55°C , $m(\text{Co}^{2+}) = 0,009115 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{Br}^-) = 0,9845 \text{ mol kg}^{-1}$

V.1.2 UTICAJ TEMPERATURE NA APSORPCIONE SPEKTRE KOMPLEKSA KOBALTA(II)

Kao što je već rečeno, apsorpcioni spektri kobalt(II)-nitrata snimani su na tri različite temperature: 45, 55 i 65 °C. Na Slici 5.16 predstavljeni su apsorpcioni spektri kobalt(II)-nitrata u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na različitim temperaturama. Slični spektri dobijaju se i u ostalim sistemima.

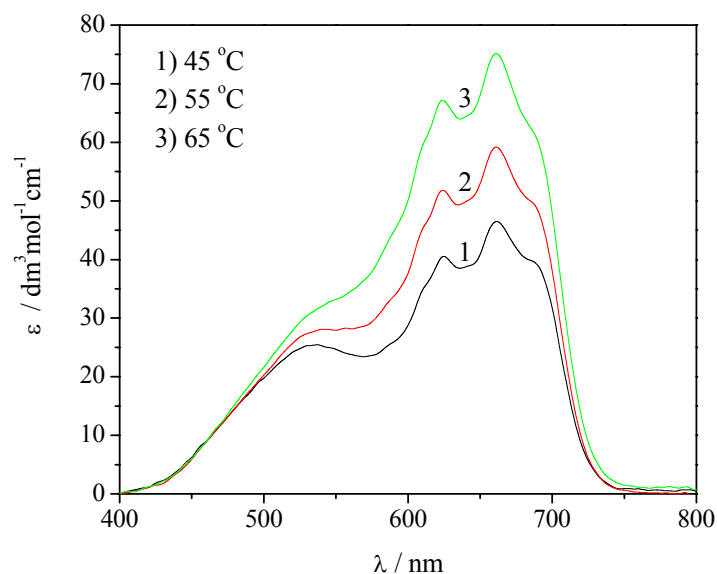


Slika 5.16. Apсорpcioni spektri kobalt(II)-nitrata u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na različitim temperaturama, $m(\text{Co}^{2+}) = 0,02989 \text{ mol kg}^{-1}$

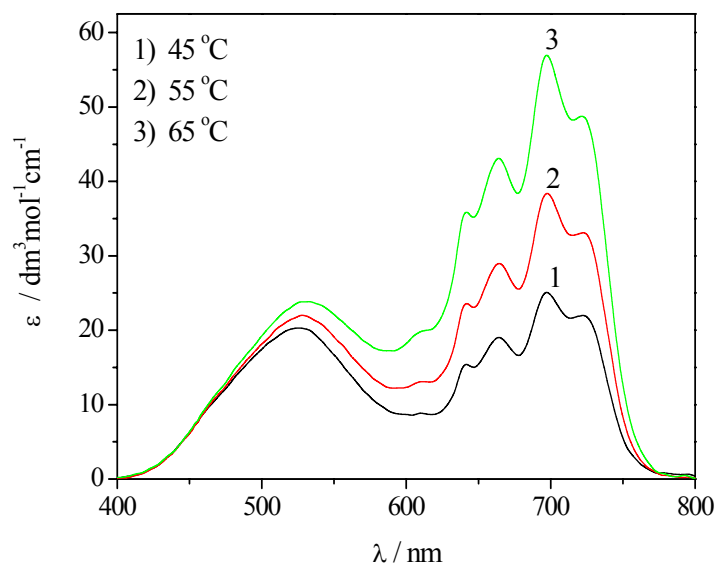
Kao što se vidi sa Slike 5.16, prosečni molarni apсорpcioni koeficijenti rastu sa temperaturom, što se i očekuje za oktaedarsku koordinaciju kobalta(II). Isti trend se javlja i u ostalim ispitivanim sistemima, što znači da promena sastava rastvarača i sadržaja vode ne utiču na porast prosečnog molarnog apсорpcionog koeficijenta kobalt(II)-nitrata sa temperaturom.

U cilju proučavanja uticaja temperature na građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) snimljeni su spektri u sistemima sa različitim odnosom koncentracija halogenida i jona kobalta(II) na 45, 55 i 65 °C.

Promene apсорpcionih spektara hloridnih kompleksa sa temperaturom u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ prikazana je na Slici 5.17, a promena spektara bromidnih kompleksa u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$ na Slici 5.18.



Slika 5.17. Promena apsorpcionih spektara hloridnih kompleksa kobalta(II) sa temperaturom u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$, $m(\text{Co}^{2+}) = 0,007918 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{Cl}^-) = 0,3201 \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 5.18. Promena apsorpcionih spektara bromidnih kompleksa kobalta(II) sa temperaturom u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$, $m(\text{Co}^{2+}) = 0,009450 \text{ mol kg}^{-1}$, $m(\text{Br}^-) = 0,5939 \text{ mol kg}^{-1}$

Sa povećanjem temperature dolazi do značajnog porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata i u slučaju hloridnih i u slučaju bromidnih kompleksa. Ovo je u suprotnosti sa uobičajenim ponašanjem tetraedarskih kompleksa. Naime, spektri kobalt(II)-

hlorida i kobalta(II)-bromida, koji su dobijeni u koncentrovanim vodenim rastvorima HCl, odnosno HBr i u kojima su tetraedarski $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -jon i $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -jon dominantne apsorbujuće čestice praktično se ne menjaju sa temperaturom (slike 5.4 i 5.5) što je uobičajeno za tetraedarske komplekse.

Isto tako, spektar kobalt(II)-hlorida u čistom $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, gde je tetraedarski $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -jon takođe dominantan kompleks, pokazuje izuzetno malu promenu apsorpcionih spektara sa promenom temperature [153].

Značajan porast prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom u našem sistemu po dodatku hloridnih ili bromidnih jona, ukazuje ili na postojanje nižih oktaedarskih kompleksnih vrsta, deformisanih oktaedarskih mešovitih kompleksa sa halogenidnim i nitratnim jonima [156] ili da je tetraedarska struktura veoma deformisana. Porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta može da bude posledica i veće stabilnosti kompleksa na višoj temperaturi.

Takođe, možemo da konstatujemo da su ove promene prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom u sistemima koji sadrže hloridne ili bromidne jone znatno veće nego u slučaju kobalt(II)-nitrata.

V.2 IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI KOMPLEKSA

U hemijskim procesima veoma je čest slučaj da jedan centralni jon gradi komplekse sa više različitih liganada. Kako je naš rastvarač smeša kalcijum-nitrata tetrahidrata i amonijum-nitrata u kojem se prate reakcije asocijacije između halogenidnih jona i jona kobalta(II) realno je za pretpostaviti da se kobaltovi joni kompleksiraju i sa nitratnim i sa halogenidnim jonima kao i sa molekulima vode. Reakcija jona metala sa dva liganda može se predstaviti jednačinom:



čija je ravnotežna konstanta definisana jednačinom:

$$\beta_{mn} = [MA_mB_n] / [M][A]^m[B]^n \quad (5.4)$$

U jednačinama 5.3 i 5.4 radi jednostavnosti izostavljeno je naelektrisanje jona.

Kako je koncentracija jona kobalta(II) u našim merenjima bila mnogo manja od koncentracije nitratnih i halogenidnih jona, i na osnovu reakcije kobalta(II) sa halogenidnim jonima u drugim sistemima, pretpostavili smo da se ne grade višejezgrični kompleksi i da je koordinacioni broj kobalta(II) 4.

Ukupna koncentracija jona metala (c_M) u sistemu je:

$$c_M = [M] \sum_{m=0}^N \beta_{mn} [A]^m [B]^n \quad m + n = N \quad (5.5)$$

gde N predstavlja maksimalni koordinacioni broj kobalta(II) sa halogenidnim jonima.

Ukupna koncentracija liganada u sistemu (c_X , $X = A, B$) je:

$$c_A = [A] + [M] \sum_{m=0}^N m \beta_{mn} [A]^m \quad (5.6)$$

$$c_B = [B] + [M] \sum_{n=0}^N n \beta_{mn} [B]^n \quad (5.7)$$

Eksperimentalne tehnike, koje se primenjuju za određivanje aktuelne (ravnotežne) koncentracije reagujućih komponenata mogu biti različite i prilagođene su ispitivanom sistemu u cilju postizanja optimalne osetljivosti i tačnosti. Najčešće eksperimentalne metode

za određivanje koncentracije reagujućih komponenata su potenciometrija i spektrofotometrija, pa je i najveći broj matematičkih metoda za izračunavanje konstanti stabilnosti kompleksa zasnovan na rezultatima tih merenja [239,240].

Zahvaljujući činjenici da apsorpcioni spektri kobalta(II) menjaju u zavisnosti od strukture, koncentracije, vrste liganda i temperature, za ispitivanje ovih kompleksa najčešće se koriste spektrofotometrijska merenja u širokom opsegu koncentracija liganda i određenoj oblasti talasnih dužina. Ova metoda je korišćena i u našim proučavanjima.

Konstante stabilnosti se izračunavaju na osnovu poznatih vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata (ε) dobijenih iz jednačine (5.1) i poznate početne koncentracije liganda, c_X i kobalta(II), c_{Co} . Potrebno je napomenuti da hloridni, bromidni i nitratni joni, kao ligandi, ne apsorbuju svetlost u ispitivanoj oblasti talasnih dužina (400 - 800 nm). Prosečni molarni apsorpcioni koeficijent ε je određen iz eksperimentalno određene vrednosti apsorpcije A i ukupne koncentracije jona kobalta(II) c_{Co} po jednačini (5.1).

Nepoznati molarni apsorpcioni koeficijent ε_{mn} za svaku apsorbujuću česticu (kompleks) povezan je sa eksperimentalno određenim molarnim apsorpcionim koeficijentom ε relacijom:

$$\varepsilon = \left(\sum_{m,n=0}^N \varepsilon_{mn} \beta_{mn} [A]^m [B]^n \right) \left(\sum_{m,n=0}^N \beta_{mn} [A]^m [B]^n \right)^{-1} \quad (5.8)$$

Maksimalni koordinacioni broj kobalta(II) pri građenju kompleksa sa hloridnim i bromidnim jonima u drugim rastvaračima je 4, što znači da je za svaku talasnu dužinu potrebno istovremeno izračunati 9 parametara ($\varepsilon_{0,1,2,3,4}$ i $\beta_{1,2,3,4}$). Standardnim numeričkim metodama analize [239,240] to se teško može postići bez velikog broja aproksimacija i to samo u slučaju izrazitih promena strukture sukcesivnih kompleksa, koje imaju za posledicu karakteristične promene spektara.

Prevazilaženje ovog problema omogućavaju razni kompjuterski programi za računanje konstanti stabilnosti iz rezultata spektrofotometrijskih merenja. Iako je napisan veliki broj programa za računanje konstanti stabilnosti, svi oni su imali isti zajednički kriterijum pouzdanosti izračunatih rezultata, a to je da zbir svih funkcija konstanti stabilnosti bude minimalan (U_{\min}), odnosno:

$$dU/d\beta_j \cong 0 \quad (5.9)$$

$$\text{gde je } U = \sum (A_{\text{rač}} - A_{\text{eksp}})^2 \quad (5.10)$$

Programi koji su zasnovani na metodi najmanjih kvadrata (LETAGROUP-SPEFO [241], STEPIT [242] i SPELMA [151]) primenjeni su za istovremeno računanje molarnih apsorpcionih koeficijenata ε_{mn} , za svaku od obrazovanih apsorbujućih kompleksnih vrsta, i njihovih konstanti stabilnosti β_{mn} . Račun se izvodi iz eksperimentalnih vrednosti apsorpcija na izabranim, karakterističnim talasnim dužinama i to za serije rastvora sa poznatom ukupnom koncentracijom jona metala i poznatom ukupnom koncentracijom liganda. Međutim, ovi programi nisu se pokazali uspešnim pri primeni na multi-ligandne sisteme, odnosno kada centralni jon obrazuje mešovite komplekse, što je ujedno i naš slučaj.

Jedan od programa za izračunavanje ravnotežnih konstanti koji omogućava izračunavanje konstanti stabilnosti višejezgričnih kompleksa i kompleksa sa mešanim ligandima, kao i konstanti protonacija jeste program STAR (*STability constants by Absorbance Readings*) [243]. Velika prednost programa STAR u odnosu na ranije modele je u tome što se, u saglasnosti sa dobijenim rezultatima, a u skladu sa nekoliko faktora kvaliteta i pouzdanosti izračunatih vrednosti, može izvršiti modifikacija hemijskog modela i rezultati dobijeni po različitim modelima uporediti među sobom. Takođe, moguće je i prekontrolisati rezultate u različitim oblastima talasnih dužina. To znači da se pogrešno postavljen hemijski model reflektuje na nekoliko faktora kvaliteta, a ne samo na standardnu devijaciju zbira kvadrata odstupanja, U_{\min} . Program omogućava i dodatnu korekciju dobijenih rezultata kroz celu oblast talasnih dužina, uzimajući kao najpouzdanije vrednosti konstanti stabilnosti u onoj oblasti u kojoj su dobijeni najbolji parametri za kriterijume kvaliteta. Ovim programom moguće je odjednom obraditi 50 spektara sa 50 talasnih dužina.

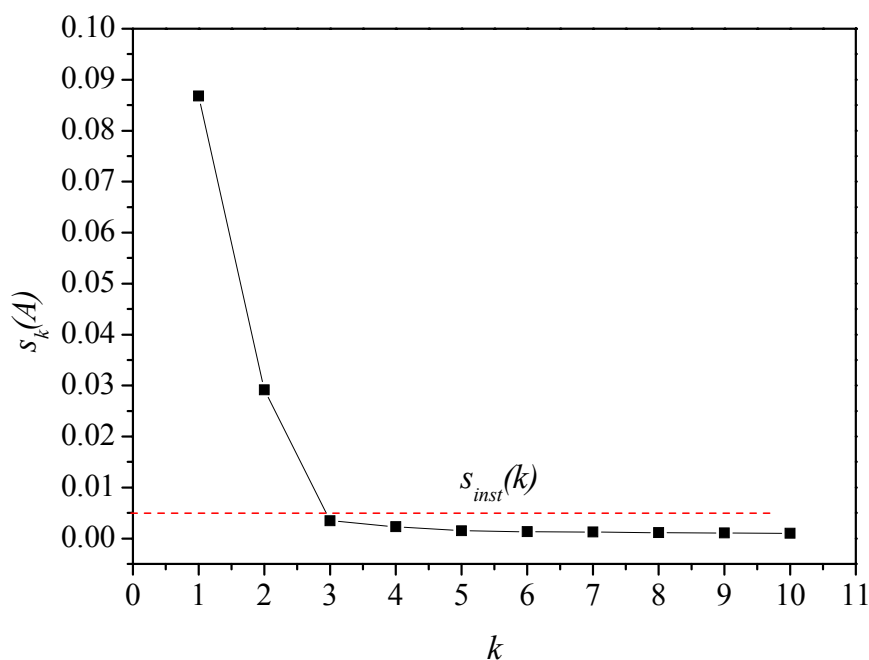
U suštini, program koristi nelinearnu regresionu analizu, i radi na principu minimiziranja sume kvadrata razlika vrednosti dobijenih eksperimentalnim putem i računskim putem na osnovu postavljenog modela. U slučaju dobro postavljenog modela, razlike tih vrednosti treba da se pokoravaju normalnoj raspodeli. Program daje nekoliko rezultata obrade razlika eksperimentalnih i izračunatih vrednosti, odnosno odstupanja, kao što su aritmetička sredina tih odstupanja (koja bi trebala za slučaj Gausove raspodele da bude jednaka nuli), standardna devijacija odstupanja (trebalo bi da bude slična greški instrumenta) kao i zbir kvadrata odstupanja, koji treba da bude što manji. Ostali parametri za procenu pouzdanosti rezultata su:

- Standardna devijacija dobijenih vrednosti konstanti.
- *Skewness*, koeficijent simetrije (za normalnu raspodelu treba da bude jednak nuli).

- *Kurtosis* ili strmina krive raspodele (za normalnu raspodelu treba da ima vrednost 3).
- *Hamiltonov R-faktor* (uglavnom je model sa najmanjom vrednosti R-faktora isparavan).
- *Chi-squared test* (χ^2) (daje kvalitet fitovanja, ima različite vrednosti u zavisnosti od zahtevanog intervala poverenja. Za interval poverenja od 0,95 i Gausovu raspodelu njegova vrednost treba da bude manja od 12,6).

Dakle, ako pri računanju konstanti ispunimo ove kriterijume pozdanoosti, možemo sa velikom sigurnošću reći da izračunate konstante odgovaraju stvarnim vrednostima.

Prvi korak koji je potrebno učiniti pri izračunavanju konstanti stabilnosti je određivanje broja nagrađenih kompleksa, tj. broja apsorbujućih čestica koje se javljaju pod datim eksperimentalnim uslovima. Ovo se postiže primenom programa STAR/FA, koji je deo programa STAR. Program STAR/FA se koristi za određivanje broja apsorbujućih čestica u izabranom opsegu talasnih dužina upotrebom faktor-analize matrice koja se sastoji od merenih vrednosti apsorbcancija. Minimalni broj apsorbujućih čestica u nekoj smeši jednak je rang matrice apsorbcancija. Rang matrice se određuje grafički kao presek funkcija $s_k(A) = f(k)$ i $s_k(A) = s_{inst}(A)$, gde je veličina $s_k(A)$ izračunata standardna devijacija apsorbcancije dobijena faktor-analizom matrice, k je rang matrice, a $s_{inst}(A)$ pokazuje grešku instrumenta (spektrofotometra). Na Slici 5.19 greška očitavanja apsorbcancije (greška instrumenta) je obeležena isprekidanom linijom i znosi 0,005. Kao minimalan broj apsorbujućih čestica (nagrađenih kompleksa) uzima se onaj broj k za koji se funkcija $s_k(A) = f(k)$ seče sa vrednošću procenjene greške instrumenta. Kao što se sa Slike 5.19 vidi, ispitivani sistem sadrži najmanje tri apsorbujuće čestice.



Slika 5.19. Određivanje broja apsorbujućih čestica primenom programa STAR/FA za hloridne komplekse kobalta(II) u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C

Kako u našem sistemu postoje, nitratni i halogenidni joni kao potencijalni ligandi, potrebno je postaviti najrelevantniji hemijski model, odnosno pretpostaviti najverovatniji sastav apsorbujućih kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{X}_n]^{2-m-n}$. Nakon velikog broja pokušaja, poređenjem parametara za procenu pouzdanosti rezultata za različite hemijske modele, zaključeno je da se formiraju sledeće kompleksne vrste: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$, gde je X = Cl odnosno Br.

Računanje konstanti stabilnosti apsorbujućih čestica svodi se na variranje formula pretpostavljenih čestica, početnih vrednosti konstanti stabilnosti i opsega talasnih dužina, u cilju dobijanja najboljih parametara kvaliteta odnosno dobijanja najverovatnijih vrednosti konstanti. Primer izračunavanja konstanti stabilnosti za hloridne komplekse u sistemu $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ prikazan je na Slici 5.20. Rezultati izračunavanja svih konstanti dati su Tabeli 5.1 i Tabeli 5.2.

Co-Cl na 65 °C	
u sistemu kalcijum-nitrat tetrahidrat - amonijum-nitrat	
species	spec. log β
1 Co(1)	NA 0.000
2 NO ₃ (1)	NA 0.000
3 Cl(1)	NA 0.000
4 Co(1)NO ₃ (4)	US 2.698
5 Co(1)Cl(2)NO ₃ (2)	US 5.405
6 Co(1)Cl(4)	US 7.700
Mean of absorbance values = 0.356782620	
Sum of squared residuals = 0.0935540	
Standard d. of residuals = 0.020391065	
Mean residual = 0.012219187	
Residual mean = -0.000387782	
Chi-squared test = 15.4385965	
Hamilton R-factor(%) = 1.7859231	
Skewness = 0.7704621	
Kurtosis = 3.8413620	
Spectral range : 424.0 to 720.0 nm	
Last constants refined were :	
log(beta)	Standard deviation
6 7.7002	0.0250
5 5.4047	0.0498
4 2.6979	0.0391

Slika 5.20. Ispis na displeju računara nakon izračunavanja konstanti stabilnosti, sistem $0,5Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0,5NH_4NO_3$ na 65 °C. NA - non absorbing species, US – unknown species

Na osnovu dobijenih vrednosti konstanti stabilnosti pojedinih apsorbujućih kompleksa, program računa vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata za svaku zadatu apsorbujuću česticu u funkciji talasnih dužina (Slika 5.21).

Molar absorbances :							
=====							
Co(1)NO3(4) (calculated)							
0.9	1.5	2.5	3.7	5.0	6.3	7.2	8.1
8.8	9.4	10.0	10.6	10.8	10.6	9.7	8.6
7.3	5.9	4.5	3.3	2.4	1.6	1.2	0.9
0.8	0.6	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2
0.2	0.2	0.2	0.3	0.4	0.2		
Co(1)Cl(2)NO3(2) (calculated)							
0.3	0.9	1.7	2.6	4.6	6.7	9.9	13.1
16.6	20.2	23.3	26.6	30.2	33.9	37.4	40.9
43.6	46.1	47.9	49.2	51.0	50.2	47.4	42.7
39.6	37.2	36.0	35.6	33.0	32.6	31.4	25.5
18.0	11.6	5.5	0.0	0.0	0.3		
Co(1)Cl(4) (calculated)							
0.4	0.0	0.1	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.2	2.3
7.0	14.2	26.7	46.4	73.1	107.9	158.2	238.5
288.9	334.0	320.4	321.9	350.8	407.1	426.1	410.7
406.6	413.3	385.6	301.8	188.5	96.2		
..... itd.							

Slika 5.21. Primer izračunatih vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih apsorbujućih kompleksa za sistem $0,5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 65°C

Tabela 5.1. Konstante stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Cl}_n]^{2-m-n}$ u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na različitim temperaturama

t / °C	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O (Ref [153])			
40	1,78±0,23	3,83±0,22	5,21±0,22
70	1,92±0,03	4,10±0,04	5,68±0,04
0,9Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,1NH ₄ NO ₃			
55	2,22±0,01	4,06±0,04	6,11±0,01
0,8Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,2NH ₄ NO ₃			
55	2,60±0,04	4,49±0,03	6,63±0,04
0,7Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,3NH ₄ NO ₃			
45	2,77±0,03	4,86±0,02	6,77±0,02
55	2,95±0,03	5,01±0,01	7,08±0,01
65	3,32±0,03	5,30±0,01	7,53±0,01

Tabela 5.1. (Nastavak)

t / °C	[Co(NO ₃) ₄] ²⁻	[Co(NO ₃) ₂ Cl ₂] ²⁻	[CoCl ₄] ²⁻
0,6Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,4NH ₄ NO ₃			
45	2,75±0,05	5,19±0,05	6,96±0,03
55	2,86±0,02	5,21±0,01	7,11±0,00
65	3,07±0,02	5,51±0,01	7,48±0,00
0,5Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,5NH ₄ NO ₃			
45	2,22±0,04	4,69±0,03	6,82±0,03
55	2,44±0,03	4,94±0,02	7,15±0,01
65	2,70±0,04	5,40±0,05	7,70±0,02
0,4Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,6NH ₄ NO ₃			
45	2,38±0,03	4,68±0,04	6,79±0,03
55	2,68±0,07	4,86±0,02	7,10±0,06
65	3,15±0,06	5,33±0,01	7,41±0,02
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,7NH ₄ NO ₃			
45	2,32±0,02	4,61±0,04	6,78±0,01
55	2,67±0,02	4,66±0,03	7,07±0,02
65	2,80±0,07	5,03±0,06	7,49±0,04
0,7Ca(NO ₃) ₂ · 2,86H ₂ O – 0,3NH ₄ NO ₃			
55	3,48±0,01	5,75±0,04	8,59±0,01
0,7Ca(NO ₃) ₂ · 5,14H ₂ O – 0,3NH ₄ NO ₃			
55	2,29±0,02	4,08±0,09	6,08±0,03
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 3,33H ₂ O – 0,7NH ₄ NO ₃			
55	3,03±0,01	5,62±0,01	8,09±0,01
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 5,33H ₂ O – 0,7NH ₄ NO ₃			
55	2,26±0,01	4,22±0,02	5,98±0,01
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 6,67 – 0,7NH ₄ NO ₃			
55	2,07±0,01	3,74±0,01	5,14±0,01

Tabela 5.2. Konstante stabilnosti kompleksa $[Co(NO_3)_mBr_n]^{2-m-n}$ u sistemima $xCa(NO_3)_2 \cdot zH_2O - (1-x)NH_4NO_3$ na različitim temperaturama

t / °C	$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	$[Co(NO_3)_2Br_2]^{2-}$	$[CoBr_4]^{2-}$
Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O (Ref [153])			
40	1,78±0,23	2,74±0,12	4,53±0,05
70	1,92±0,03	1,80±0,47	5,07±0,03
0,9Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,1NH ₄ NO ₃			
55	2,30±0,09	3,54±0,14	5,52±0,09
0,8Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,2NH ₄ NO ₃			
55	2,58±0,01	3,92±0,02	5,79±0,01
0,7Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,3NH ₄ NO ₃			
45	2,72±0,06	3,86±0,09	5,74±0,07
55	2,99±0,03	4,39±0,09	6,10±0,05
65	3,32±0,03	4,59±0,20	6,61±0,04
0,6Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,4NH ₄ NO ₃			
55	2,80±0,04	4,12±0,09	5,94±0,05
0,5Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,5NH ₄ NO ₃			
45	2,22±0,04	3,78±0,06	5,45±0,05
55	2,45±0,05	4,01±0,11	5,77±0,07
65	2,72±0,05	4,29±0,13	6,19±0,05
0,4Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,6NH ₄ NO ₃			
55	2,68±0,02	4,00±0,10	6,28±0,02
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O – 0,7NH ₄ NO ₃			
45	2,32±0,03	3,96±0,06	5,84±0,05
55	2,68±0,02	4,34±0,04	6,35±0,02
65	2,76±0,02	4,59±0,04	6,52±0,03
0,7Ca(NO ₃) ₂ · 5,14H ₂ O – 0,3NH ₄ NO ₃			
55	2,34±0,02	3,38±0,12	5,54±0,02
0,6Ca(NO ₃) ₂ · 2,67H ₂ O – 0,4NH ₄ NO ₃			
55	3,02±0,02	4,41±0,05	6,88±0,06
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 3,33H ₂ O – 0,7NH ₄ NO ₃			
55	3,05±0,02	5,00±0,07	6,83±0,05
0,3Ca(NO ₃) ₂ · 5,33H ₂ O – 0,7NH ₄ NO ₃			
55	2,27±0,01	3,45±0,07	5,16±0,02

Upoređujući vrednosti konstanti stabilnosti za hloridne i bromidne komplekse kobalta(II) u Tabeli 5.1 i Tabeli 5.2, možemo da zaključimo da su pri istom sastavu elektrolita na istoj temperaturi hloridni kompleksi stabilniji od odgovarajućih bromidnih kompleksa. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u čistom kalcijum-nitratu tetrahidratu [153] i smeši kalijum-nitrat – litijum-nitrat [151].

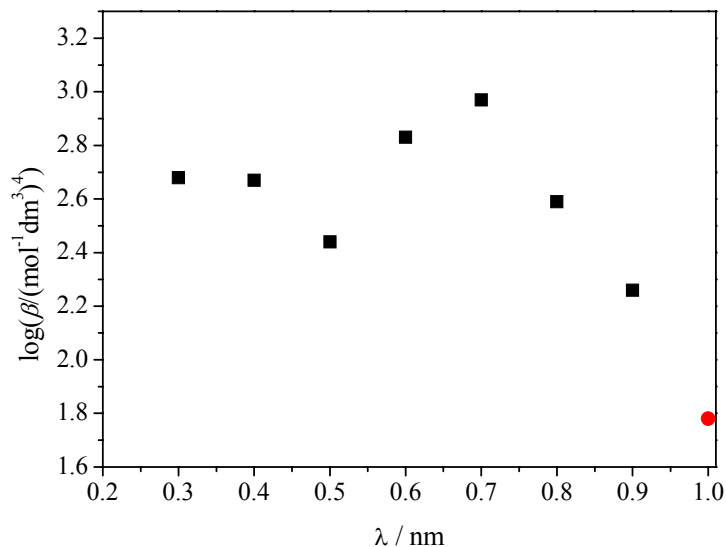
Interesantno je uporediti vrednosti konstanti za kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ koje su izračunate iz podataka merenja u hloridnim, odnosno bromidnim sistemima. Vrednosti ovih konstanti ne zavise od tipa halogenidnog liganda i zbog toga treba da budu iste ili slične. Kao što se iz tabela 5.1 i 5.2 vidi, slaganje rezultata dobijenih na osnovu nezavisnih merenja u različitim sistemima je veoma dobro. Razlike su uglavnom unutar greške određivanja konstanti, što je potvrda o dobro postavljenom hemijskom modelu i izračunatim konstantama u našim sistemima programom STAR.

V.2.1 UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA NA KONSTANTE STABILNOSTI KOMPLEKSA KOBALTA(II)

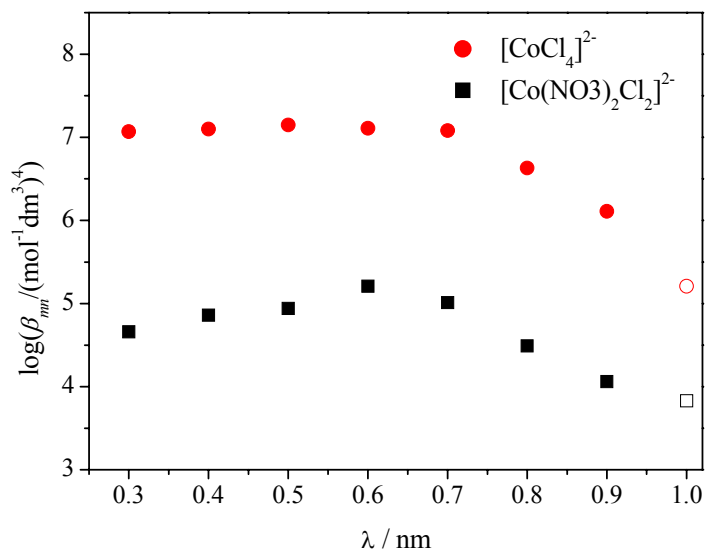
Poređenjem konstanti stabilnosti halogenidnih kompleksa kobalta(II) u čistom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sa konstantama dobijenim u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ možemo da zaključimo da se grade stabilniji kompleksi u smeši $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ (tabele 5.1 i 5.2). Ovo je u saglasnosti sa tzv. „recipročnim *Coulomb-ovim* efektom“. Naime, ako uporedimo proces nastanka kompleksnih čestica u čistom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i čistom NH_4NO_3 , posmatrajući samo izmene anjona između položaja oko jona kobalta(II) sa jedne strane i Ca^{2+} odnosno NH_4^+ -jona sa druge strane, ako je jonski radijus halogenida manji od jonskog radijusa nitratnog jona, recipročni *Coulomb-ov* efekat predviđa da je formiranje kompleksa energetski povoljnije u rastopima koji sadrže katjone sa manjim naelektrisanjem i većim jonskim radijusom. Kako NH_4^+ -jon ima veći jonski radijus ($r = 0,143$ nm) od Ca^{2+} -jona ($r = 0,099$ nm), trebalo bi očekivati veće vrednosti konstanta stabilnosti u NH_4NO_3 nego u $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Samim tim, treba očekivati veće vrednosti konstanti stabilnosti u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ nego u čistom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Rezultati u Tabeli 5.1 i Tabela 5.2 su u saglasnosti sa ovim predviđanjem.

U cilju analize uticaja sastava rastvarača $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na konstante stabilnosti, posmatrana je zavisnost konstanti stabilnosti od molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

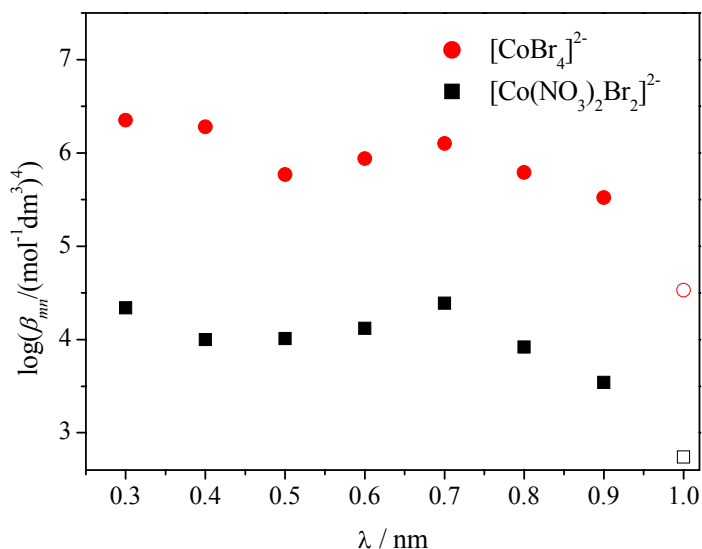
(x) u sistemu. Dobijena zavisnost odgovarajućih konstanti stabilnosti od molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ prikazana je na slikama 5.22-5.24.



Slika 5.22. Zavisnost $\log(\beta_{40} / (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)^4)$ za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ od molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (x) u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C (predstavljena je srednja vrednost konstanti stabilnosti izračunatih u hloridnim odnosno bromidnim sistemima), ● - referenca [153]



Slika 5.23. Zavisnost $\log(\beta_{mn} / (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)^4)$ za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Cl}_n]^{2-m-n}$ od molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (x) u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C , ○, □ – referenca [153]



Slika 5.24. Zavisnost $\log(\beta_{mn}/(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)^4)$ za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Br}_n]^{2-m-n}$ od molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (x) u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C , \circ, \square – referenca [153]

Kao što se vidi sa slika 5.22-5.24 u intervalu $x = 0,3 - 0,7$ kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ i $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ ponašaju se veoma slično. Sa porastom molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u sistemu vrednosti logaritama konstanti stabilnosti opadaju do $x = 0,5$, a zatim rastu do $x = 0,7$. U slučaju hloridnog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sastav rastvarača u ovom intervalu praktično ne utiče na vrednost konstanti stabilnosti. Konstante stabilnosti mešanog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ u ovom intervalu rastu sa povećanjem molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Vrednosti $\log\beta_{mn}$ svih kompleksa u intervalu od $x = 0,7-1,0$ gotovo linearno opadaju sa povećanjem molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ u sistemu $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$. Razlog ovakvom ponašanju konstanti stabilnosti je istovremeni uticaj više faktora. Jedan od njih je svakako sadržaj amonijum-nitrata u sistemu. Naime, konstante stabilnosti imaju najmanje vrednosti u čistom kalcijum-nitratu tetrahidratu [153], a dodatkom amonijum-nitrata u sistem dolazi do formiranja stabilnijih kompleksnih čestica. Ovakvo ponašanje kompleksa može se objasniti kompeticijom između katjona rastvarača i kobalta(II) za nitratne jone. Kako u mešovitom rastvaraču prisutni amonijum-jon ima manju tendenciju za koordinaciju liganda, kobalt(II)-jon ima veću mogućnost za građenje kompleksa sa nitratnim jonima. Međutim, sa promenom molskog udela amonijum-nitrata menja se i sadržaj vode u sistemu, pa u ovom slučaju treba računati sa istovremenim uticajem sastava soli i sadržaja vode u sistemu. Molekuli vode, zajedno sa nitratnim i halogenidnim jonima, takođe učestvuju u konkurentskoj reakciji kompleksiranja sa jonima kobalta(II). Zbog toga je posebno ispitan uticaj sadržaja

vode pri konstantnom sastavu soli i uticaj sastava soli pri konstantnom sadržaju vode na konstante stabilnosti opisanih kompleksa kobalta(II).

Uticaj sadržaja vode na konstante stabilnosti proučavan je pri konstantnom moljskom odnosu kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata i različitim sadržajem vode, odnosno pri konstantnom sadržaju vode, a različitim moljskim odnosom soli.

Konstante dobijenih kompleksa prikazane su u tabelama 5.1 i 5.2, ali su u cilju lakšeg upoređenja rezultata posebno prikazani i u Tabeli 5.3 u funkciji sadržaja vode, z .

Tabela 5.3. $\log(\beta_{mn}/(\text{mol}^{-1}\text{dm}^3)^4)$ za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{X}_n]^{2-m-n}$ u sistemima sa različitim sadržajem vode na 55 °C

z	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ *	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$
$0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$					
3,33	3,04±0,01	5,62±0,01	8,09±0,01	5,00±0,07	6,83±0,05
4,00	2,67±0,02	4,66±0,03	7,07±0,02	4,34±0,04	6,35±0,02
5,33	2,26±0,01	4,22±0,02	5,98±0,01	3,45±0,07	5,16±0,02
6,67	2,07±0,01	3,74±0,01	5,14±0,01	/	/
$0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$					
2,86	3,48±0,01	5,75±0,04	8,59±0,01	/	/
4,00	2,95±0,03	5,01±0,01	7,08±0,01	/	/
5,14	2,29±0,02	4,08±0,09	6,08±0,03	/	/

*Vrednosti konstanti za nitratne komplekse, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, koje su određene i u hloridnim i u bromidnim sistemima u tabeli su date kao srednja vrednost tih konstanti

U sistemima sa konstantnim moljskim odnosom kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata vrednosti konstanti stabilnosti svih kompleksa opadaju sa porastom sadržaja vode u sistemu, što je i očekivano. Naime, sa povećanjem sadržaja vode u sistemu, povećava se i verovatnoća koordinacije molekula vode u konkurentskoj reakciji sa nitratnim i halogenidnim jonima za jone kobalta(II). Ovakva promena konstanti stabilnosti javlja se i u sistemima sa izrazito većim udelom amonijum-nitrata ($0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$) i u sistemima sa izrazito većim udelom kalcijum-nitrata ($0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$). Međutim, kada bi na vrednost konstanti stabilnosti imao uticaj isključivo sadržaj vode u sistemu, onda bi smanjivanjem moljskog udela kalcijum-nitrata tetrahidrata u sistemu, vrednosti konstanti

stabilnosti konstantno rasle, jer se smanjuje i molski udeo vode, što nije slučaj (slike 5.22-5.24).

Da bi se eliminisao uticaj sadržaja vode, ispitivana je promena konstanti stabilnosti u sistemima gde je molski udeo vode bio konstantan, a variran molski odnos kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata. Konstante stabilnosti za nitratne, odnosno halogenidne komplekse kobalta(II) prikazane su u Tabeli 5.4.

Tabela 5.4. $\log(\beta_{mn}/(\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)^4)$ za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m \text{X}_n]^{2-m-n}$ u sistemima sa konstantnim sadržajem vode na 55 °C

x	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ *	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{Br}_2]^{2-}$	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$
$(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$					
0,7	2,31±0,02	4,08±0,09	6,08±0,03	3,38±0,12	5,54±0,02
0,9	2,26±0,05	4,06±0,04	6,11±0,01	3,54±0,14	5,52±0,09
$(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 2,0\text{H}_2\text{O}$					
0,3	2,07±0,01	3,74±0,01	5,14±0,01	/	/
0,5	2,44±0,03	4,94±0,02	7,15±0,01	/	/
0,7	3,48±0,01	5,75±0,04	8,59±0,01	/	/
$(x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3) \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$					
0,3	2,27±0,01	/	/	3,45±0,07	5,16±0,02
0,4	2,68±0,02	/	/	4,00±0,10	6,28±0,02
0,6	3,02±0,02	/	/	4,41±0,05	6,88±0,06

* Vrednosti konstanti za nitratne komplekse, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, koje su određene i u hloridnim i u bromidnim sistemima u tabeli su date kao srednja vrednost tih konstanti

U sistemima sa jednakim sadržajem vode i molskim udelom kalcijum-nitrata manjim od 0,7 vrednosti konstanti stabilnosti svih kompleksa rastu sa porastom udela kalcijum-nitrata u sistemu, što je u suprotnosti sa recipročnim *Coulomb-ovim* efektom. Međutim, treba istaći da je slično ponašanje zapaženo i u slučaju hloridnih i bromidnih kompleksa kadmijuma(II) u sistemu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [124-126]. Ovakav uticaj rastvarača ukazuje na to da u rastopima kao što je naš, iako elektrostatičke interakcije imaju najveći doprinos građenju kompleksa, osim recipročnog *Coulomb-ovog* efekta i drugi faktori imaju značajnu ulogu. Na primer, amonijum-jon može da učestvuje u građenju vodonične veze, što može da utiče na

vrednost konstanti stabilnosti. Sistem $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ spada u električki nesimetrične rastope soli, odnosno sadrži različit broj anjona i katjona zbog čega postoje prazna katjonska mesta u kvazi-kristalnoj strukturi ovog rastopa. Sistemi sa većim molaskim udelom amonijum-nitrata su električki „simetričniji“ od onih sa veći udelom kalcijum-nitrata. Broj praznih katjonskih mesta se menja sa nesimetričnošću, tj. sa sastavom rastopa, što takođe može da utiče na izmenu položaja anjonskih liganada u koordinacionoj sferi kobalta. Konačno, u binarnom sistemu topljenih soli kao što je $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ kvazi-kristalni koordinacioni broj može da se menja sa sastavom rastvarača, a to dovodi do promene u koordinaciji liganda. U sistemima sa molaskim udelom kalcijum-nitrata većim od 0,7 pri konstantnom sadržaju vode, promena molaskog odnosa $\text{Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ praktično nema uticaja.

Iz svega ovoga možemo da zaključimo da u sistemima sa molaskim udelom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ većim od 0,7 vrednosti konstanti zavise najvećim delom od sadržaja vode u sistemu, tako da sa smanjivanjem molaskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ odnosno sa smanjivanjem sadržaja vode dolazi do porasta njihovih vrednosti (slike 5.22-5.24). U sistemima sa molaskim udelom $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ manjim od 0,7 pored uticaja sadržaja vode i drugi uticaji dolaze do izražaja, kao što su uticaj sastava soli tj. jonskog okruženja, jonski radijusi jona rastvarača i rastvorka itd.

V.2.2 UTICAJ TEMPERATURE NA KONSTANTE STABILNOSTI KOMPLEKSA

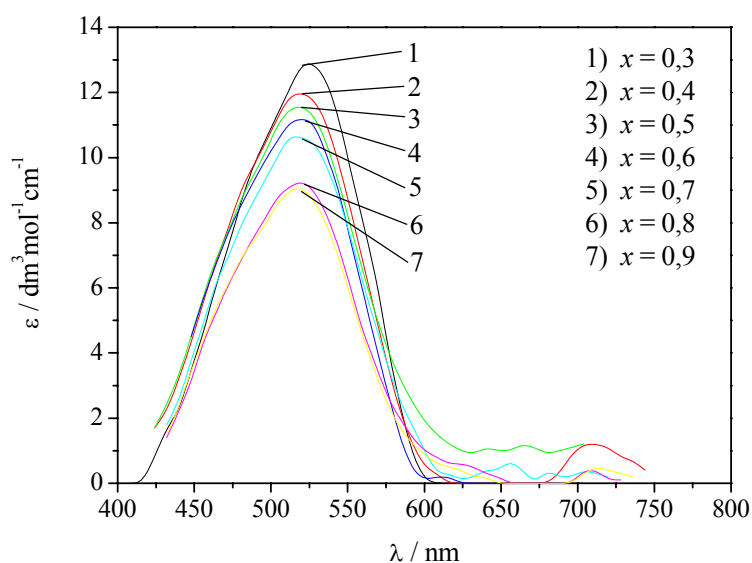
Sa porastom temperature u svim sistemima dolazi do porasta konstanti stabilnosti nitratnih kompleksa kobalta(II), što je u saglasnosti sa pretpostavkom o njihovoj oktaedarskoj odnosno dodekaedarskoj strukturi [149,152,160,229].

Konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ i mešovutih kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ u svim sistemima takođe rastu sa temperaturom, što je u skladu sa ponašanjem halogenidnih kompleksa kobalta(II) u drugim sistemima [153,156,157]. Porast stabilnosti kompleksa može da bude jedno od objašnjenja porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom (slike 13 i 14).

V.3 IZVEDENI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA

Program STAR pomoću izračunatih vrednosti konstanti stabilnosti izračunava i vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata za svaki kompleks u funkciji talasne dužine. Pomoću ovih podataka može da se grafički predstavi izvedeni spektar za svaki kompleks.

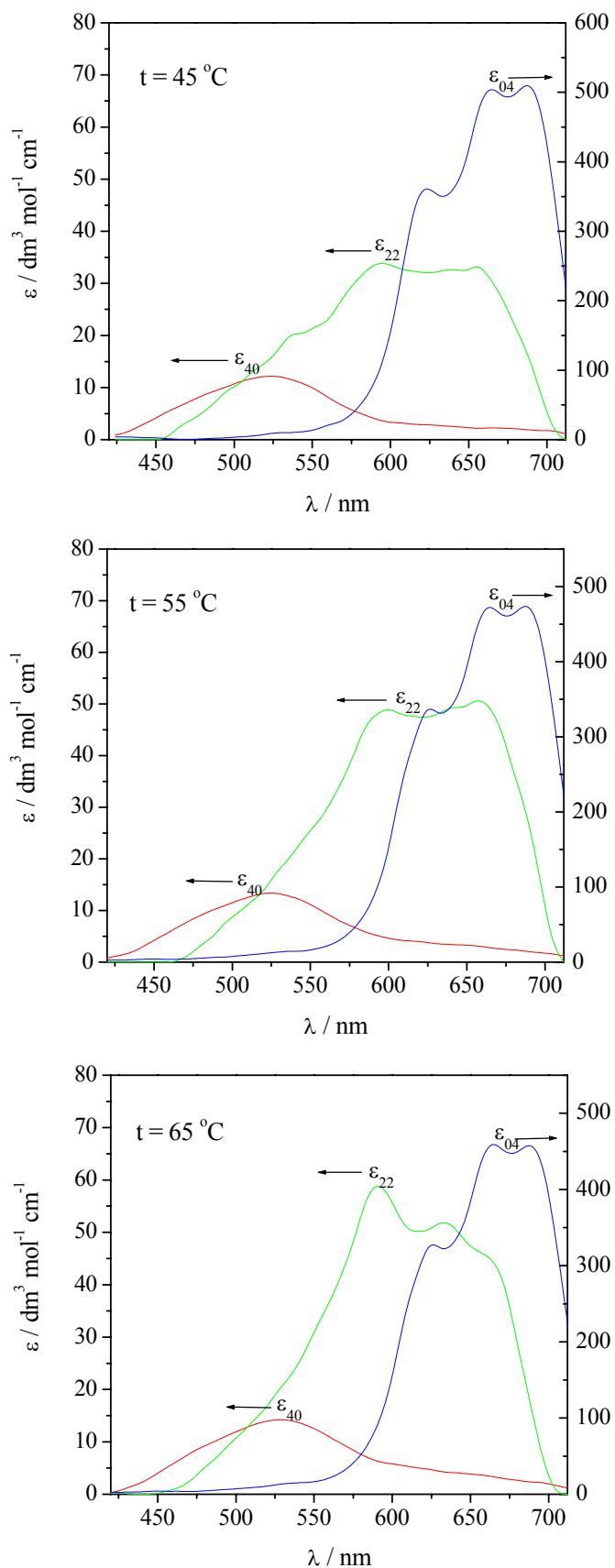
Spektri $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ -jona koji su dobijeni na osnovu izračunatih konstanti predstavljeni su na Slici 5.24.



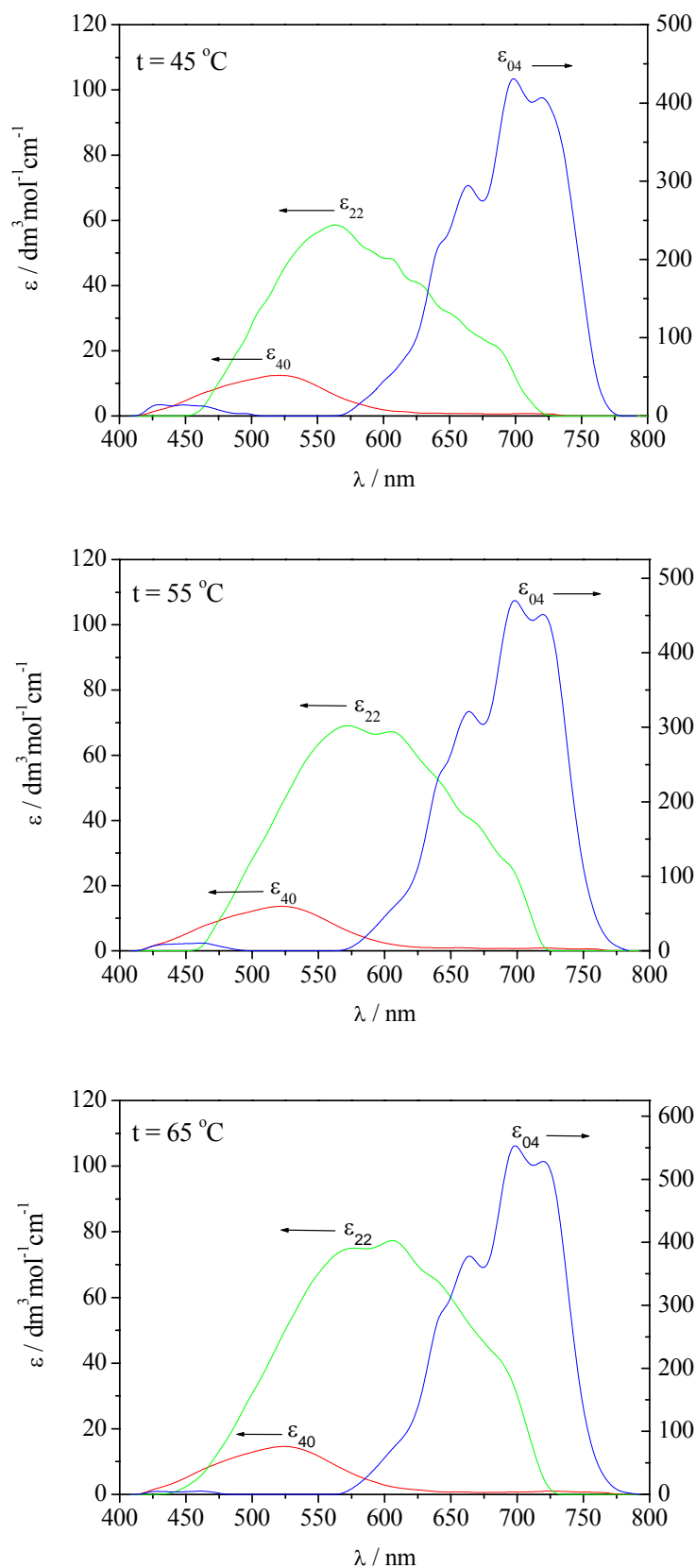
Slika 5.24. Apsorpcioni spektri kobalt(II)-nitrata u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C izračunati pomoću konstanti u tabelama 1 i 2 upotrebom programa STAR

Poredeći apsorpcione spektre kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ dobijenih računskim putem (Slika 5.24) sa eksperimentalno dobijenim spektrima kobalt(II)-nitrata (Slika 5.1) možemo da konstatujemo njihovo izuzetno dobro slaganje. U oba slučaja sa povećanjem udela amonijum-nitrata u sistemu dolazi do povećanja molarnih apsorpcionih koeficijenata, kao i do malog pomeranja apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama. Ovo je potvrda ispravnosti postavljenog hemijskog modela pri upotrebi programa STAR, ali i potvrda primenljivosti samog programa na naš sistem.

Na Slici 5.25 i Slici 5.26 prikazani su izvedeni spektri pojedinih apsorbujućih kompleksa kobalta(II) na različitim temperaturama. Spektri ovih kompleksa dobijeni su računskim putem pomoću programa STAR i izračunatih vrednosti konstanti stabilnosti.



Slika 5.25. Izvedeni spektri kompleksa kobalt(II)-hlorida u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$ na različitim temperaturama



Slika 5.26. Izvedeni spektri kompleksa kobalt(II)-brimida u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na različitim temperaturama

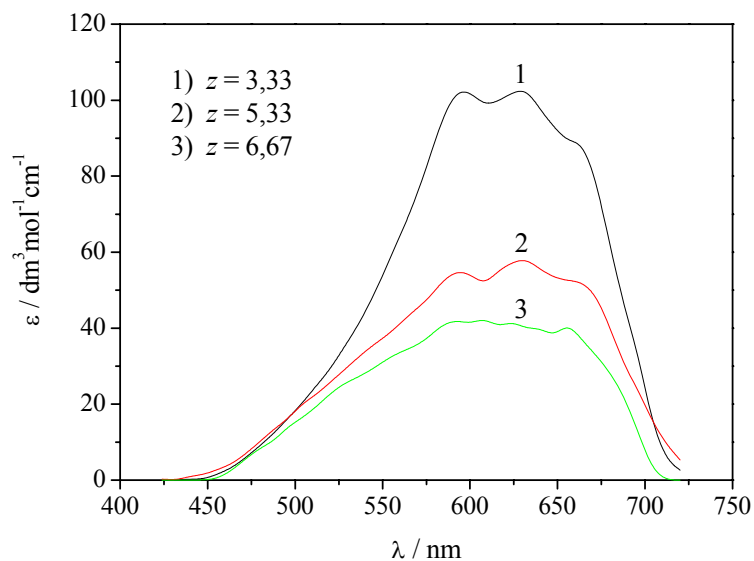
Molarni apsorpcioni koeficijenti kobalt(II)-nitrata (ϵ_{40}) rastu sa temperaturom, što se i očekuje za oktaedarsku koordinaciju, o čemu je već ranije bilo reči.

Spektri mešovityh $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ kompleksnih vrsta pokazuju porast molarnih apsorpcionih koeficijenata (ϵ_{22}) sa temperaturom. Pretpostavlja se da je razlog porasta prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom (slike 5.2 i 5.3) obrazovanje mešovityh kompleksnih vrsta, verovatno veoma deformisane oktaedarske strukture koja jako zavisi od temperature [151,156,244]. Kao ukupnu formulu za tu kompleksnu česticu Savović i saradnici [156] predložili su $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Kao što se vidi iz predložene formule, osim nitratnih i halogenidnih jona, u koordinaciji sa kobaltom(II) učestvuju i molekuli vode.

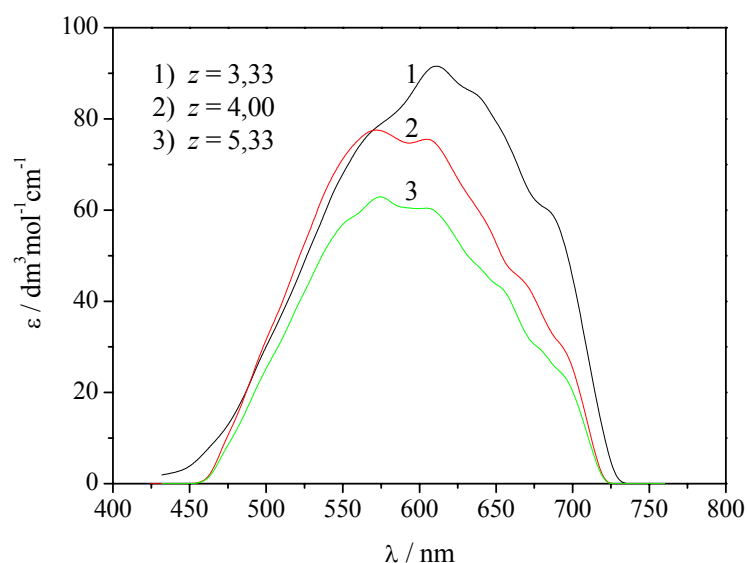
Spektar ϵ_{04} za $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -jon se veoma dobro slaže sa spektrima kobalt(II)-hlorida dobijenim u koncentrovanom HCl [244], dimetilformamidu [236] i rastopu $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ [141]. Položaji apsorpcionih maksimuma i visoke vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata ukazuju na to da je struktura kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraedarska i da kiseonik iz NO_3^- -jona nije koordinovan za Co(II).

Spektar ϵ_{04} za $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ odgovara spektru dobijenom u koncentrovanom HBr (Slika 5.5). Međutim, promena molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom je u suprotnosti sa ponašanjem tetraedarskih kompleksa, pa se pretpostavlja da je tetraedarska struktura veoma deformisana.

Proučavanje uticaja sadržaja vode interesantno je u slučaju mešovityh kompleksa, odnosno kompleksa kobalta(II) sa halogenidnim i nitratnim jonima. Kao što je rečeno, Savović i saradnici [156] predložili su formulu $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ za te komplekse, odnosno da dolazi do koordinacije molekula vode zajedno sa nitratnim i halogenidnim jonima. Promena izvedenih spektara ovih kompleksa sa sadržajem vode prikazana je na Slici 5.27 i Slici 5.28.



Slika 5.27. Apsorpcioni spektri $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C

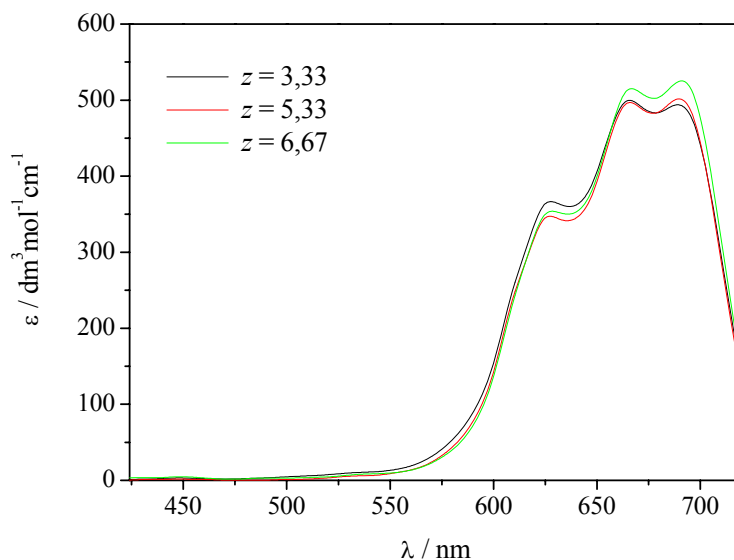


Slika 5.28. Apsorpcioni spektri $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C

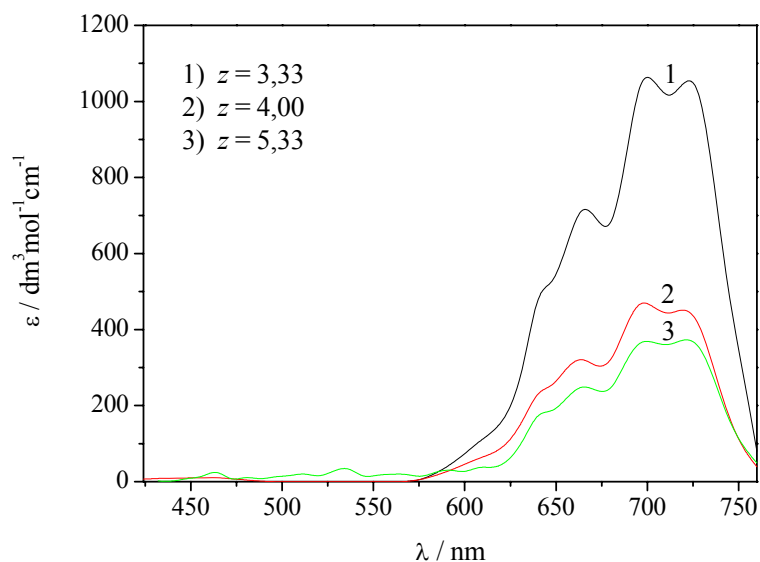
Molarni apsorpcioni koeficijenti mešovityh kompleksa kobalata(II) opadaju sa porastom sadržaja vode i u slučaju hloridnih i u slučaju bromidnih kompleksa, što je u skladu sa pretpostavljenom strukturom ovih kompleksa.

U slučaju tetraedarskih kompleksa, molarni apsorpcioni koeficijenti $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -jona takođe opadaju sa porastom sadržaja vode u sistemu (Slika 5.29), što je u saglasnosti sa promenom prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata spektara bromidnih kompleksa kobalata(II) sa sadržajem vode (Slika 5.11). Sa druge strane, sadržaj vode u sistemu gotovo i

da nema uticaja na promenu molarnih apsorpcionih koeficijenata kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ (Slika 5.28). Sa slika 5.28 i 5.29 se vidi da se položaji apsorpcionih maksimuma ne menjaju sa promenom sastava sistema, što je u saglasnosti sa ponašanjem tetraedarskih halogenidnih kompleksa kobalata(II) u drugim rastvaračima [245].



Slika 5.28. Apсорpcioni spektri $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -jona u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C



Slika 5.29. Apсорpcioni spektri $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -jona u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ na 55°C

V.4 DIJAGRAMI RASPODELA KOMPLEKSNIH ČESTICA

Koristeći vrednosti konstanti stabilnosti pojedinih kompleksa, izračunali smo dijagrame raspodele, tj. molski udeo (α) nagrađenih kompleksa upotrebom jednačine (5.11):

$$\alpha_{mn} = \frac{\beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n}{1 + \sum \beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n} \quad (5.11)$$

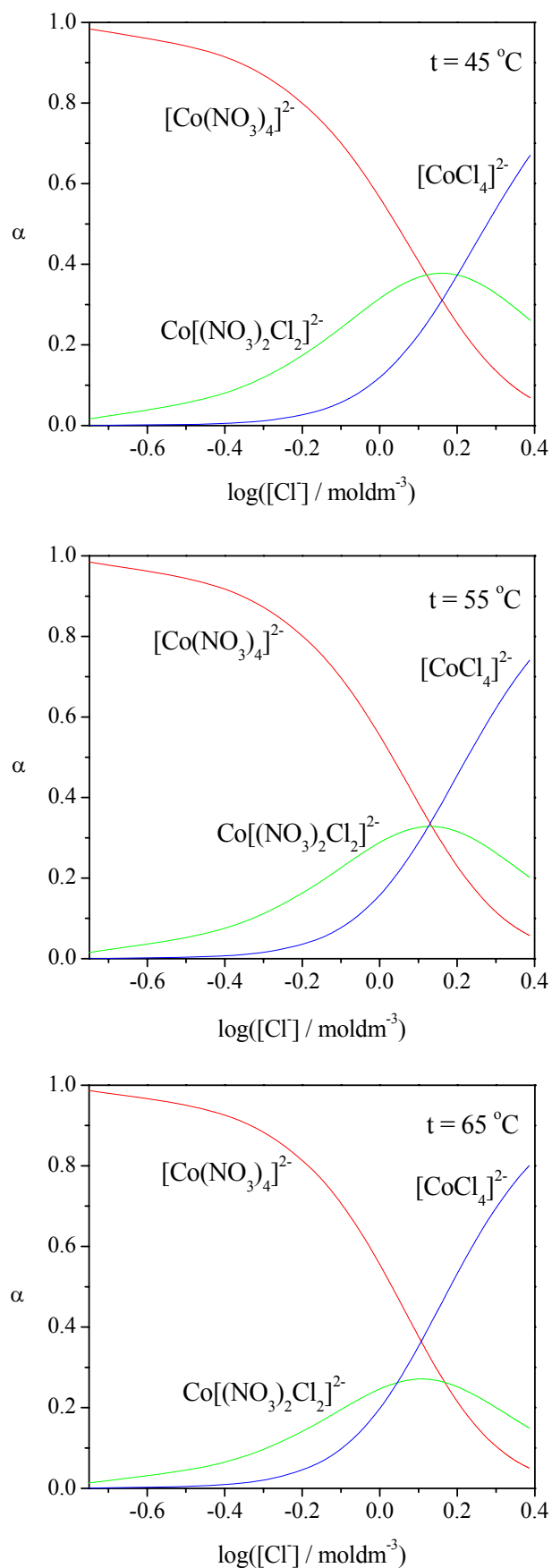
Na Slici 5.30 i Slici 5.31 predstavljena je raspodela kobalta(II) u pojedinim kompleksima u funkciji $\log([\text{X}^-]/\text{mol dm}^{-3})$ za hloridne odnosno bromidne komplekse u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$, na različitim temperaturama. Raspodela kompleksnih čestica je slična u ostalim sistemima.

Kao što se vidi sa dijagrama raspodele, u opsegu koncentracija hloridnih i bromidnih jona korišćenih pri eksperimentalnom radu, grade se istovremeno sve tri kompleksne vrste. To znači da se u prisustvu halogenidnih jona ne gradi isključivo samo jedna kompleksna vrsta, tako da nije moguće ni dobijanje spektra samo jednog kompleksa. Jedina čestica čiji se spektar može dobiti direktnim merenjem u odsustvu halogenida je $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

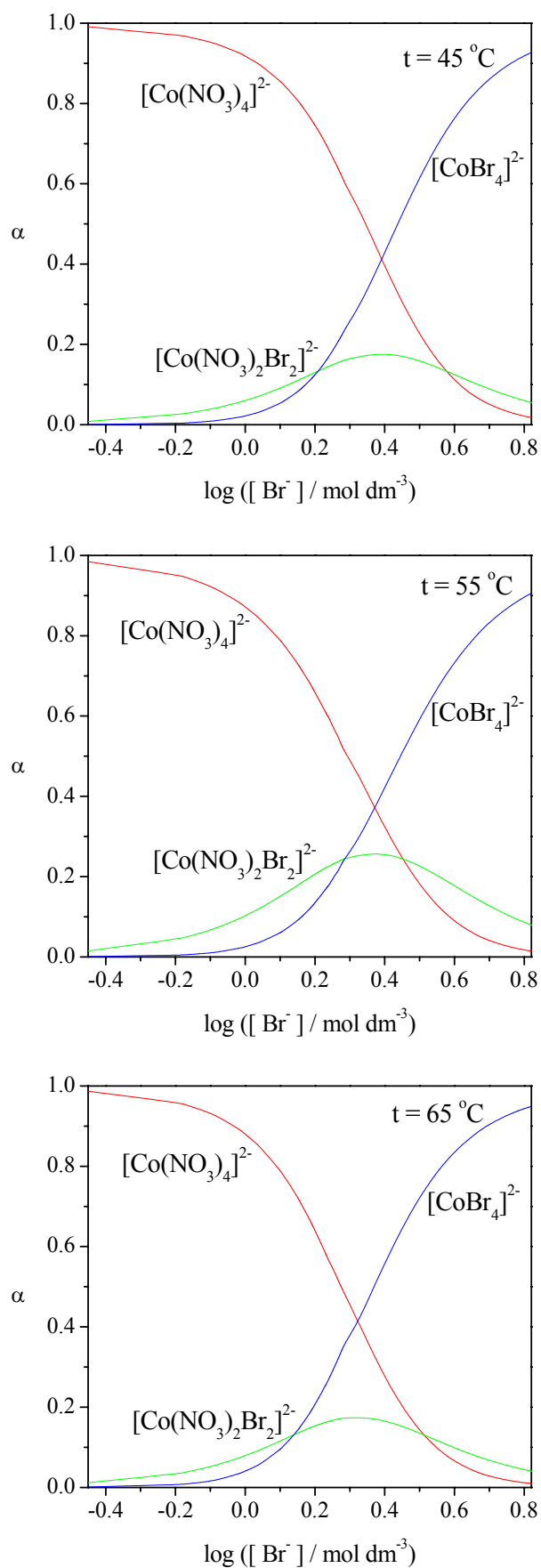
Kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ su intermedijeri između nitratnog i halogenidnog kompleksa i nastaju zamenom nitratnog jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) halogenidnim jonima. Povećavanjem koncentracije halogenida ovaj kompleks postepeno prelazi u $[\text{CoX}_4]^{2-}$, ali zbog ograničene rastvorljivosti NH_4Cl i NH_4Br ne može se postići dovoljno velika koncentracija halogenidnog liganda za kvantitativni prelaz u $[\text{CoX}_4]^{2-}$.

Uticaj temperature nema veći uticaj na raspodelu kobalta(II) u pojedinim kompleksnim vrstama.

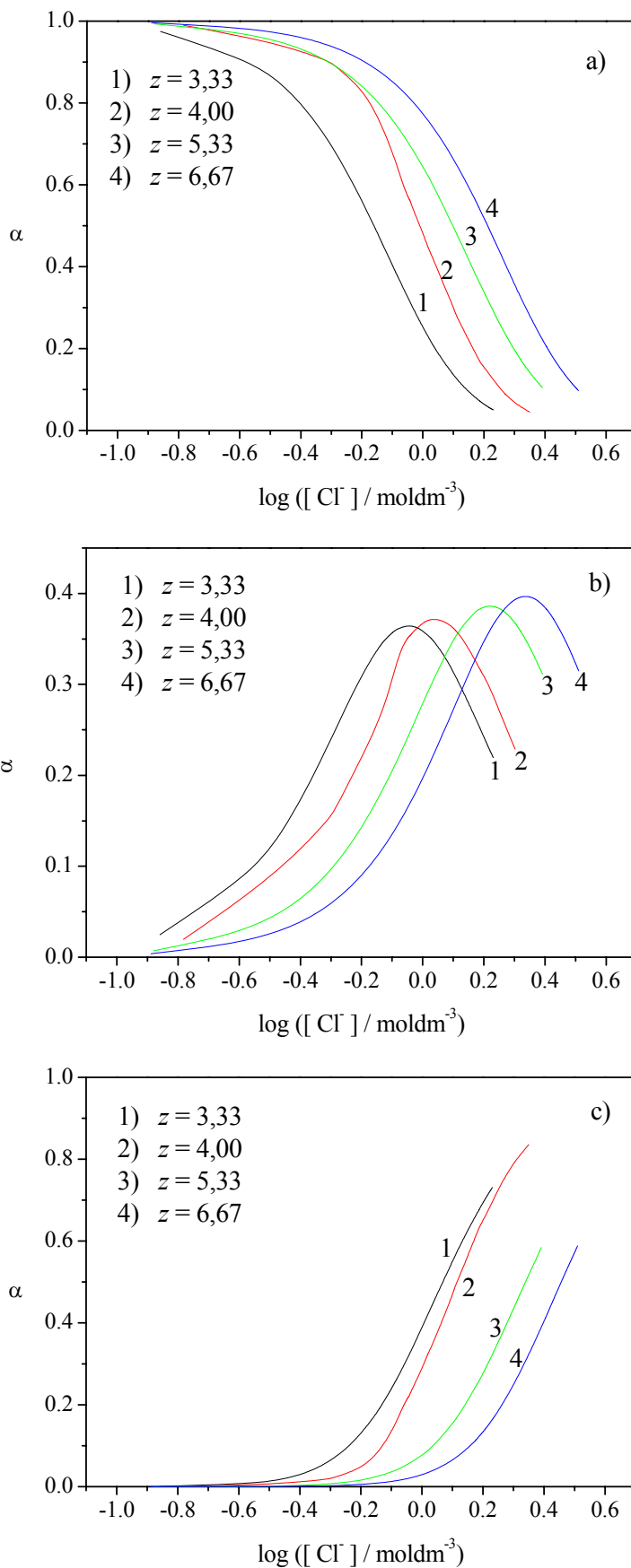
Proučavajući uticaj sadržaja vode na raspodelu kobalta(II) došli smo do zanimljivih rezultata. Uticaj sadržaja vode u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ prikazan je na slikama 5.32 i 5.33.



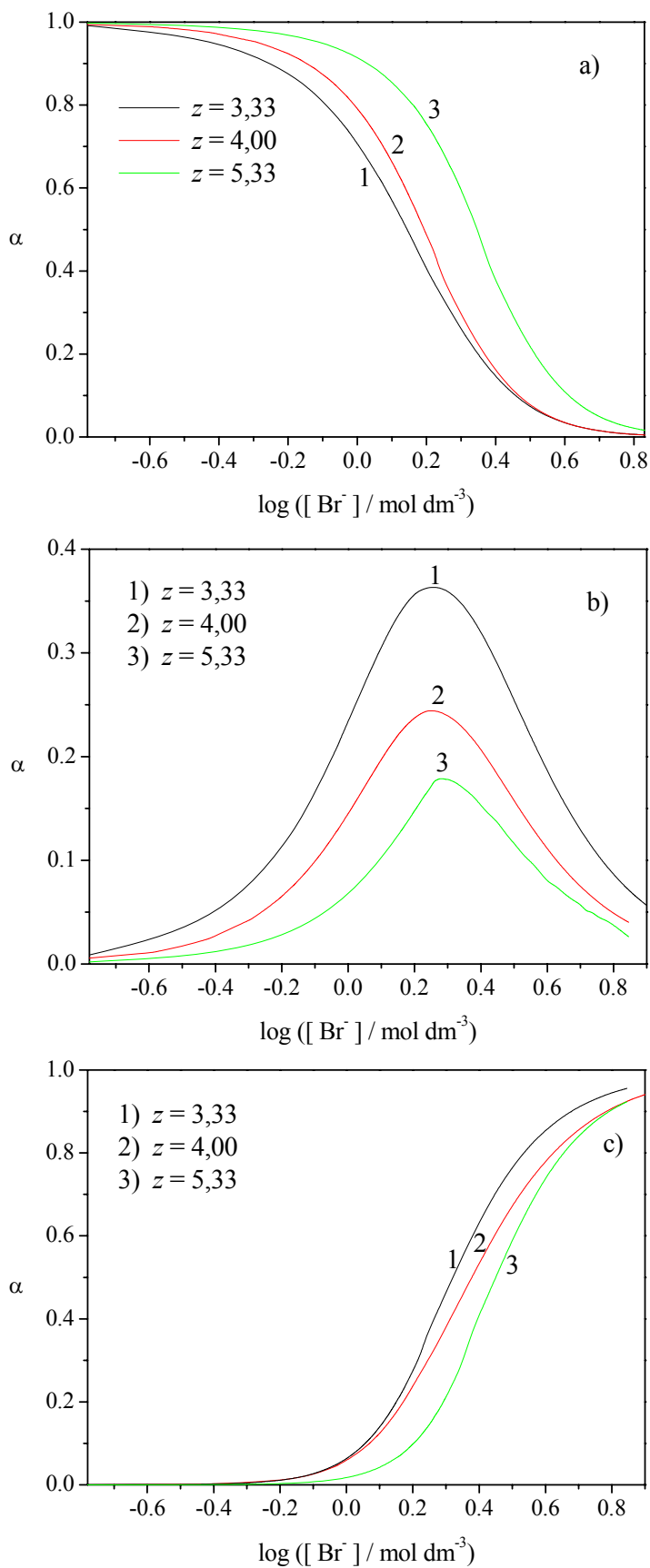
Slika 5.30. Udeo kobalta(II) u različitim kompleksima $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Cl}_n]^{2-m-n}$ u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$ na različitim temperaturama



Slika 5.31. Udeo kobalta(II) u razliĉitim kompleksima $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Br}_n]^{2-m-n}$ u sistemu $0,7\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3\text{NH}_4\text{NO}_3$ na razliĉitim temperaturama



Slika 5.32. Promena udela pojedinih kompleksa u sistemu $0,3Ca(NO_3)_2 \cdot zH_2O - 0,7NH_4NO_3$ sa sadržajem vode na $55^\circ C$: a) $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, b) $[Co(NO_3)_2Cl_2]^{2-}$, c) $[CoCl_4]^{2-}$



Slika 5.33. Promena udela pojedinih kompleksa u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ sa sadržajem vode na 55°C : a) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, b) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$, c) $[\text{CoBr}_4]^{2-}$

U sistemima sa konstantnim molskim odnosom soli kalcijum-nitrata i amonijum-nitrata i različitim sadržajem vode, a pri istoj koncentraciji halogenida, sa porastom sadržaja vode raste udeo kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, a opada udeo $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$ (izuzetak je kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ pri većim koncentracijama hlorida). Ovo je direktna posledica odnosa konstanti stabilnosti u Tabeli 5.3, odnosno promena vrednosti konstanti sa promenom sadržaja vode. Konstanta stabilnosti za mešane komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i tetrahalogene komplekse $[\text{CoX}_4]^{2-}$ brže opadaju sa porastom sadržaja vode nego konstante stabilnosti nitratnih kompleksa, čime se menja njihov relativni udeo. Na primer, u sistemu $0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - 0,7\text{NH}_4\text{NO}_3$ pri $z = 3,33$ odnos konstanti stabilnosti za $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ $\beta_{04} / \beta_{40} \approx 10^5$, a pri $z = 6,67$ $\beta_{04} / \beta_{40} \approx 10^3$. Zbog toga je molski udeo kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ veći pri $z = 3,33$, a manji pri $z = 6,67$. U slučaju nitratnih kompleksa je obrnuto.

To znači da u sistemima sa konstantnim odnosom soli rastvarača, varirajući sadržaj vode možemo da favorizujemo zastupljenost željene kompleksne vrste.

Na zastupljenost mešanog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$, utiče i sadržaj vode, ali i koncentracija hloridnih jona u sistemu. Kao što se vidi na Slici 5.32, pri nižim koncentracijama hlorida ($\log([\text{Cl}^-]/\text{mol dm}^{-3}) < -0,05$) sa porastom sadržaja vode u sistemu opada udeo tog kompleksa, dok pri višim koncentracijama hlorida ($\log([\text{Cl}^-]/\text{mol dm}^{-3}) > 0,25$) sa porastom sadržaja vode raste i udeo tog kompleksa.

Udeo mešanog bromidnog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ opada sa sadržajem vode u sistemu, pri istoj koncentraciji bromida.

V.5 TERMODINAMIČKI PARAMETARI GRAĐENJA KOMPLEKSA

Na osnovu izračunatih konstanti stabilnosti na različitim temperaturama u pojedinim sistemima, moguće je izračunati termodinamičke parametre reakcija kompleksiranja hloridnih i bromidnih jona sa kobaltom(II). Zavisnost promene standardne slobodne energije, ΔG° , od odgovarajuće konstante stabilnosti data je izrazom:

$$\Delta G_{mn}^\circ = -RT \ln \beta_{mn} \quad (5.12)$$

Sa druge strane, promena standardne slobodne energije sa promenom standardne entalpije, ΔH° , i standardne entropije, ΔS° , izračunava se po obrascu:

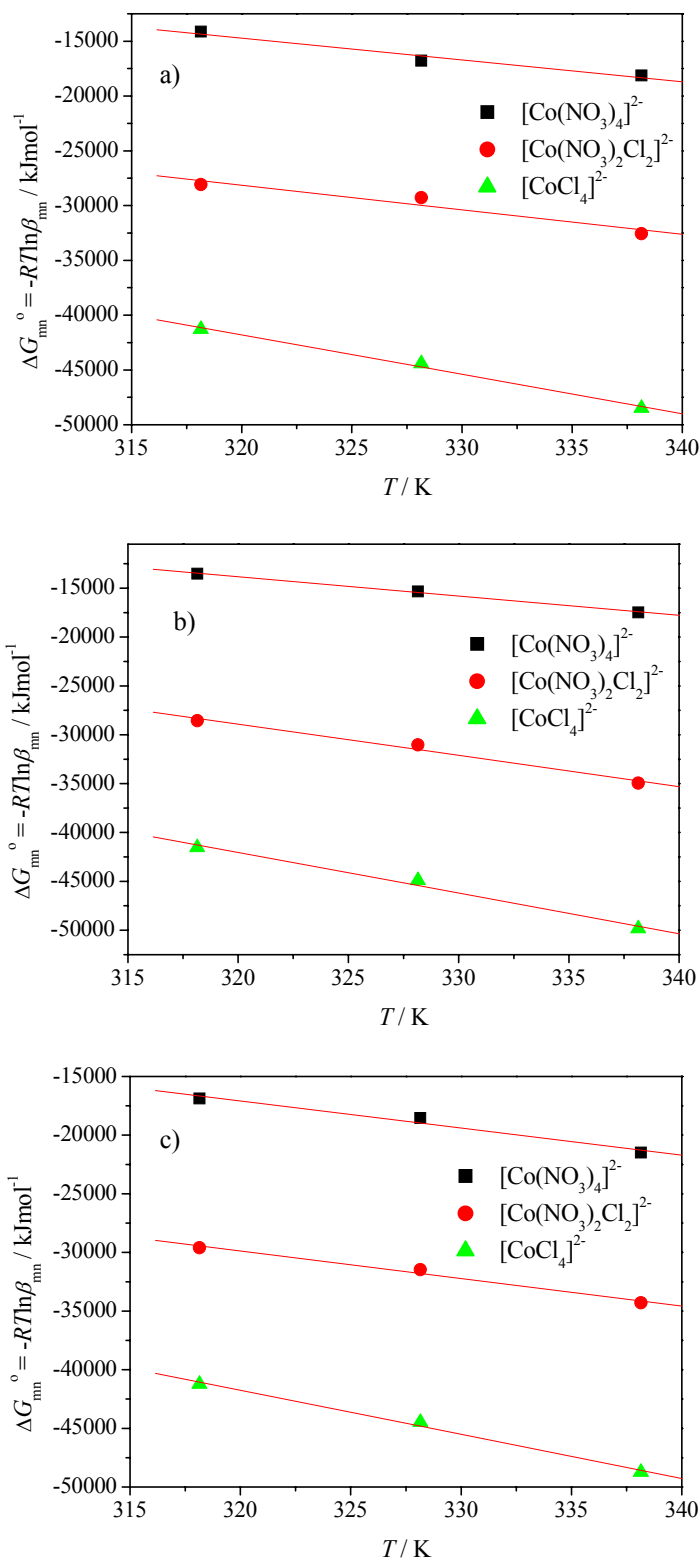
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.13)$$

Promena standardne entalpije može da se izračuna iz obrasca:

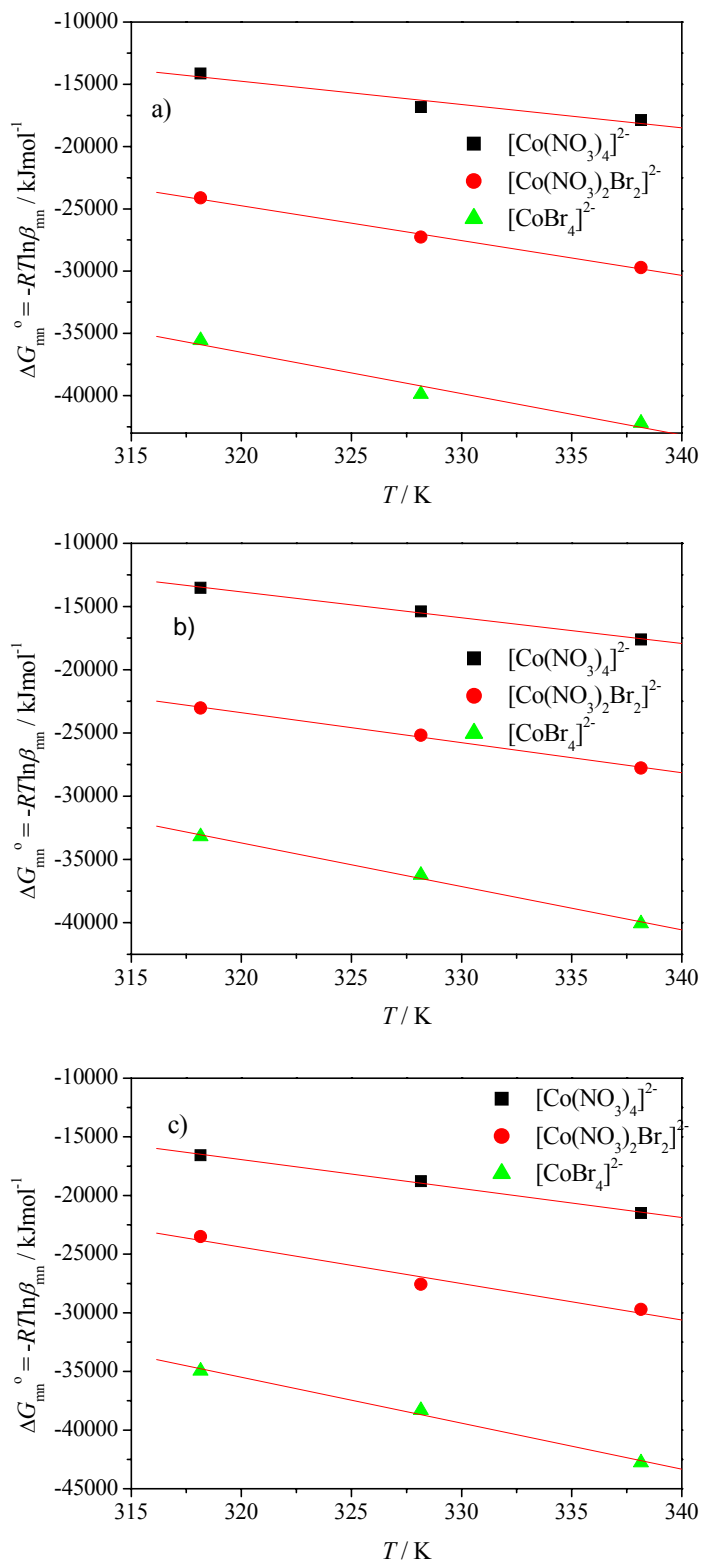
$$\Delta H^\circ = -R \left(\frac{d \ln K}{d(1/T)} \right) \quad (5.14)$$

ΔH° zavisi od temperature, ali u malim temperaturnim intervalima može se smatrati konstantnom vrednošću. Predstavljanjem zavisnosti ΔG° u funkciji temperature (slike 5.34 i 5.35), dobijaju se linearne zavisnosti, čiji odsecci na y-osi daju vrednosti ΔH° , dok se iz nagiba pravih mogu izračunati vrednosti ΔS° . Sa slika 5.34 i 5.35 može da se uoči da je ΔG° za hloridne i bromidne komplekse kobalta(II) dobra linearna funkcija temperature. Stoga su termodinamičke funkcije ΔH° i ΔS° dobijene linearnom regresijom kao nezavisne konstante od temperature u celom ispitivanom temperaturnom intervalu.

Izračunate vrednosti ovih termodinamičkih parametara u različitim sistemima date su tabelama 5.5 i 5.6.



Slika 5.34. Zavisnost $\Delta G_{mn}^{\circ} = -RT \ln \beta_{mn}$ od temperature za nitratne i hloridne komplekse u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$: a) $x = 0,3$, b) $x = 0,5$, c) $x = 0,7$



Slika 5.35. Zavisnost $\Delta G_{mn}^{\circ} = -RT \ln \beta_{mn}$ od temperature za nitratne i bromidne komplekse u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$: a) $x = 0,3$, b) $x = 0,5$, c) $x = 0,7$

Tabela 5.5. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ u temperaturnom intervalu 45 – 65 °C

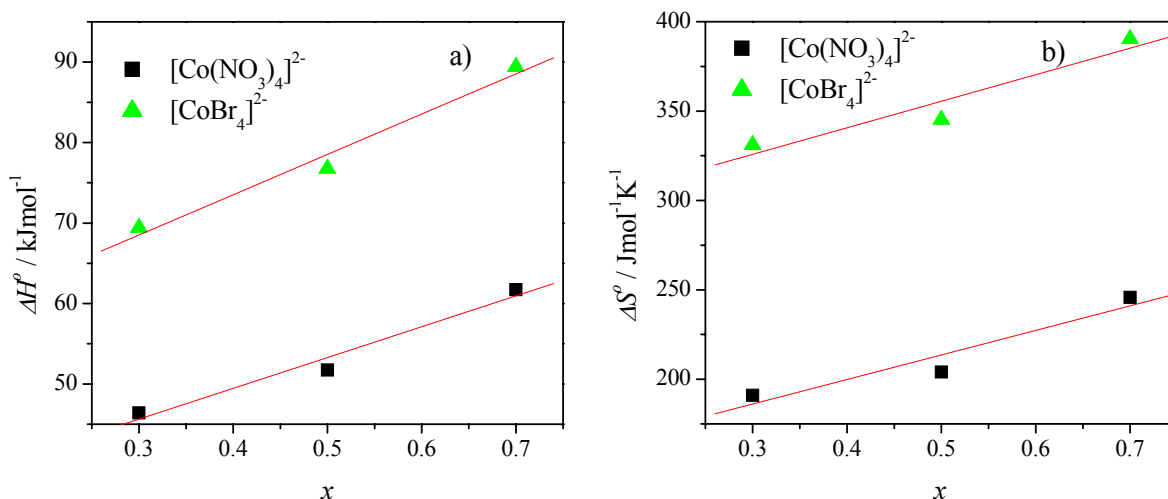
Kompleks	$\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0,7 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0,3 NH_4NO_3		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	54,3±11,3	223,2±34,6
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	44,9±8,8	233,9±26,9
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	74,1±7,6	362,0±23,0
0,6 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0,4 NH_4NO_3		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	32,6±7,1	154,9±21,6
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	30,8±15,6	195,3±47,5
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	52,4±14,1	297,3±43,0
0,5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0,5 NH_4NO_3		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	49,5±3,2	198,0±9,9
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	72,6±14,0	317,3±44,2
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	90,5±14,9	414,1±45,2
0,4 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0,6 NH_4NO_3		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	80,6±11,1	298,1±33,8
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	67,5±17,8	300,7±54,1
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	94,0±1,1	331,0±3,3
0,3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0,7 NH_4NO_3		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	49,8±12,2	201,7±37,3
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	42,5±19,9	221,0±60,6
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	73,1±9,1	359,2±27,7

Tabela 5.6. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja bromidnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ u temperaturnom intervalu 45 – 65 °C

Kompleks	$\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
0,7 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,3 \text{NH}_4\text{NO}_3$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	61,7±4,7	245,8±14,2
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	75,5±18,3	312,1±55,8
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	89,4±10,5	390,3±32,0
0,5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,5 \text{NH}_4\text{NO}_3$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	51,7±3,1	204,9±9,4
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	52,4±3,9	236,8±11,8
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	76,8±6,8	345,2±20,9
0,3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 0,7 \text{NH}_4\text{NO}_3$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	46,4±15,8	191,2±48,3
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	65,3±6,6	281,4±20,0
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	69,4±18,4	331,6±56,0

Pozitivne vrednosti standardnih promena entalpije u tabelama 5.5 i 5.6 ukazuju na to da je formiranje svih kompleksa endotermni proces.

Kao što se vidi na Slici 5.36, promena standardne entropije pri građenju kompleksa $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ je linearna funkcija molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. U slučaju hloridnih kompleksa promena ΔH° sa sastavom soli je nepravilna, ali je uglavnom unutar eksperimentalne greške. Međutim, vrednosti ΔH° za komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ dobijenih iz hloridnih i bromidnih sistema slažu se međusobno unutar eksperimentalnih grešaka, što se i moglo očekivati na osnovu jednakosti odgovarajućih konstanti stabilnosti.



Slika 5.36. Zavisnost ΔH° (a) i ΔS° (b) od molskog udela $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Uticaj sastava rastvarača na promenu entalpije za komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ je nepoznat. U slučaju građenja kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ verovatno treba uzeti u obzir veličinu i polarizabilnost malog hloridnog jona.

Promena iz oktaedarske u tetraedarsku koordinaciju kompleksa kobalta(II) sa halogenidnim jonima favorizovana je povećanjem koncentracije halogenidnih jona, odnosno povećanjem temperature, kao što je konstatovano u Poglavlju V.1. Ovo je potvrđeno i termodinamičkim proračunima reakcija građenja ovih kompleksa. Iz tabela 5.5 i 5.6 vidi se da su vrednosti standardne promene entalpije i entropije za reakcije građenja kompleksa $[\text{CoX}_4]^{2-}$ u svim sistemima veće od vrednosti za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, odnosno da građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u našem sistemu ide na račun povećanja entropije. Ovo možemo da objasnimo jačim elektrostatičkim privlačenjem između halogenidnih jona i jona kobalta(II) u odnosu na nitratne jone.

VI IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavano je građenje kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u vodenim rastopima tipa $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ pri različitom sastavu soli ($x = 0,3 - 0,9$), različitom sadržaju vode ($z = 2,67 - 6,67$) i na različitim temperaturama (45, 55 i 65 °C).

Istraživanja su imala za cilj proučavanje reakcije građenja kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u vodenim rastopima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$, uticaja temperature, sastava elektrolita i sadržaja vode na proces kompleksiranja, kao i određivanje termodinamičkih parametara koji karakterišu reakcije asocijacije u ovim sistemima. Ovakvi rastopi soli su posebno interesantni zbog svoje niske tačke topljenja i visoke latentne toplote topljenja pa se mogu koristiti kao fazno-promenljivi materijali za skladištenje toplotne energije.

Rezultati istraživanja mogu se sumirati na sledeći način.

1. Reakcije kompleksiranja kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima proučavane su spektrofotometrijskom metodom. Snimljeni su apsorpcioni spektri sistema $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Co}^{2+} - \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) u vidljivoj oblasti spektra (400 – 800 nm) pri promenljivoj koncentraciji kobalta(II) i halogenida (23 sistema na tri temperature, ukupno oko 1200 spektara). Analizom spektara izvedeni su zaključci o geometriji nagrađenih kompleksa. Na osnovu položaja apsorpcionog maksimuma ($\lambda_{\text{maks}} = 512 - 520 \text{ nm}$) i vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta ($\epsilon = 7,7 - 10,9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na 55 °C) zaključeno je da se u odsustvu halogenida grade čestice sa oktaedarskom koordinacijom kobalta(II). Dodatak halogenida izaziva pomeranje apsorpcionog maksimuma ka manjim energijama ($\lambda_{\text{maks}} = 662 \text{ nm}$ za hloridne, $\lambda_{\text{maks}} = 698 \text{ nm}$ za bromidne sisteme) i veliki porast prosečnog apsorpcionog koeficijenta, što upućuje na građenje kompleksa tetraedarske simetrije. Analiziran je uticaj temperature, sastava elektrolita i sadržaja vode u istemu na oblik apsorpcionih spektara tj. na promenu spektralnih karakteristika sistema. Zapaženo je da u prisustvu halogenida sistem pokazuje termohromni efekat, tj. znatan porast apsorpcije sa porastom temperature.

2. Analizom rezultata spektrofotometrijskih merenja pomoću pogodnog kompjuterskog programa zaključeno je da se grade kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$. Određene su konstante stabilnosti ovih kompleksa u sistemima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} -$

$(1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ (ukupno 38 sistema) na temperaturama 45, 55 i 65 °C. Konstatovano je da su pri istom sastavu elektrolita, na istoj temperaturi hloridni kompleksi stabilniji od odgovarajućih bromidnih kompleksa. Analiziran je uticaj sastava elektrolita, sadržaja vode i temperature na vrednosti konstanti stabilnosti. Konstante stabilnosti svih kompleksa u svim sistemima rastu sa temperaturom, a opadaju sa porastom sadržaja vode u sistemu. Uticaj sastava elektrolita na vrednost konstanti stabilnosti je složen.

3. Pomoću izračunatih konstanti stabilnosti i eksperimentalno dobijenih apsorpcionih spektara izvedeni su spektri za svaki kompleks. Na osnovu ovih spektara zaključeno je da kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ ima oktaedarsku, kompleks $[\text{CoX}_4]^{2-}$ tetraedarsku strukturu, a mešani kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ najverovatnije deformisanu oktaedarsku strukturu.

4. Na osnovu konstanti stabilnosti dobijenih na različitim temperaturama izračunati su termodinamički parametri za reakcije građenja kompleksa. Proces građenja svih kompleksa u ispitivanom sistemu je endoterman proces, a građenje halogenidnih kompleksa ide na račun povećanja entropije.

5. Komponente sistema, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i NH_4NO_3 , kao i njihove smeše okarakterisane su kalorimetrijskim (DSC) i konduktometrijskim merenjima.

VII ABSTRACT

In this thesis absorption spectra of cobalt(II) chloride and bromide in calcium nitrate – ammonium nitrate – water system of the composition $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ ($x = 0.30 - 0.90$ and $z = 2.67 - 6.67$) have been investigated in the wavelength range 400-800 nm at three different temperatures: 45, 55 and 65 °C.

Temperature, composition of the melt and water content influence on complex formation reactions between cobalt(II) and halide ions in aqueous $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ melts have been studied. Thermodynamic parameters for cobalt(II) – halide association process in different solvents also were determined.

Investigated systems are interesting because of their high values of latent heat of fusion and low melting points. Due to these reasons, some melts are proposed for heat energy storage materials, usually known as phase change materials (PCM).

The results can be summarized as following:

1. Complex equilibria between cobalt(II) and chloride and bromide ions and complex formation were investigated using spectrophotometric method. An absorption spectra were recorded in visible spectral region (400 – 800 nm) with different cobalt and halide concentrations in the $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{Co}^{2+} - \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) systems. 23 systems were examined at three temperatures (totaly 1200 different spectra). Analyzing obtained absorption spectra, geometry of cobalt(II) complexes was discussed. The position of the maximum ($\lambda_{\text{maks}} = 512 - 520$ nm) and the value of the overall molar absorption coefficient ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ between 7.7 and 10.9 at 55 °C) indicate octahedral co-ordination of cobalt(II) if halide ions are not presented in the systems. Addition of halide ions to cobalt nitrate solution caused a pronounced shift of the absorption maximum toward lower energies and a significant increase of absorption intensity ($\lambda_{\text{maks}} = 662$ nm for chloride and $\lambda_{\text{maks}} = 698$ nm for bromide systems), indicating a change in co-ordination of cobalt(II) from octahedral to tetrahedral geometry.

It was obvious that addition of halide in the melts caused change of the spectral bands shape, and increasing of absorption maxima. That was ascribed to thermochromic behaviour of cobalt(II) complex species in the systems.

2. From an analysis of the spectra it was concluded that the following complexes were formed: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ and $[\text{CoX}_4]^{2-}$. The overall stability constants of these

complexes and the corresponding resolved species spectra in $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ (38 systems) were calculated at 45, 55 and 65 °C.

Comparing the stability of cobalt(II) chloride and cobalt(II) bromide complexes, it was concluded that chloride complexes are more stable than corresponding bromide complexes. Also, values of stability constants in all systems increase with increasing temperature. Opposite behaviour i.e. decreasing values of the constants, is obtained with increasing water content in the melts under investigations.

3. Using the stability constants, resolved species spectra for each complex were calculated. It was concluded that $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ complex has octahedral geometry, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ is tetrahedral, and complex with two ligands $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ has severely distorted octahedral geometry.

4. Thermodynamic parameters were calculated using the temperature dependence of stability constants we determined. Complex formation in all systems is endothermic process followed with higher entropy values.

5. Pure components as well as their mixtures, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and NH_4NO_3 , were characterized by calorimetric (DSC) and conductometric measurements.

VIII LITERATURA

- [1] H.S. Frank, P.T. Thompson, u „*The Structure of Electrolytic Solutions*” (W.J. Hammer, ed.), John Wiley, New York 1959.
- [2] C.A. Kraus, *J. Chem. Educ.* **35**, 324 (1958).
- [3] R. Yang, L. Cui, Y. Zheng, *Mat. Sci. Eng.* **438-440**, 1133 (2006).
- [4] S. Zhao, Q. Li, L. Wang, Y. Zhang, *Mater. Lett.* **60**, 425 (2006).
- [5] Y. Saito, H. Takao, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4085 (2007).
- [6] Z. Li, S. Zhang, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3407 (2007).
- [7] Z. Zhou, B. Cheng, Y. Li, X. Dong, *Mater. Chem. Phys.* **104**, 225 (2007).
- [8] Z. Li, S. Zhang, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3201 (2007).
- [9] D.D. Jayaseelan, S. Zhang, S. Hashimoto, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4745 (2007).
- [10] C.Y. Xu, L. Zhen, L. Yang, K. He, W.Z. Shao, L.C. Qin, *Ceram. Int.* **34(2)**, 435 (2008).
- [11] X. Li, G. Yuan, A. Brown, A. Westwood, R. Brydson, B. Rand, *Carbon* **44**, 1699 (2006).
- [12] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, *Mat. Sci. Eng. B* **130**, 277 (2006).
- [13] Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, *Ceram. Int* **33**, 693 (2007).
- [14] Y.Z. Zheng, M.L. Zhang, *Mater. Lett.* **61**, 3967 (2007).
- [15] T. Uda, T.H. Okabe, Y. Waseda, Y. Awakura, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **7**, 490 (2006).
- [16] S.M. Jeong, H.Y. Yoo, J.M. Hur, C.S. Seo, *J. Alloys Comp.* **452(1)**, 27 (2008).
- [17] I. Park, T. Abiko, T.H. Okabe, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 410 (2005).
- [18] L. Jun, L. Bing, *Rare Metals* **26**, 74 (2007).
- [19] H. Ebe, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Electrochim. Acta* **53**, 100 (2007).
- [20] K. Nitta, S. Inazawa, K. Okada, H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta* **53**, 20 (2007).
- [21] V.V. Grinevitch, S.A. Kuznetsov, A.A. Arakcheeva, T.V. Olyunina, A. Schönleber, M. Gaune-Escard, *Electrochim. Acta* **51**, 6563 (2006).
- [22] J. Híveš, M. Benová, K. Bouzek, V.K. Sharma, *Electrochem. Commun.* **8**, 1737 (2006).
- [23] Z. Chen, M.L. Zhang, W. Han, Z.Y. Hou, Y.D. Yan, *J. Alloys Comp.* **464(1-2)**, 174 (2008).
- [24] D. Yamada, T. Murai, K. Moritani, T. Sasaki, I. Takagi, H. Moriyama, K. Kinoshita, H. Yamana, *J. Alloys Comp.* **444-445**, 557 (2007).
- [25] J. Serp, P. Lefebvre, R. Malmbeck, J. Rebizant, P. Vallet, J.P. Glatz, *J. Nucl. Mater.* **340**, 266 (2005).
- [26] J. Uhlíř, *J. Nucl. Mater.* **360**, 6 (2007).
- [27] C.L. Brun, *J. Nucl. Mater.* **360**, 5 (2007).
- [28] D. Muñoz-Rojas, J.B. Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M.R. Palacín, J.M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* **9**, 708 (2007).
- [29] R.A. Guidotti, P. Masset, *J. Power Sources* **161**, 1443 (2006).
- [30] P. Masset, R.A. Guidotti, *J. Power Sources* **164**, 397 (2007).
- [31] P. Masset, *J. Power Sources* **160**, 688 (2006).

- [32] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta* **49**, 4583 (2004).
- [33] G.E. Blomgren, *J. Power Sources* **119-121**, 326 (2003).
- [34] K.S. Tan, M.V. Reddy, I.G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *J. Power Sources* **147**, 241 (2005).
- [35] Z. Wang, Y. Hu, L. Chen, *J. Power Sources* **146**, 51 (2005).
- [36] R.M. Nikolić, J. Tripković, D.H. Kerridge, *Thermochim. Acta* **146**, 353 (1989).
- [37] R.M. Nikolić, G. Ristić, M. Todorović, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **28**, 59 (1992).
- [38] M. Marinković, R.M. Nikolić, J. Savović, S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **51**, 401 (1998).
- [39] X.Z. Lan, Z.C. Tan, Q. Shi, C.G. Yang, *Thermochim. Acta* **463**, 18 (2007).
- [40] S. Canbazoglu, A. Şahinaslan, A. Ekmemyapar, Ý.G. Aksoy, F. Akarsu, *Energ. Buildings* **37**, 235 (2005).
- [41] H. Hasuike, Y. Yoshizawa, A. Suzuki, Y. Tamaura, *Sol. Energy* **80**, 1255 (2006).
- [42] R.M. Nikolić, J. Savović, I.J. Zsigrai, S.B. Gadžurić, *Molten Salt Forum* **5-6**, 621 (1998).
- [43] R. Suzuki, K. Tatemoto, H. Kitagawa, *J. Alloys Comp.* **385**, 173 (2004).
- [44] M. Au, *Mat. Sci. Eng.* **454-455**, 564 (2007).
- [45] S. Fukada, A. Morisaki, *J. Nucl. Mater.* **358**, 235 (2006).
- [46] H. Matsuura, H. Numata, R. Fujita, H. Akatsuka, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 439 (2005).
- [47] E.R. Van Arstdalen, *J. Phys. Chem.* **60**, 172 (1956).
- [48] F.R. Duke, M.L. Iverson, *J. Phys. Chem.* **62**, 417 (1958).
- [49] R.A. Osteryoung, J.D. Van Norman, J.H. Christie, „*A Study of Complex Ions in Fused Salt Systems*“, AECU-4499 (1959).
- [50] J.H. Christie, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1841 (1962).
- [51] F.R. Duke, H.M. Garfinkel, *J. Phys. Chem. Soc.* **65**, 1627 (1961).
- [52] H.M. Garfinkel, F.R. Duke, *J. Phys. Chem. Soc.* **65**, 1629 (1961).
- [53] J. Braunstein, M. Blander, R.M. Lindgren, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1529 (1962).
- [54] M. Blander, *J. Phys. Chem.* **63**, 1262 (1959).
- [55] M. Blander, *J. Chem. Phys.* **34**, 432 (1961).
- [56] D.L. Manning, R.C. Bansal, J. Braunstein, M. Blander, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2028 (1962).
- [57] D.L. Manning, J. Braunstein, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **66**, 2069 (1962).
- [58] A. Alvarez-Funes, J. Braunstein, M. Blander, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1538 (1962).
- [59] D.L. Manning, M. Blander, J. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2**, 345 (1963).
- [60] J. Braunstein, R.E. Hagman, *J. Phys. Chem.* **67**, 2881 (1963).
- [61] C. Thomas, J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **68**, 947 (1964).
- [62] J. Braunstein, J.D. Brill, *J. Phys. Chem.* **70**, 1261 (1966).
- [63] J. Braunstein, R.M. Lindgren, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1534 (1962).
- [64] J. Braunstein, A.S. Minano, *Inorg. Chem.* **3**, 218 (1964).
- [65] J. Braunstein, A.S. Minano, *Inorg. Chem.* **5**, 942 (1966).
- [66] H. Braunstein, J. Braunstein, D.J. Inman, *J. Phys. Chem.* **70**, 2726 (1966).
- [67] J. Braunstein, A. Alvarez-Funes, H. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **70**, 2734 (1966).
- [68] T.P. Flaherty, J. Braunstein, *Inorg. Chem. Acta.* **1**, 335 (1967).

- [69] D.G. Hill, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **65**, 1866 (1961).
- [70] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **63**, 221 (1975).
- [71] R.K. Gupta, H.C. Gaur, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **78**, 7 (1982).
- [72] H.C. Gaur, N.P. Bansal, *Trans Faraday Soc.* **76**, 1368 (1971).
- [73] I.J. Gal, D. Stojić, R.M. Nikolić, *Inorg. Chem.* **18**, 1378 (1979).
- [74] N.B. Singh, *Prog. Cryst. Growth Ch.* 183 (2002).
- [75] S.H. White, D. Inman, B. Jones, *Trans Faraday Soc.* **64**, 2841 (1968).
- [76] T. Kitamura, M. Ichise, T. Kojima, *Denki Kagaku.* **3**, 119 (1975).
- [77] T. Kitamura, M. Ichise, T. Kojima, *Denki Kagaku.* **12**, 703 (1975).
- [78] W.J. Watt, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **64**, 729 (1960).
- [79] D.L. Manning, M. Blander, *Inorg. Chem.* **1**, 594 (1962).
- [80] A. Alvarez-Funes, D.G. Hill, *J. Phys. Chem.* **67**, 1573 (1963).
- [81] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **34**, 319 (1972).
- [82] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **36**, 47 (1972).
- [83] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **36**, 319 (1972).
- [84] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **42**, 373 (1973).
- [85] C.E. Vallet, J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **77**, 2672 (1973).
- [86] B. Holmberg, G. Thomé, *Inorg. Chem.* **19**, 980 (1980).
- [87] B. Holmberg, G. Thomé, *Inorg. Chem.* **19**, 2247 (1980).
- [88] B. Holmberg, G. Thomé, *Inorg. Chem.* **19**, 2899 (1980).
- [89] B. Holmberg, G. Thomé, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 101 (1981).
- [90] B. Holmberg, G. Thomé, *Acta Chem. Scan.* **34**, 421 (1980).
- [91] B. Holmberg, *Acta Chem. Scan.* **30**, 641 (1976).
- [92] B. Holmberg, *Acta Chem. Scan.* **30**, 797 (1976).
- [93] I.J. Gal, J. Mendez, J.W. Irvine, *Inorg. Chem.* **7**, 985 (1968).
- [94] J. Mendez, I.J. Gal, J.W. Irvine, *Inorg. Chem.* **7**, 1329 (1968).
- [95] I.J. Gal, G. Đurić, L. Melovski, *J. Chem. Soc. Dalton* 2066 (1973).
- [96] M. Zangen, Y. Marcus, *Israel J. Chem.* **2**, 49 (1964).
- [97] M. Zangen, *Israel J. Chem.* **2**, 91 (1964).
- [98] M. Zangen, Y. Marcus, *Israel J. Chem.* **2**, 155 (1964).
- [99] M. Zangen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 867 (1969).
- [100] M. Zangen, *Inorg. Chem.* **7**, 133 (1968).
- [101] M. Zangen, *Inorg. Chem.* **7**, 138 (1968).
- [102] M. Zangen, *Inorg. Chem.* **7**, 1202 (1968).
- [103] D. Inman, J.O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2308 (1961).
- [104] M. Liquornik, J.W. Irvine, *Inorg. Chem.* **9**, 1330 (1970).
- [105] H. Hayashi, M. Akabori, T. Ogawa, K. Minato, *Z. Naturforsch.* **59a**, 1 (2004).
- [106] M. Matsumiya, S. Matsumoto, *Z. Naturforsch.* **59a**, 711 (2004).
- [107] J.C.M. Hess, J. Braunstein, H. Braunstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 811 (1964).
- [108] I.J. Gal, *Inorg. Chem.* **7**, 1611 (1968).
- [109] J. Braunstein, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 19 (1968).
- [110] J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **71**, 3402 (1967).
- [111] P.C. Lammers, J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **71**, 2626 (1967).
- [112] M. Peleg, *J. Phys. Chem.* **75**, 2060 (1971).

- [113] M. Peleg, *J. Phys. Chem.* **75**, 3711 (1971).
- [114] R.M. Nikolić, I.J. Gal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 162 (1972).
- [115] R.M. Nikolić, I.J. Gal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 985 (1974).
- [116] I.J. Zsigrai, M.R. Mićović, I.J. Gal, *Croat. Chem. Acta* **54**, 321 (1970).
- [117] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **225**, 111 (1987).
- [118] G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.* **51**, 425 (1974).
- [119] J. Braunstein, H. Braunstein, *Chem. Comm.* 565 (1971).
- [120] H. Braunstein, J. Braunstein, P.T. Hardesty, *J. Phys. Chem.* **77**, 1907 (1973).
- [121] J. Braunstein, H. Braunstein, *Inorg. Chem.* **8**, 1528 (1969).
- [122] H. Braunstein, J. Braunstein, A.S. Minano, R.E. Hagman, *Inorg. Chem.* **12**, 1407 (1973).
- [123] I.J. Gal, R.M. Nikolić, G. Heraković, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 104 (1976).
- [124] I.J. Zsigrai, R.M. Nikolić, I.J. Gal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 879 (1976).
- [125] I.J. Zsigrai, I.J. Gal, R.M. Nikolić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 549 (1978).
- [126] I.J. Zsigrai, J.N. Pilipović, I.J. Gal, *Bull. Soc. Chim.* **46**, 579 (1981).
- [127] R.M. Nikolić, D. Stojić, *Electrochim. Acta* **25**, 165 (1980).
- [128] R.M. Nikolić, O. Nešković, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1417 (1982).
- [129] I.J. Zsigrai, K.M. Szécsényi, *J. Serb. Chem. Soc.* **53**, 149 (1988).
- [130] I.J. Zsigrai, K.M. Szécsényi, *J. Serb. Chem. Soc.* **55**, 291 (1990).
- [131] I.J. Zsigrai, S.B. Gadžurić, *J. Serb. Chem. Soc.* **62**, 581 (1997).
- [132] I.J. Zsigrai, Z. Novakov, *J. Serb. Chem. Soc.* **55**, 829 (1994).
- [133] I.J. Zsigrai, Z. Novakov, *Sci. Int. (Lahore)* **3**, 203 (1991).
- [134] S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, R.M. Nikolić, *J. Mol. Liq.* **83**, 75, (1999).
- [135] S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, R.M. Nikolić, *Z. Naturforsch.* **56a**, 832 (2001).
- [136] I.J. Zsigrai, K.M. Szécsényi, *Bull. Soc. Chim.* **48**, 731 (1983).
- [137] I.J. Zsigrai, L.J. Bjelica, K.M. Szécsényi, *Bull. Soc. Chim.* **49**, 633 (1984).
- [138] S.J. Ballhausen, A.D. Leih, *J. Mol. Spectr.* **2**, 342 (1958).
- [139] D.M. Gruen, R.L. McBeth, *Pure Appl. Chem.* **6**, 23 (1963).
- [140] H.A. Øye, D.M. Gruen, *Inorg. Chem.* **3**, 836 (1964).
- [141] H.A. Øye, D.M. Gruen, *Inorg. Chem.* **4**, 1173 (1965).
- [142] C.A. Angell, D.M. Gruen, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **29**, 2243 (1967).
- [143] D.H. Kerridge, I.A. Sturton, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 13 (1974).
- [144] D.H. Kerridge, N. Carthey, *Thermochim. Acta* **55**, 327 (1982).
- [145] P.J. Tumidajski, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **99**, 9992 (1995).
- [146] I.V. Tananaev, B.F. Dzhurinskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **134**, 1374 (1960).
- [147] I.V. Tananaev, B.F. Dzhurinskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **135**, 94 (1960).
- [148] F.A. Cotton, J.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2941 (1964).
- [149] J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 544 (1968).
- [150] P. Pacák, I. Sláma, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **36**, 2988 (1971).
- [151] S. Hemmingsson, B. Holmberg, *Inorg. Chem.* **19**, 2242 (1980).
- [152] D.H. Kerridge, R.M. Nikolić, D. Stojić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 1663 (1986).
- [153] S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, R.M. Nikolić, L. Nagy, *Z. Naturforsch.* **59a**, 602 (2004).
- [154] M. Vraneš, S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, *J. Mol. Liq.* **135**, 135 (2007).

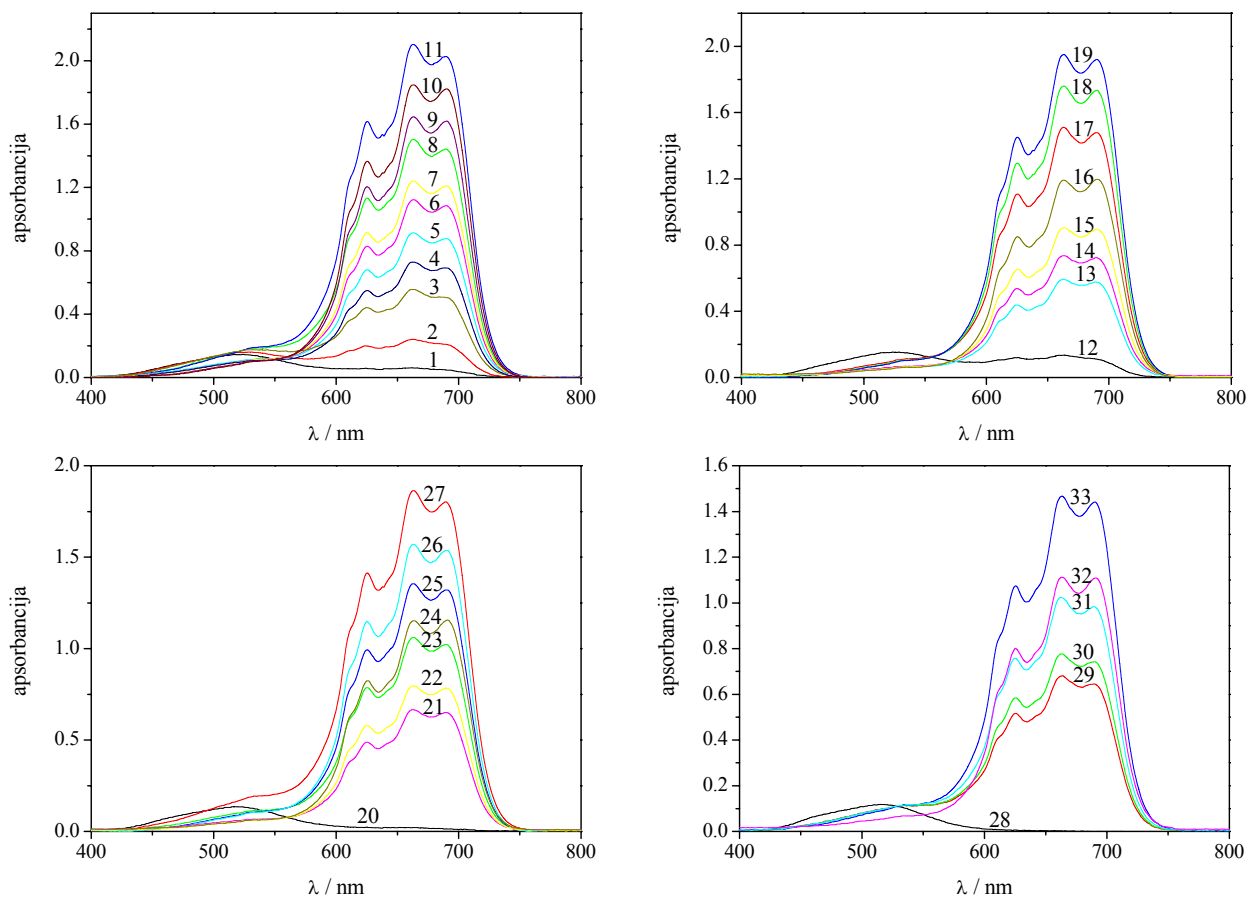
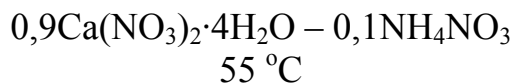
- [155] J. Tripković, R.M. Nikolić, D.H. Kerridge, *J. Serb. Chem. Soc.* **54**, 527 (1989).
- [156] J. Savović, R.M. Nikolić, D. Veselinović, *J. Sol. Chem.* **33**, 287 (2004).
- [157] I.J. Zsigrai, S.B. Gadžurić, B. Matijević, *Z. Naturforsch.* **60a**, 201 (2004).
- [158] R.M. Nikolić, M. Marinković, M. Pavlović, *Thermochim. Acta* **2774**, 1 (1996).
- [159] J. Savović, R.M. Nikolić, D.H. Kerridge, *Fluid Phase Equilib.* **118**, 143 (1996).
- [160] J.R. Dickinson, K.E. Johnson, *J. Mol. Spectroscopy* **36**, 1 (1970).
- [161] W. Libu, M. Pilarczyk, R. Pastewski, T. Szuchicka, *Electrochim. Acta* **27**, 573 (1982).
- [162] M. Pilarczyk, W. Grzybowski, L. Klinszporn, *Polyhedron* **7**, 535 (1988).
- [163] M. Pilarczyk, L. Klinszporn, *Electrochim. Acta* **31**, 185 (1986).
- [164] P. Pan, N.J. Susak, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 327 (1989).
- [165] R.A. Bailey, G.J. Janz, „*The Chemistry of Nonaqueous Solvents*“, (J.J. Lagowski ed.), Vol. 1, Academic Press, New York, 1966.
- [166] M. Blander, „*Molten Salt Chemistry*“, John Wiley, New York, 1964.
- [167] B.R. Sundheim, „*Fused Salts*“, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [168] J.O'M. Bockris, „*Modern Aspects of Electrochemistry*“, Vol. 2, Academic Press, New York, 1959.
- [169] J.O'M. Bockris, J.L. White, J. McKenzie, „*Physico-chemical Measurements at High Temperatures*“, Butter-Worth, London, 1959.
- [170] G.J. Janz, „*Molten Salts Handbook*“, Academic Press, New York, 1967.
- [171] G. Mamantov, R. Marassi, „*Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications*“, Springer, New York, 1987.
- [172] R.J. Gale, D.G. Lovering, „*Molten Salt Techniques*“, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1984.
- [173] L.V. Woodcock, u „*Advances in Molten Salt Chemistry*“, (B.J.G. Mamantov and G.P. Smith eds.), Vol. 3, Plenum, New York, 1975.
- [174] N.H. Nachtrieb, D.M. Gruen, *Anal. Chem.* **30**, 1893 (1958).
- [175] R.M. Nikolić, G. Ristić, *J. Sol. Chem.* **23**, 787 (1994).
- [176] R.M. Nikolić, M. Marinković, M. Pavlović, *Thermochim. Acta* **276**, 17 (1996).
- [177] H. Mediaas, P. Chartrand, O. Tkatcheva, A.D. Pelton, *Can. Metall. Quart.* **40**, 33 (2001).
- [178] C. Salomons, G.J. Janz, *Rev. Sci. Instr.* **29**, 302 (1958).
- [179] C. Salomons, G.J. Janz, *Anal. Chem.* **31**, 623 (1959).
- [180] R. Riccardi, C. Bengalia, *Gazz. Chim. Ital.* **91**, 315 (1961).
- [181] F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, *J. Phys. Chem.* **63**, 1041 (1959).
- [182] J. Braunstein, M. Blander, R.M. Lindgren, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1529 (1962).
- [183] R.E. Isbell, E.W. Wilson, D.F. Smith, *J. Phys. Chem.* **70**, 2493 (1966).
- [184] J.A. Plambeck, u „*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*“, (A.J. Bard, ed.), Vol. 10, Marcel Dekker, Inc., N.Y. and Basel, 1976.
- [185] L.V. Woodcock, u „*Advances in Molten Salt Chemistry*“, (B.J.G. Mamantov and G.P. Smith, eds.), Vol. 3, Plenum, New York, 1975.
- [186] Y.K. Delimarskii, B.F. Markov, „*Electrochemistry of Fused Salts*“, Sigma Press, Washington DC, 1961.
- [187] A.D. Graves, D. Inman, u „*EMF measurements in High Temperature Systems*“, (C.B. Alcock, ed.), IMM Special Publications, London, 1968.

- [188] T. Forland, u „*Fused Salts*“, (B.R. Sundheim, ed.), Vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [189] R.W. Laity, u „*Reference Electrodes-Theory and Practice*“, (D.J.G. Ives and G.J. Janz, eds.), Ch. 12, Academic Press, New York, 1961.
- [190] Y. Nagasaka, A. Nagashima, *Int. J. Thermophys.* **12**, 5 (1991).
- [191] A. Wojakowska, E. Krzyżak, *Solid State Ionics* **176**, 2711 (2005).
- [192] S.K. Chettri, S. Dev, K. Ismail, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 12 (1995).
- [193] S. Dev, K. Ismail, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 574 (2001).
- [194] A. Jarosik, S.R. Krajewski, A. Lewandowski, P. Radzimski, *J. Mol. Liq.* **123**, 43 (2006).
- [195] A. Wojakowska, S. Plińska, J. Josiak, E. Krzyżak, *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1256 (2006).
- [196] A. Wojakowska, S. Plińska, J. Josiak, *High Temp. Mater. Process.* **3**, 453 (1996).
- [197] M. Abraham, M. Abraham, I. Ziogas, *Electrochim. Acta* **41**, 903, (1996).
- [198] H.A. Laitinen, R.A. Osteryoung, u „*Fused Salts*“, (B.R. Sundheim, ed.), Ch. 4, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [199] C.H. Liu, K.E. Johnson, H.A. Laitinen, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Ch. 10, John Wiley, New York, 1964.
- [200] H.A. Levy, M.D. Danford, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander ed.), Ch. 2, John Wiley, New York, 1964.
- [201] G.P. Smith, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Ch. 6, John Wiley, New York, 1964.
- [202] D.W. James, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Ch. 7, John Wiley, New York, 1964.
- [203] B.C. Root, A.R. Sutula, u „*Molten Salt Spectroscopy: Apparatus and Techniques*“, (C.B. Root and R.A. Sutula, eds.), Electrochemistry division, Naval Ordnance Laboratory (NOL)), 2005.
- [204] H.C. Brookes, S.N. Flengs, *Can. J. Chem.* **48(1)**, 55 (1970).
- [205] R.A. Bailey, J.A. McIntyre, *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 968 (1965).
- [206] J. Li, P.K. Dasgupta, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2283 (2000).
- [207] B.R. Sundheim, J. Greenberg, *Rev. Sci. Instr.* **18**, 1175 (1962).
- [208] N.W. Silox, H.M. Haendler, *J. Phys. Chem.* **64**, 303 (1960).
- [209] B. Cleaver, E. Rhodes, A.R. Ubbelohde, *Discussions Faraday Soc.* **32**, 22 (1961).
- [210] D.M. Gruen, R.L. McBeth, *J. Phys. Chem.* **66**, 57 (1962).
- [211] G.N. Papatheodorou, S.N. Yannopoulos, u „*Molten Salts-From Fundamentals to Application*“, NATO-Advanced Study Institute, Turkey, 2001.
- [212] J.P. Young, J.C. White, *Anal. Chem.* **31**, 1892 (1959).
- [213] J.P. Young, *Anal. Chem.* **36**, 390 (1964).
- [214] L.M. Toth, J.P. Young, G.P. Smith, *Anal. Chem.* **41**, 683 (1969).
- [215] T.R. Kozlowski, *Appl. Opt.* **7**, 795 (1968).
- [216] W.C. Child, G.N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.* **87**, 271 (1983).
- [217] K. Fukushima, H. Yokota, H. Ibaraki, T. Nakazawa, K. Noda, Y. Iwadate, *J. Alloys Comp.* **266**, 145 (1998).
- [218] K. Fukushima, H. Yamoto, Y. Iwadate, *J. Alloys Comp.* **290**, 114 (1999).

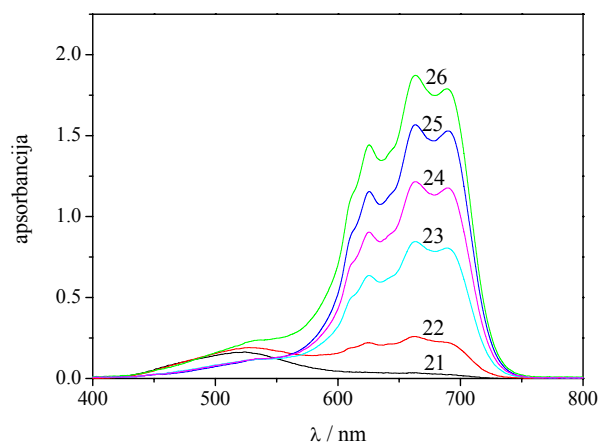
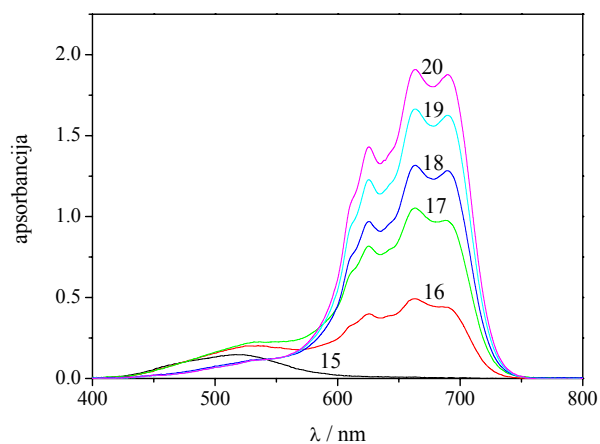
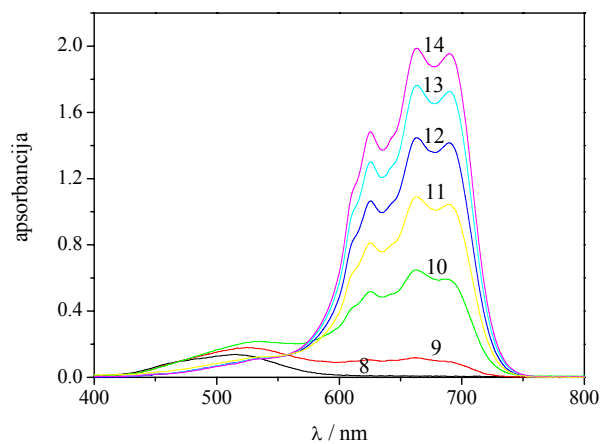
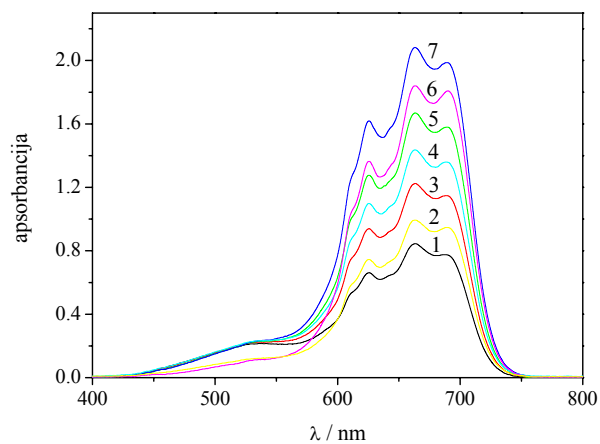
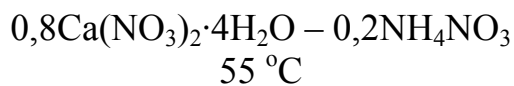
- [219] Y. Iwadate, Y. Seki, S. Yamashita, K. Fukushima, *J. Alloys Comp.* **397**, 226 (2005).
- [220] V. Dracopoulos, D.Th. Kastrissios, G.N. Papatheodorou, *Polyhedron*, **24**, 619, (2005).
- [221] H.A. Levy, M.D. Danford, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Ch. 2, John Wiley, New York, 1964.
- [222] A. Adya, „*Molten Salts-From Fundamentals to Application*“, NATO-Advanced Study Institute, Turkey, 2001
- [223] H.A. Levy, M.D. Danford, u „*Molten Salt Chemistry*“ (M. Blander, ed.), Ch. 7, John Wiley, New York, 1964.
- [224] C.A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1224 (1965).
- [225] D.E. Irish, A.R. Davis, *Can. J. Chem.*, **46**, 411 (1967).
- [226] R.E. Hester, R.A. Plane, *J. Chem. Phys.*, **40**, 411 (1967).
- [227] R.E. Hester, C.W.J. Scaife, *J. Chem. Phys.*, **47**, 5253 (1967).
- [228] K. Bhatia, R.C. Sharma, H.C. Gaur, *Electrochim. Acta* **23**, 1367 (1978).
- [229] J. Guion, J.D. Sauzade, M. Laugt, *Thermochim. Acta* **67**, 167 (1983).
- [230] C.A. Angell, J.C. Tucker, *J. Phys. Chem.* **78**, 278 (1974).
- [231] I. Dellien, *Thermochim. Acta* **55**, 181 (1982).
- [232] R. Podhorsky, „*Tehnička enciklopedija*“ Vol. 3, Jugoslovenski leksikografski zavod, Zagreb, 1969.
- [233] G. Rasulić, S. Jovanović, Lj. Milanović, *J. Thermal. Anal.* **30**, 65 (1985).
- [234] F.A. Cotton, G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*“, Vol. 3, John Wiley and Sons, New York 1988.
- [235] D.M. Gruen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 74 (1957).
- [236] S. Buffagni, T.M. Dunn, *J. Chem. Soc.* 5105 (1961).
- [237] F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4690 (1961).
- [238] B.R. Sundheim, M. Kukk, *Discuss. Faraday Soc.* **32**, 49 (1961).
- [239] F.J.C. Rossotti, H. Rossotti, „*The Determination of Stability Constants*“, McGraw-Hill, London – New York, 1966.
- [240] D.J. Legget, „*Computational Methods for the Determination of Formation Constants*“, Plenum, New York, 1985.
- [241] L.G. Sillen, A.K. Warnquist, *Ark. Kemi* **31**, 377 (1968).
- [242] J.P. Chandler, „*Minimum of a function of several variables, Program 66.I*“, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, 1966.
- [243] J.L. Beltran, R. Codony, M.D. Prat, *Anal. Chim. Acta* **276**, 441 (1993).
- [244] G. Pedro Smith, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Interscience, New York, 1964.
- [245] L.I. Katzin, E. Gebert, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5464 (1950).

VIII PRILOG

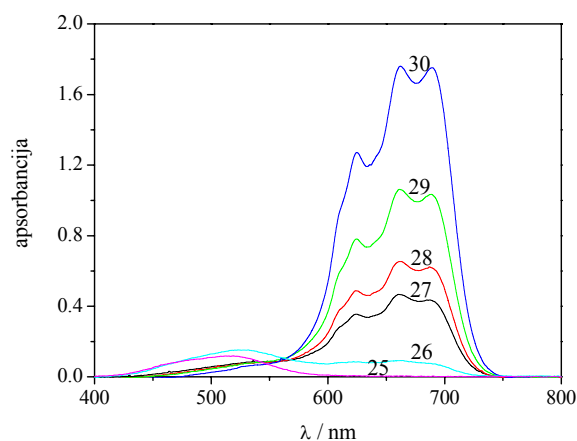
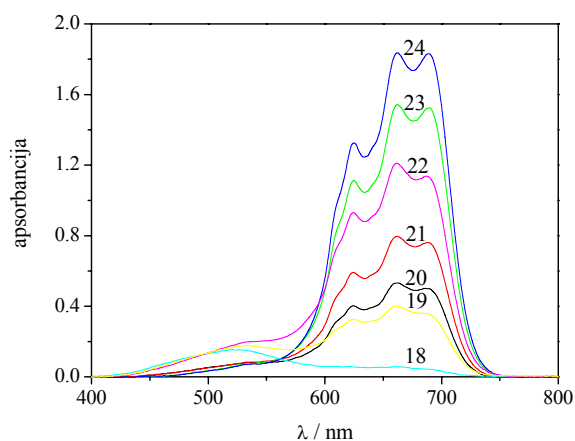
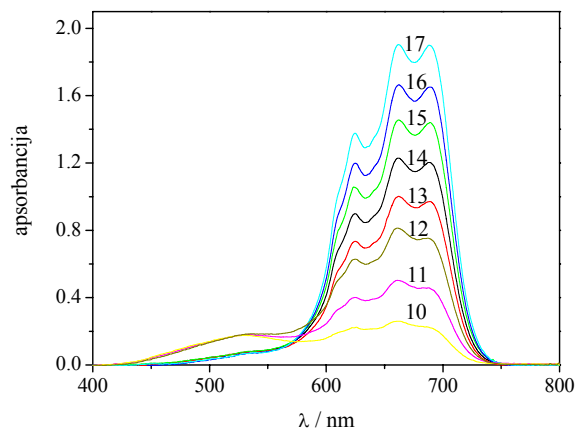
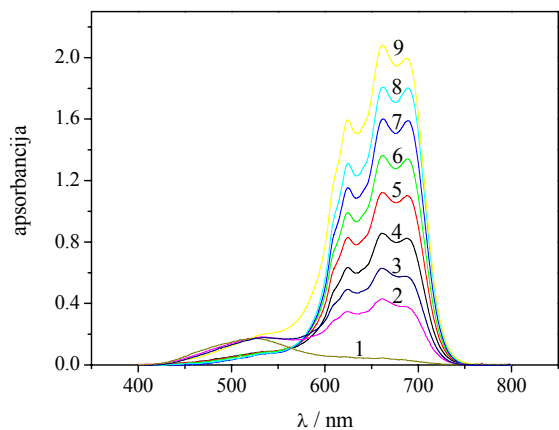
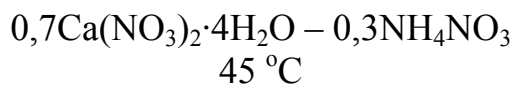
VIII.1 APSORPCIONI SPEKTRI HLORIDNIH KOMPLEKSA



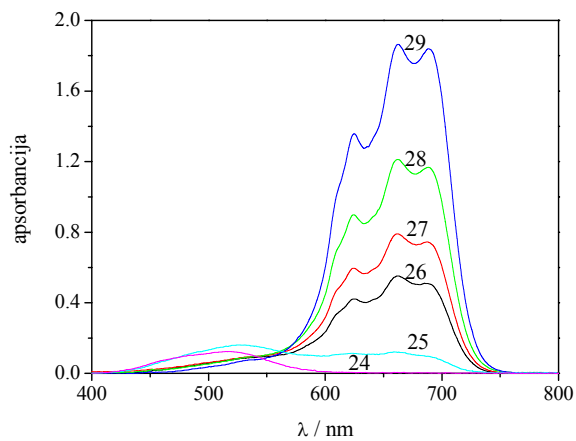
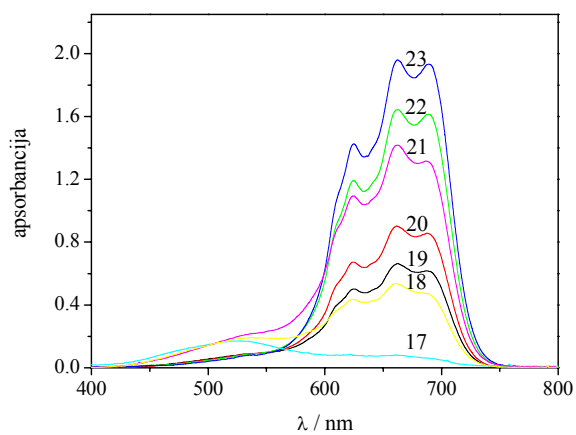
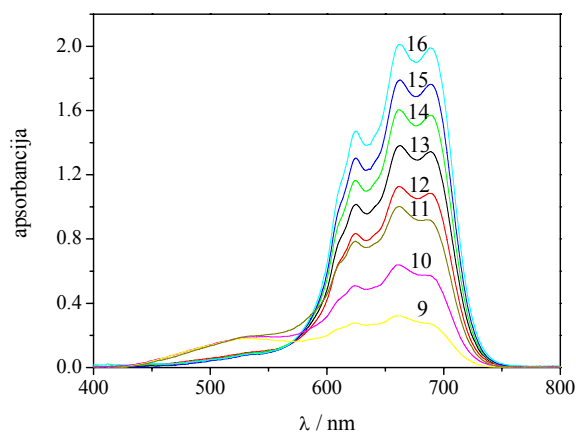
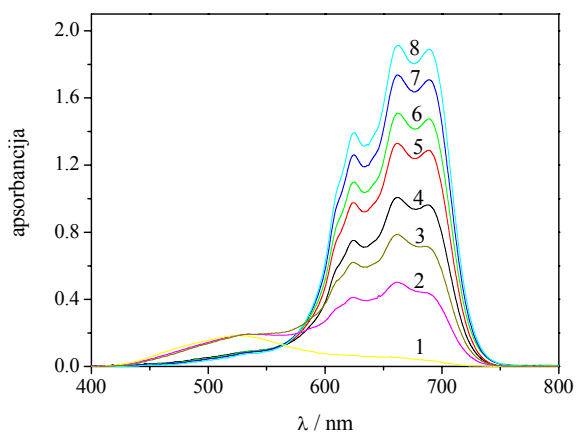
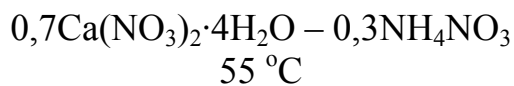
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008018	0.2445	12.	0.007983	0.3270	23.	0.004516	0.8558
2.	0.007951	0.4032	13.	0.002414	0.8698	24.	0.002353	1.3565
3.	0.007897	0.5309	14.	0.002402	0.9681	25.	0.004488	0.9749
4.	0.004548	0.7226	15.	0.002383	1.1149	26.	0.004467	1.0658
5.	0.004531	0.7923	16.	0.002347	1.4043	27.	0.007748	0.8910
6.	0.004509	0.8879	17.	0.004476	1.0250	28.	0.008089	0.0000
7.	0.004499	0.9289	18.	0.004445	1.1563	29.	0.004554	0.6994
8.	0.007785	0.8014	19.	0.004435	1.2010	30.	0.004542	0.7465
9.	0.004456	1.1115	20.	0.008053	0.1643	31.	0.004414	1.2921
10.	0.004424	1.2475	21.	0.002408	0.9195	32.	0.002359	1.3081
11.	0.007719	0.9620	22.	0.002396	1.0169	33.	0.004477	1.0212



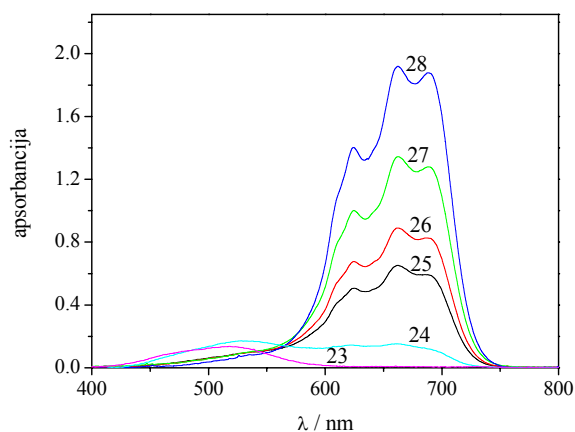
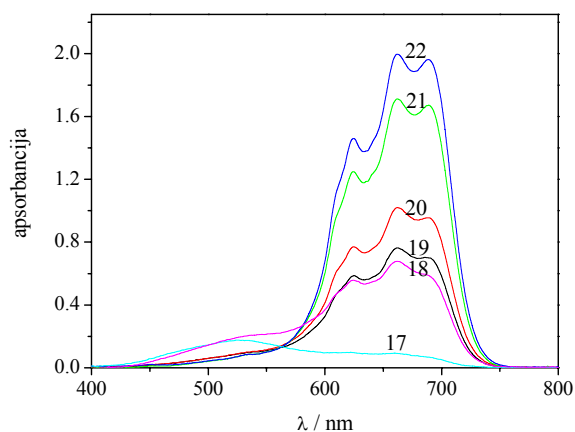
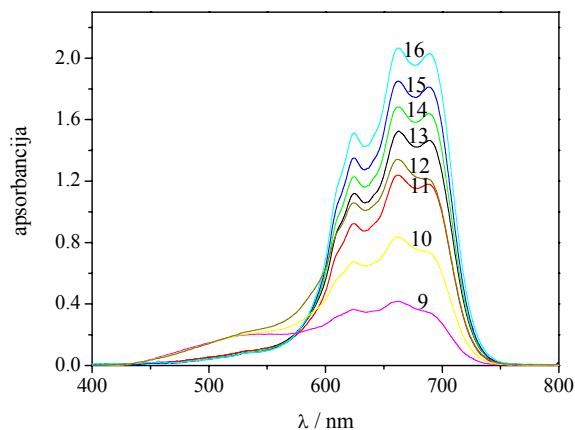
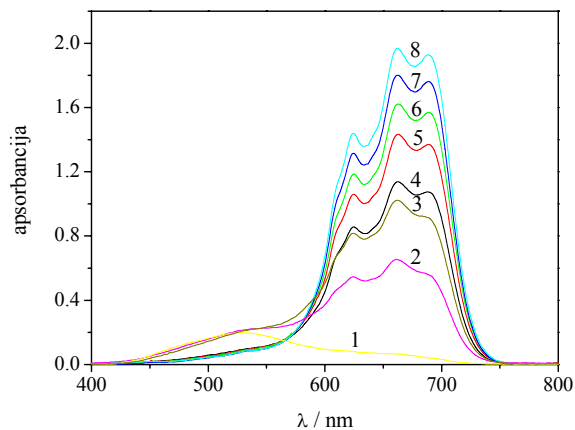
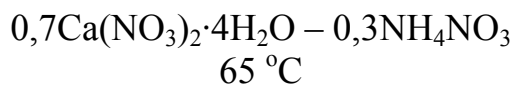
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009237	0.5678	10.	0.009262	0.5171	19.	0.004437	1.0579
2.	0.004501	0.7863	11.	0.004490	0.8324	20.	0.004406	1.1922
3.	0.009192	0.6597	12.	0.004456	0.9773	21.	0.009425	0.1883
4.	0.009171	0.7035	13.	0.004427	1.1035	22.	0.009331	0.3762
5.	0.009148	0.7502	14.	0.004395	1.2386	23.	0.004512	0.7389
6.	0.004416	1.1472	15.	0.009471	0.0965	24.	0.004480	0.8763
7.	0.009102	0.8465	16.	0.009284	0.4709	25.	0.004448	1.0134
8.	0.009520	0.0000	17.	0.009214	0.6136	26.	0.009124	0.7999
9.	0.009376	0.2858	18.	0.004469	0.9210			



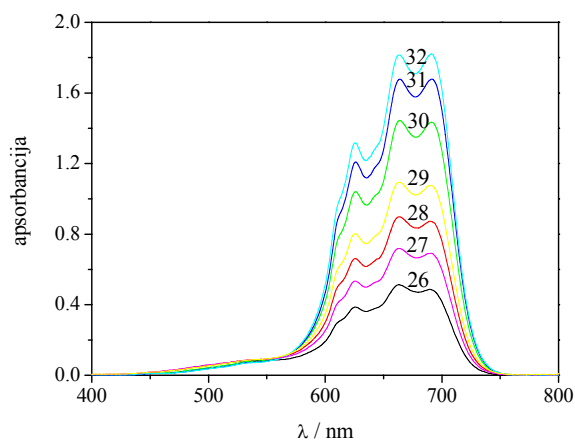
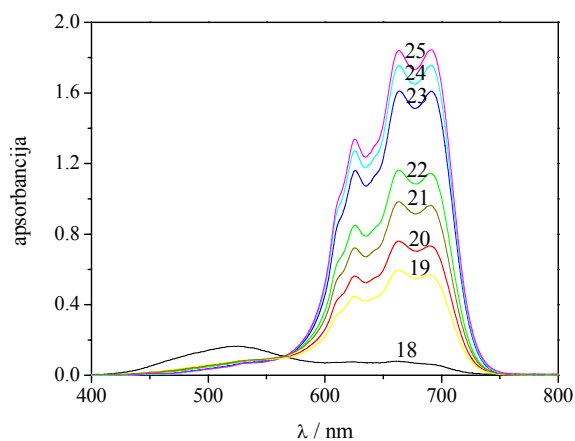
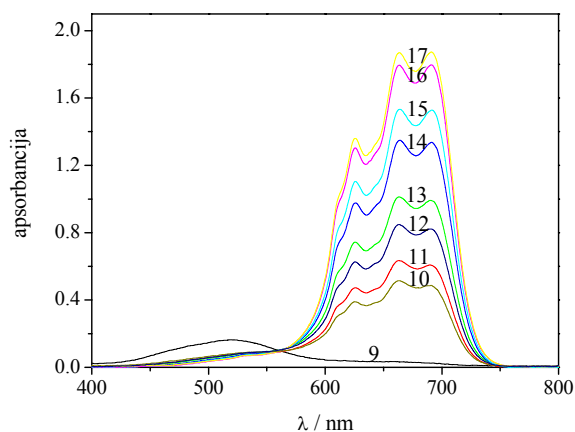
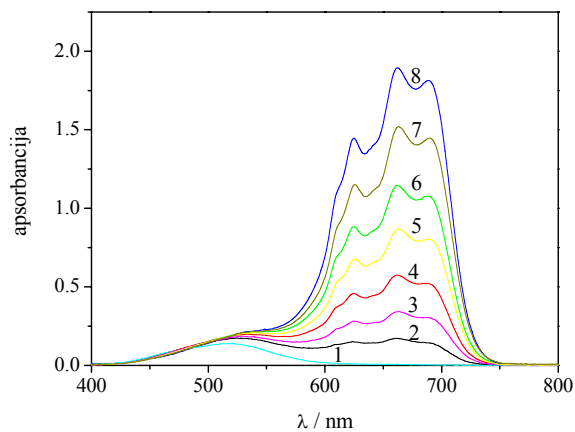
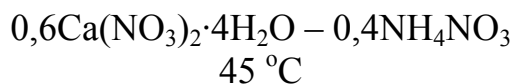
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007990	0.1045	12.	0.007706	0.5508	23.	0.003285	1.2013
2.	0.007873	0.3985	13.	0.003341	0.8801	24.	0.003294	1.4767
3.	0.007817	0.5159	14.	0.003314	1.0312	25.	0.008005	0.0000
4.	0.003350	0.8301	15.	0.003293	1.1535	26.	0.007922	0.2658
5.	0.003323	0.9823	16.	0.003321	1.3227	27.	0.003386	0.6242
6.	0.003304	1.0926	17.	0.003283	1.5422	28.	0.003368	0.7259
7.	0.003330	1.2699	18.	0.007956	0.2000	29.	0.007903	0.3269
8.	0.003303	1.4242	19.	0.007848	0.4406	30.	0.003312	1.3728
9.	0.007711	0.7900	20.	0.003377	0.6746	31.		
10.	0.007903	0.3269	21.	0.003359	0.7765	32.		
11.	0.007832	0.4799	22.	0.007788	0.6018	33.		



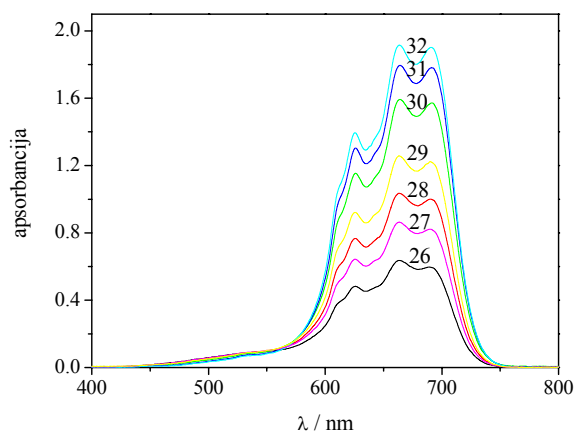
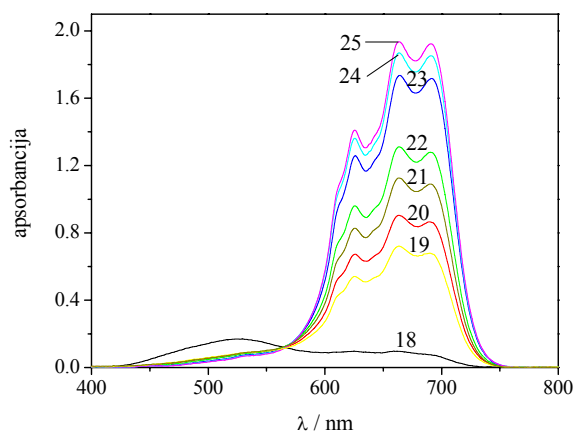
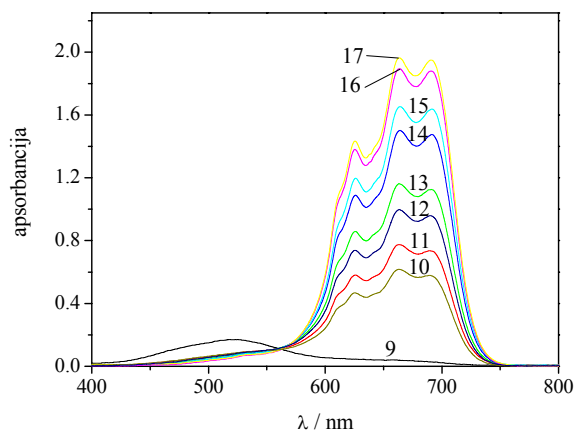
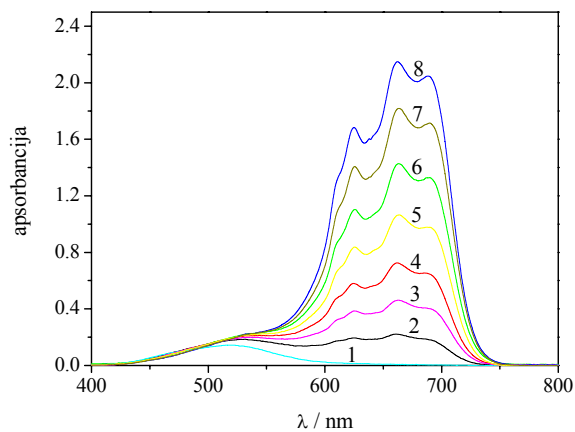
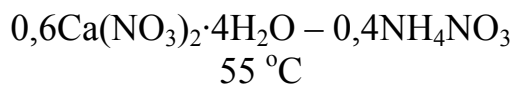
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007990	0.1045	12.	0.003341	0.8801	23.	0.003294	1.4767
2.	0.007873	0.3985	13.	0.003314	1.0312	24.	0.008005	0.0000
3.	0.007817	0.5159	14.	0.003293	1.1535	25.	0.007922	0.2658
4.	0.003350	0.8301	15.	0.003321	1.3227	26.	0.003386	0.6242
5.	0.003323	0.9823	16.	0.003283	1.5422	27.	0.003368	0.7259
6.	0.003304	1.0926	17.	0.007956	0.2000	28.	0.007903	0.3269
7.	0.003330	1.2699	18.	0.007848	0.4406	29.	0.003312	1.3728
8.	0.003303	1.4242	19.	0.003377	0.6746	30.		
9.	0.007903	0.3269	20.	0.003359	0.7765	31.		
10.	0.007832	0.4799	21.	0.007788	0.6018	32.		
11.	0.007706	0.5508	22.	0.003285	1.2013	33.		



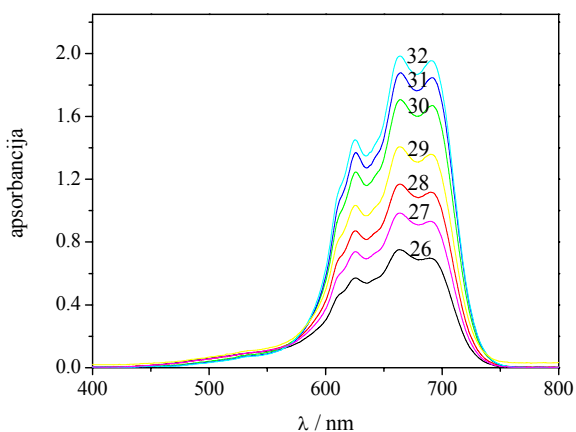
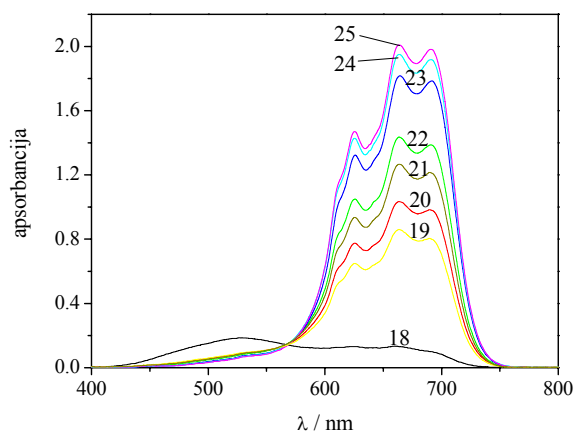
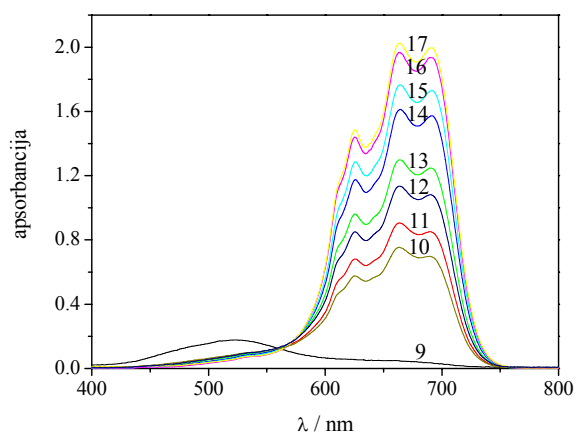
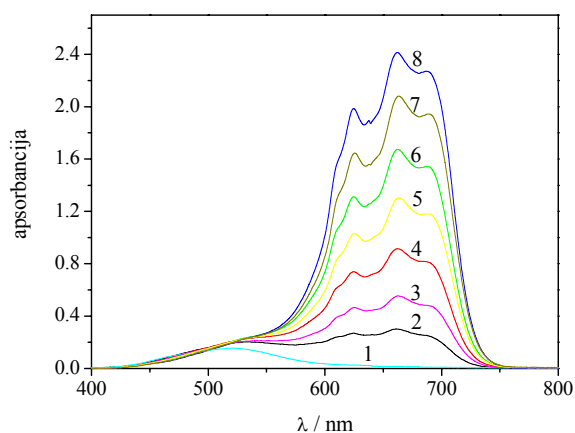
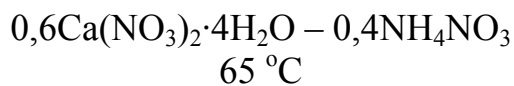
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007990	0.1045	12.	0.003341	0.8801	23.	0.008005	0.0000
2.	0.007873	0.3985	13.	0.003314	1.0312	24.	0.007922	0.2658
3.	0.007817	0.5159	14.	0.003293	1.1535	25.	0.003386	0.6242
4.	0.003350	0.8301	15.	0.003321	1.3227	26.	0.003368	0.7259
5.	0.003323	0.9823	16.	0.003283	1.5422	27.	0.007903	0.3269
6.	0.003304	1.0926	17.	0.007956	0.2000	28.	0.003312	1.3728
7.	0.003330	1.2699	18.	0.007848	0.4406	29.		
8.	0.003303	1.4242	19.	0.003377	0.6746	30.		
9.	0.007903	0.3269	20.	0.003359	0.7765	31.		
10.	0.007832	0.4799	21.	0.003285	1.2013	32.		
11.	0.007706	0.5508	22.	0.003294	1.4767	33.		



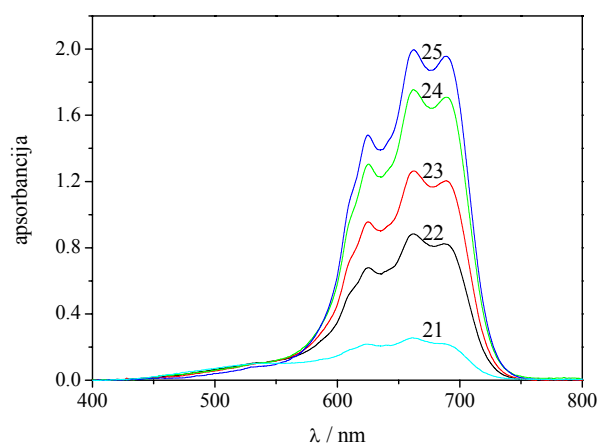
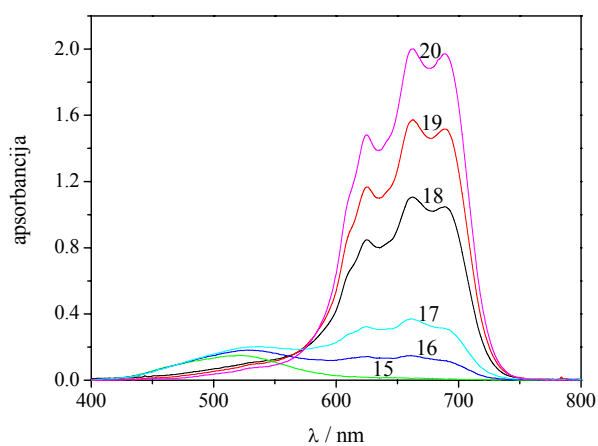
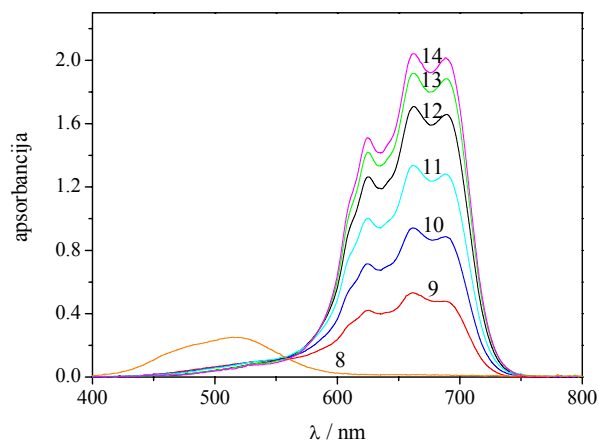
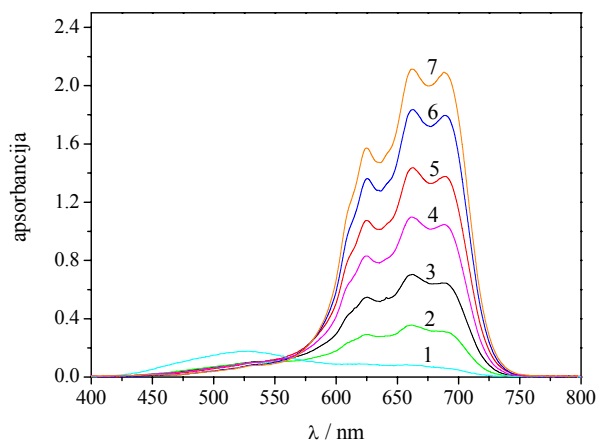
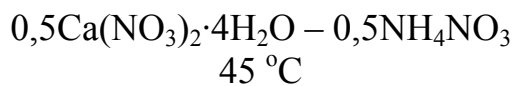
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008511	0.0000	12.	0.003419	0.7063	23.	0.003299	1.3853
2.	0.008396	0.3422	13.	0.003371	0.9754	24.	0.003276	1.5183
3.	0.008358	0.4274	14.	0.003334	1.1811	25.	0.003258	1.6249
4.	0.008319	0.5150	15.	0.003311	1.3155	26.	0.003420	0.7012
5.	0.008284	0.5945	16.	0.003270	1.5530	27.	0.003414	0.7305
6.	0.008249	0.6739	17.	0.003253	1.6551	28.	0.003383	0.9075
7.	0.008212	0.7589	18.	0.008434	0.2556	29.	0.003364	1.0121
8.	0.008174	0.8480	19.	0.003407	0.7699	30.	0.003322	1.2523
9.	0.008473	0.1706	20.	0.003395	0.8402	31.	0.003287	1.4533
10.	0.003423	0.6838	21.	0.003372	0.9656	32.	0.003264	1.5866
11.	0.003407	0.7699	22.	0.003358	1.0481			



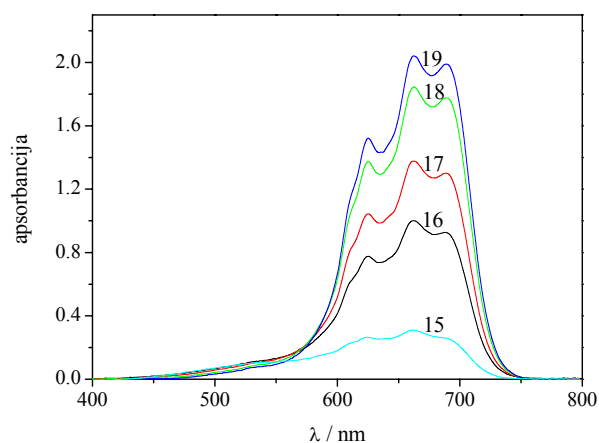
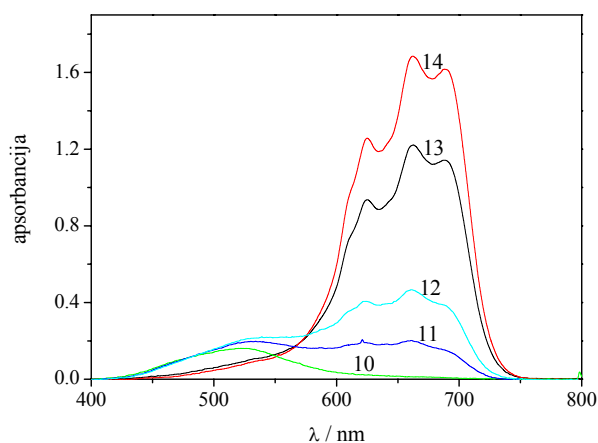
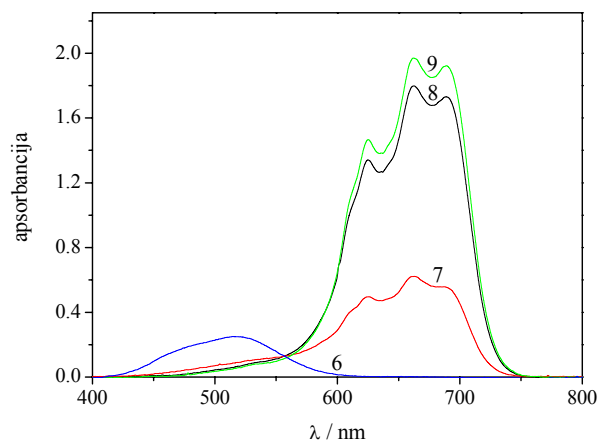
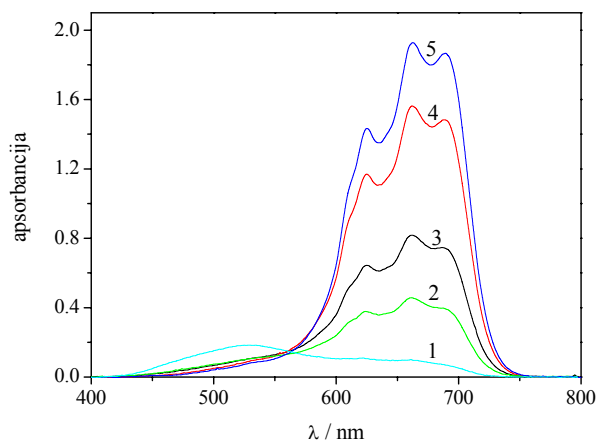
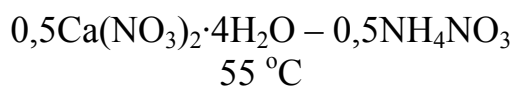
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008511	0.0000	12.	0.003419	0.7063	23.	0.003299	1.3853
2.	0.008396	0.3422	13.	0.003371	0.9754	24.	0.003276	1.5183
3.	0.008358	0.4274	14.	0.003334	1.1811	25.	0.003258	1.6249
4.	0.008319	0.5150	15.	0.003311	1.3155	26.	0.003420	0.7012
5.	0.008284	0.5945	16.	0.003270	1.5530	27.	0.003414	0.7305
6.	0.008249	0.6739	17.	0.003253	1.6551	28.	0.003383	0.9075
7.	0.008212	0.7589	18.	0.008434	0.2556	29.	0.003364	1.0121
8.	0.008174	0.8480	19.	0.003407	0.7699	30.	0.003322	1.2523
9.	0.008473	0.1706	20.	0.003395	0.8402	31.	0.003287	1.4533
10.	0.003423	0.6838	21.	0.003372	0.9656	32.	0.003264	1.5866
11.	0.003407	0.7699	22.	0.003358	1.0481			



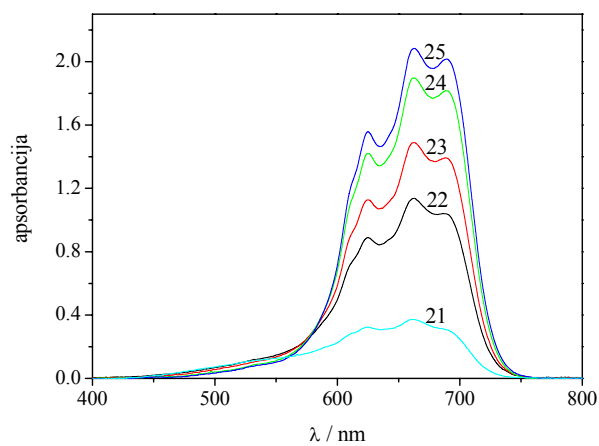
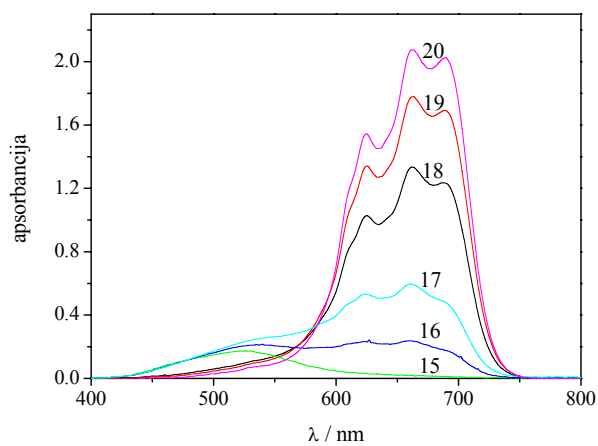
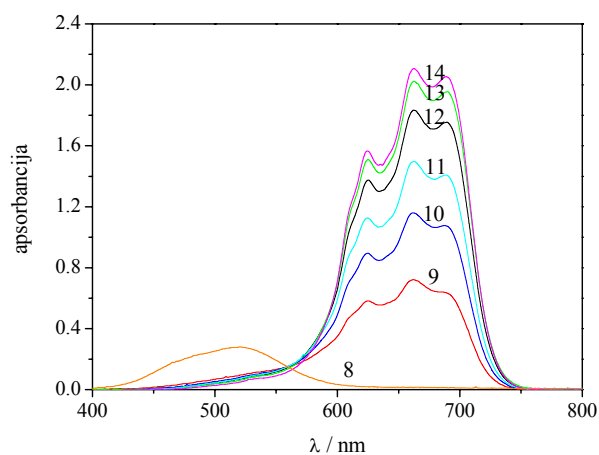
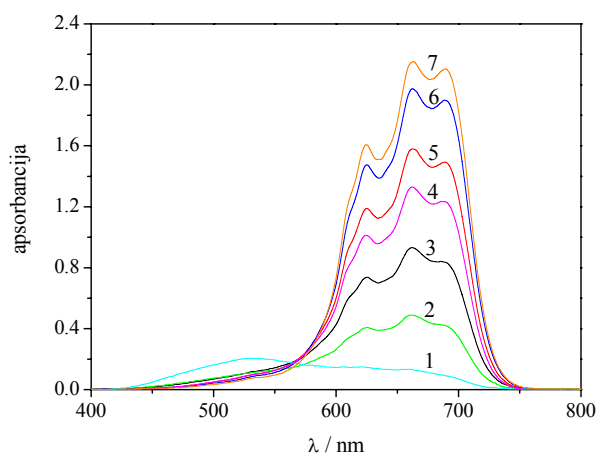
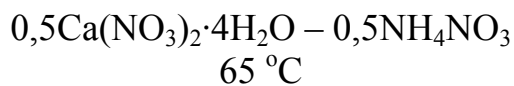
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008511	0.0000	12.	0.003419	0.7063	23.	0.003299	1.3853
2.	0.008396	0.3422	13.	0.003371	0.9754	24.	0.003276	1.5183
3.	0.008358	0.4274	14.	0.003334	1.1811	25.	0.003258	1.6249
4.	0.008319	0.5150	15.	0.003311	1.3155	26.	0.003420	0.7012
5.	0.008284	0.5945	16.	0.003270	1.5530	27.	0.003414	0.7305
6.	0.008249	0.6739	17.	0.003253	1.6551	28.	0.003383	0.9075
7.	0.008212	0.7589	18.	0.008434	0.2556	29.	0.003364	1.0121
8.	0.008174	0.8480	19.	0.003407	0.7699	30.	0.003322	1.2523
9.	0.008473	0.1706	20.	0.003395	0.8402	31.	0.003287	1.4533
10.	0.003423	0.6838	21.	0.003372	0.9656	32.	0.003264	1.5866
11.	0.003407	0.7699	22.	0.003358	1.0481			



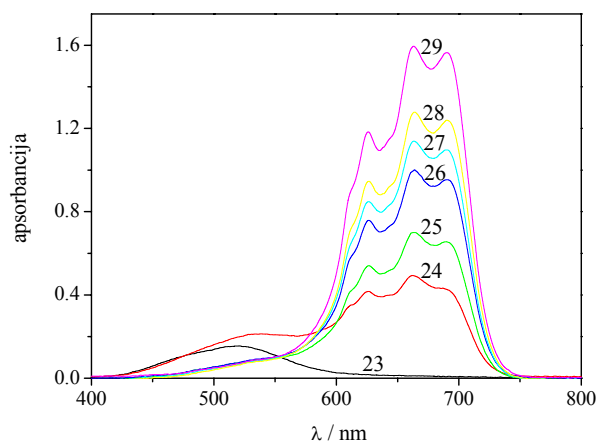
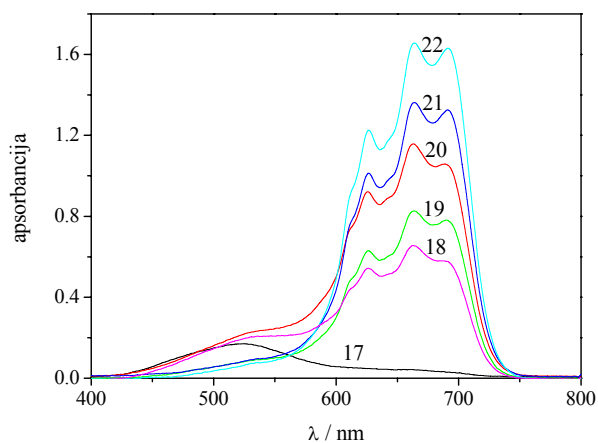
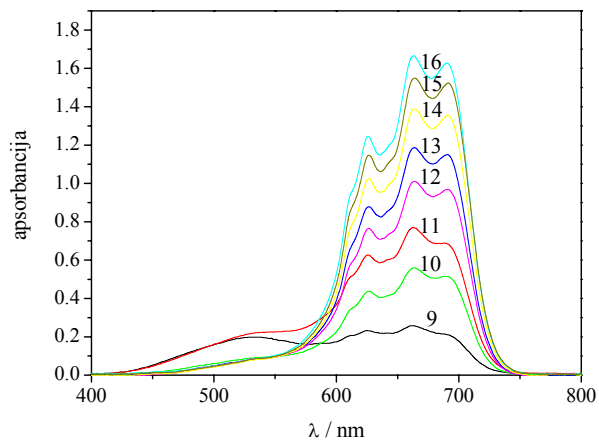
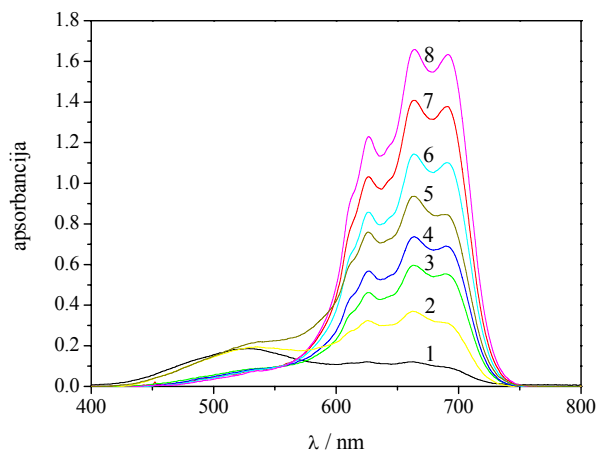
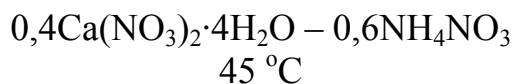
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007976	0.1833	10.	0.003460	0.6772	19.	0.003411	0.9402
2.	0.003558	0.4334	11.	0.003435	0.8128	20.	0.003343	1.3305
3.	0.003478	0.5764	12.	0.003398	1.0145	21.	0.003585	0.2930
4.	0.003448	0.7424	13.	0.003414	1.2134	22.	0.003465	0.6476
5.	0.003426	0.8617	14.	0.003331	1.3981	23.	0.003438	0.7923
6.	0.003427	1.1411	15.	0.008020	0.0802	24.	0.003440	1.0710
7.	0.003319	1.4671	16.	0.007951	0.2404	25.	0.003402	1.2815
8.	0.015524	0.0000	17.	0.007918	0.3201			
9.	0.003544	0.5091	18.	0.003452	0.7186			



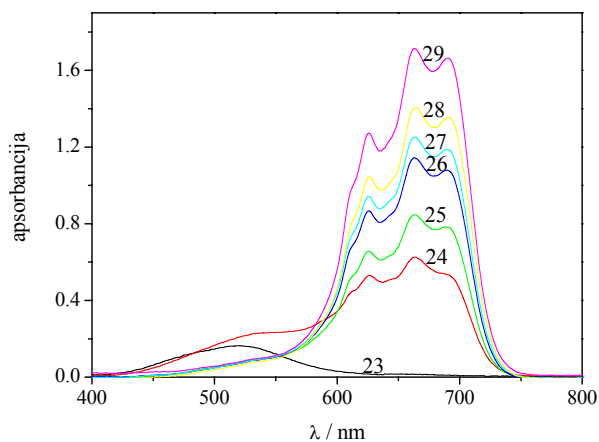
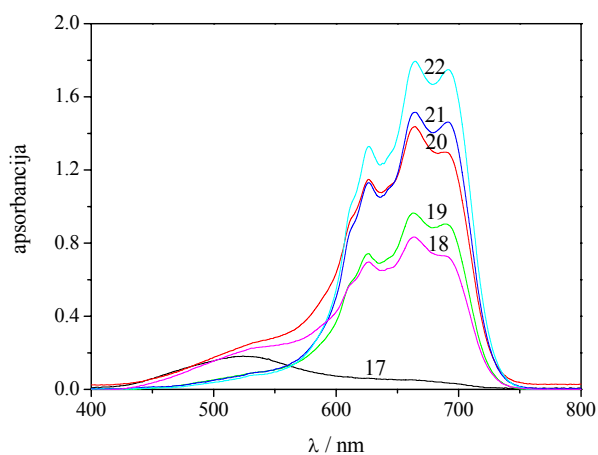
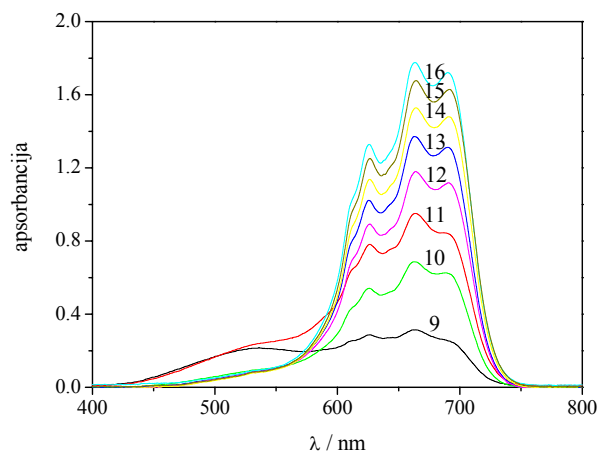
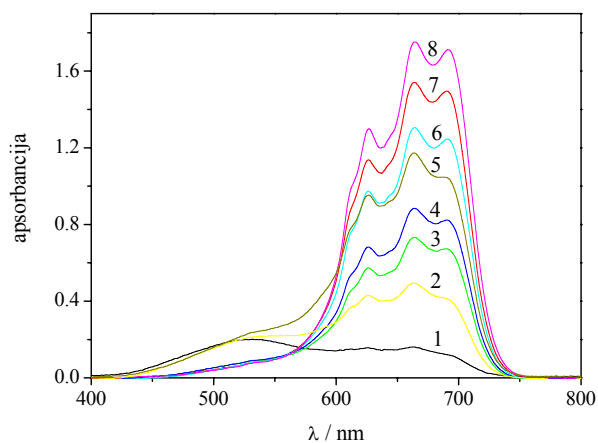
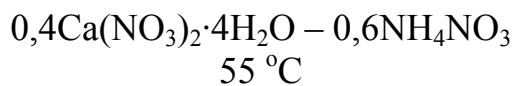
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007976	0.1833	8.	0.003398	1.0145	15.	0.003585	0.2930
2.	0.003558	0.4334	9.	0.003414	1.2134	16.	0.003465	0.6476
3.	0.003478	0.5764	10.	0.008020	0.0802	17.	0.003438	0.7923
4.	0.003426	0.8617	11.	0.007951	0.2404	18.	0.003440	1.0710
5.	0.003427	1.1411	12.	0.007918	0.3201	19.	0.003402	1.2815
6.	0.015524	0.0000	13.	0.003452	0.7186			
7.	0.003544	0.5091	14.	0.003411	0.9402			



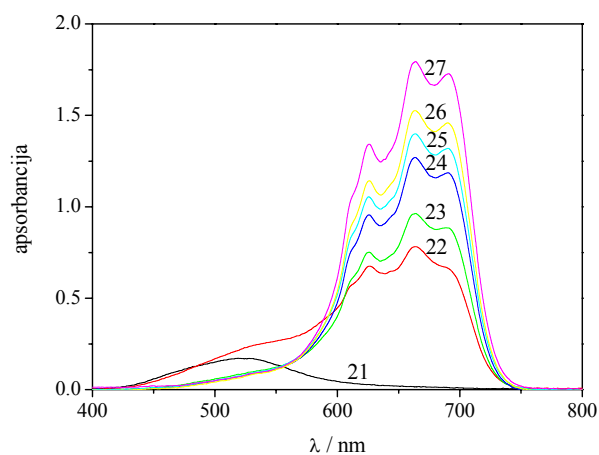
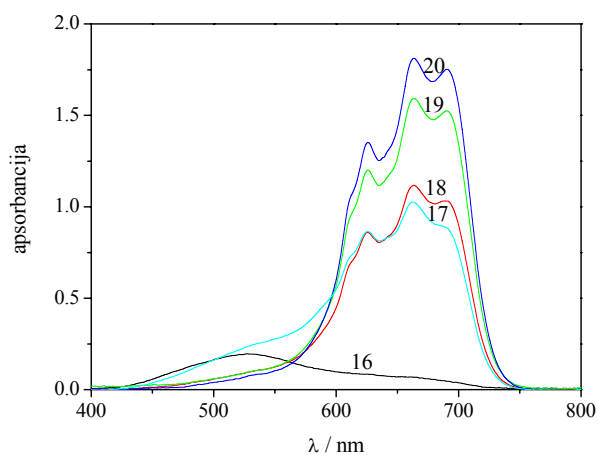
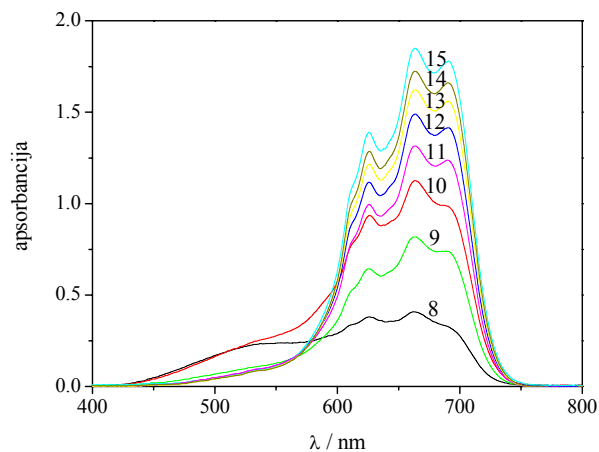
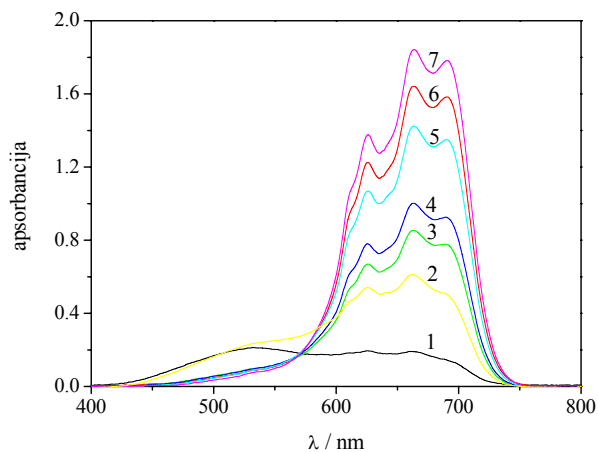
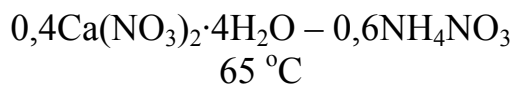
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007976	0.1833	10.	0.003460	0.6772	19.	0.003411	0.9402
2.	0.003558	0.4334	11.	0.003435	0.8128	20.	0.003343	1.3305
3.	0.003478	0.5764	12.	0.003398	1.0145	21.	0.003585	0.2930
4.	0.003448	0.7424	13.	0.003414	1.2134	22.	0.003465	0.6476
5.	0.003426	0.8617	14.	0.003331	1.3981	23.	0.003438	0.7923
6.	0.003427	1.1411	15.	0.008020	0.0802	24.	0.003440	1.0710
7.	0.003319	1.4671	16.	0.007951	0.2404	25.	0.003402	1.2815
8.	0.015524	0.0000	17.	0.007918	0.3201			
9.	0.003544	0.5091	18.	0.003452	0.7186			



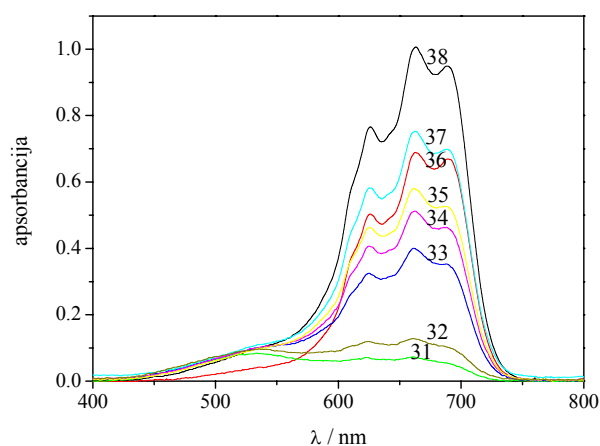
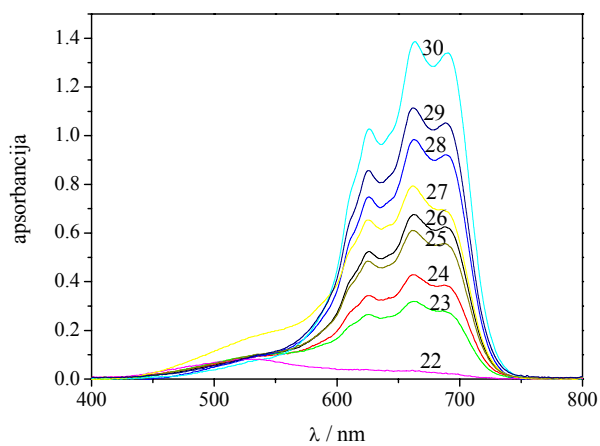
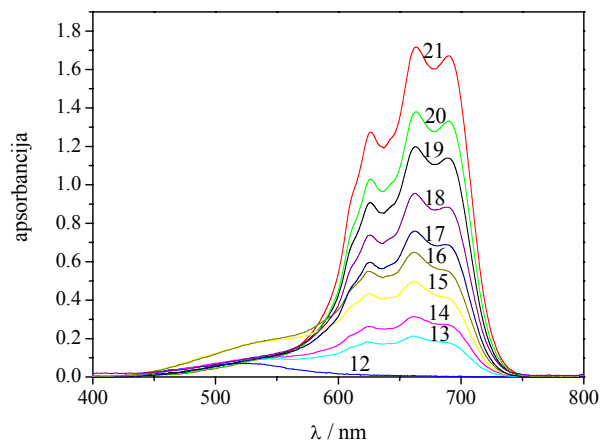
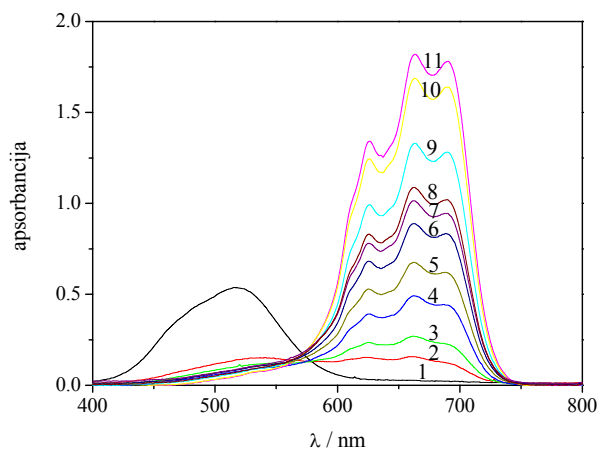
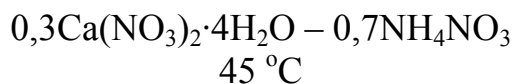
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008573	0.2591	11.	0.008457	0.5161	21.	0.003381	1.0517
2.	0.008514	0.3898	12.	0.003411	0.8815	22.	0.003351	1.2224
3.	0.003449	0.6726	13.	0.003393	0.9830	23.	0.008652	0.0000
4.	0.003436	0.7423	14.	0.003374	1.0876	24.	0.008493	0.4349
5.	0.008438	0.5584	15.	0.003363	1.1546	25.	0.003442	0.7101
6.	0.003399	0.9480	16.	0.003345	1.2572	26.	0.003416	0.8574
7.	0.003369	1.1207	17.	0.008612	0.1731	27.	0.003405	0.9137
8.	0.003338	1.2927	18.	0.008475	0.4753	28.	0.003387	1.0191
9.	0.008534	0.3450	19.	0.003430	0.7752	29.	0.003351	1.2224
10.	0.003456	0.6360	20.	0.008418	0.6020			



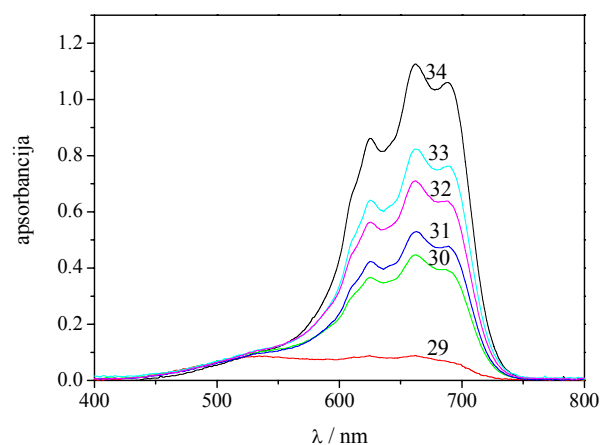
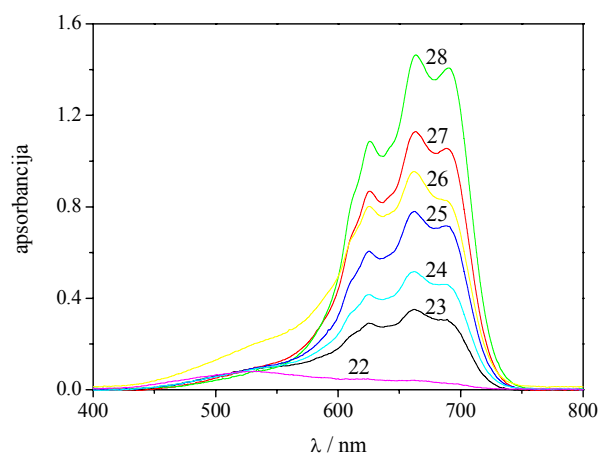
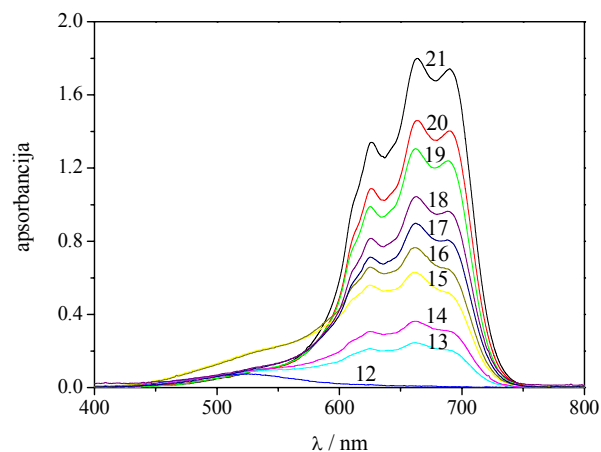
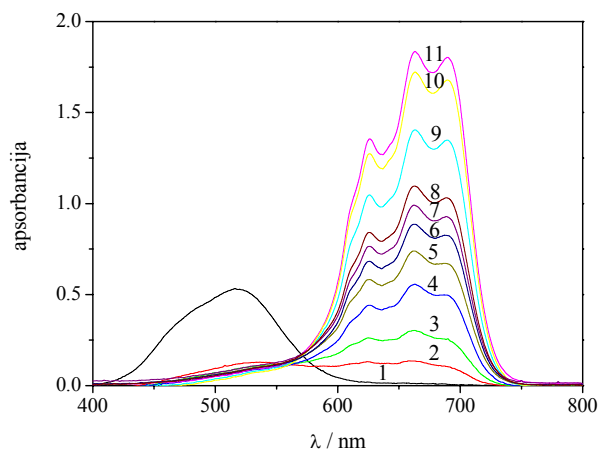
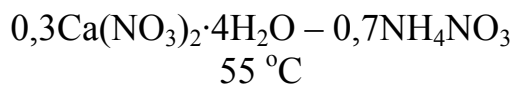
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008573	0.2591	11.	0.008457	0.5161	21.	0.003381	1.0517
2.	0.008514	0.3898	12.	0.003411	0.8815	22.	0.003351	1.2224
3.	0.003449	0.6726	13.	0.003393	0.9830	23.	0.008652	0.0000
4.	0.003436	0.7423	14.	0.003374	1.0876	24.	0.008493	0.4349
5.	0.008438	0.5584	15.	0.003363	1.1546	25.	0.003442	0.7101
6.	0.003399	0.9480	16.	0.003345	1.2572	26.	0.003416	0.8574
7.	0.003369	1.1207	17.	0.008612	0.1731	27.	0.003405	0.9137
8.	0.003338	1.2927	18.	0.008475	0.4753	28.	0.003387	1.0191
9.	0.008534	0.3450	19.	0.003430	0.7752	29.	0.003351	1.2224
10.	0.003456	0.6360	20.	0.008418	0.6020			



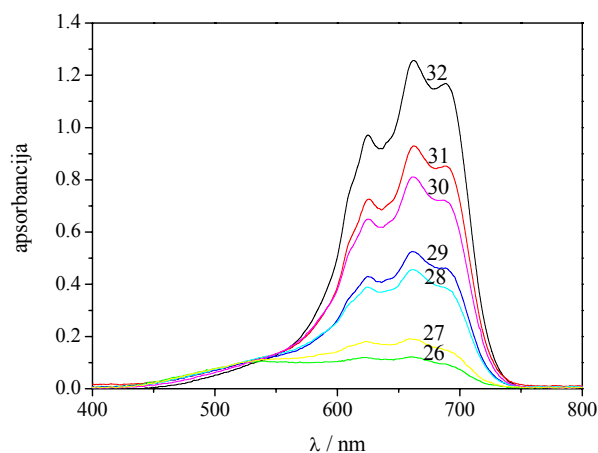
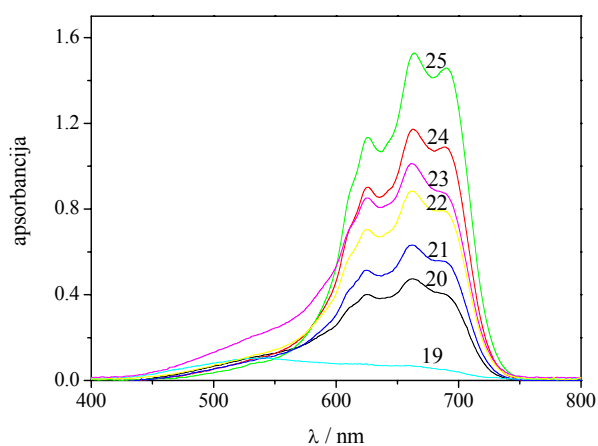
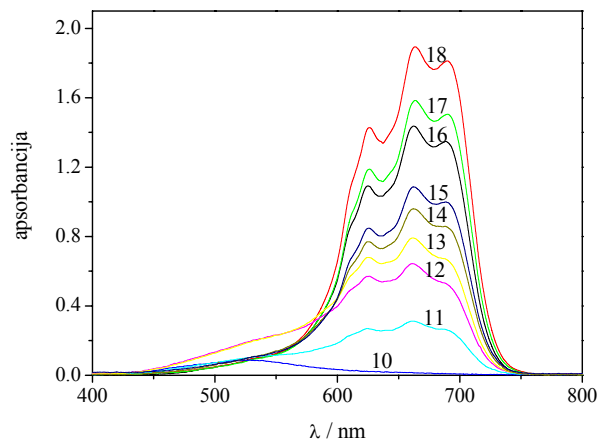
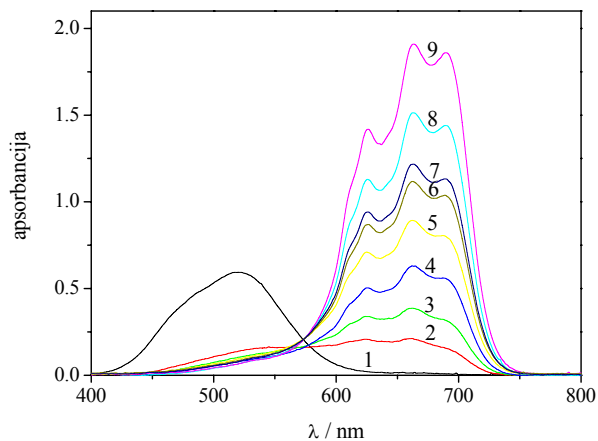
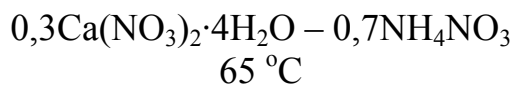
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008573	0.2591	11.	0.003411	0.8815	21.	0.008652	0.0000
2.	0.008514	0.3898	12.	0.003393	0.9830	22.	0.008493	0.4349
3.	0.003449	0.6726	13.	0.003374	1.0876	23.	0.003442	0.7101
4.	0.003436	0.7423	14.	0.003363	1.1546	24.	0.003416	0.8574
5.	0.003399	0.9480	15.	0.003345	1.2572	25.	0.003405	0.9137
6.	0.003369	1.1207	16.	0.008612	0.1731	26.	0.003387	1.0191
7.	0.003338	1.2927	17.	0.008475	0.4753	27.	0.003351	1.2224
8.	0.008534	0.3450	18.	0.003430	0.7752			
9.	0.003456	0.6360	19.	0.003381	1.0517			
10.	0.008457	0.5161	20.	0.003351	1.2224			



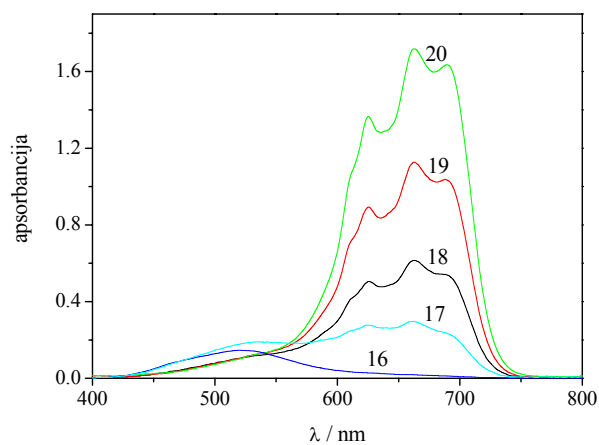
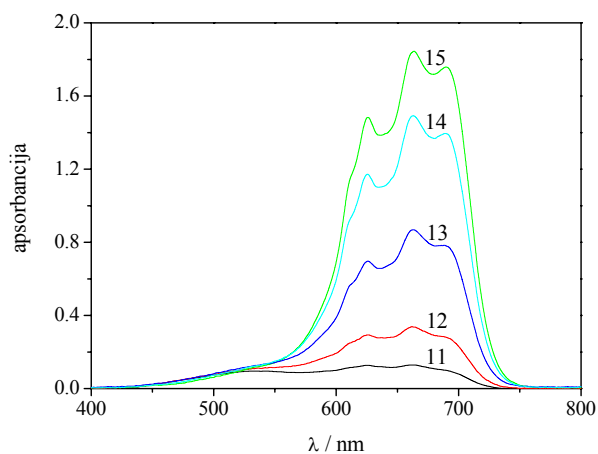
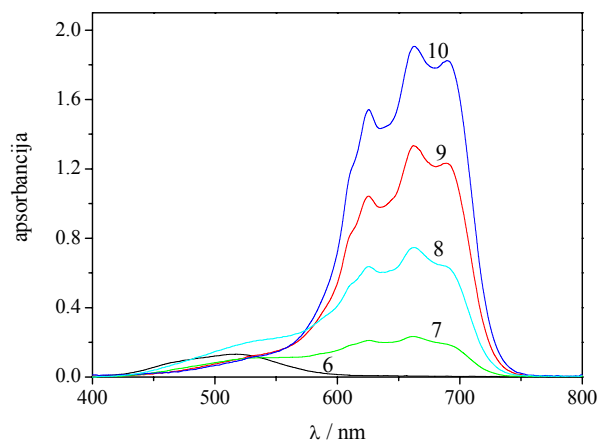
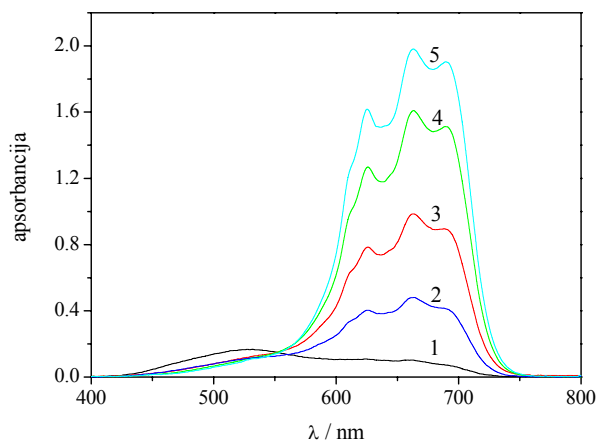
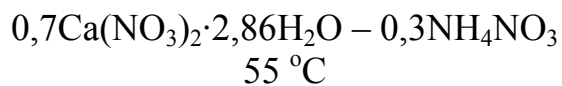
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.02879	0.0000	14.	0.00304	0.45155	27.	0.00566	0.46149
2.	0.00573	0.27278	15.	0.00569	0.36571	28.	0.00338	0.76049
3.	0.00391	0.38805	16.	0.00568	0.41147	29.	0.00287	0.58421
4.	0.00306	0.55843	17.	0.00306	0.61827	30.	0.00291	1.05354
5.	0.00301	0.63022	18.	0.00304	0.68419	31.	0.00307	0.26694
6.	0.00304	0.71159	19.	0.00336	0.85448	32.	0.00291	0.56964
7.	0.00302	0.73462	20.	0.00319	0.99125	33.	0.00312	0.51605
8.	0.00303	0.74564	21.	0.00325	0.10135	34.	0.00302	0.56805
9.	0.00319	0.97811	22.	0.00308	0.20204	35.	0.00306	0.58085
10.	0.00322	1.16313	23.	0.00334	0.45403	36.	0.00153	1.03356
11.	0.00328	1.29655	24.	0.00291	0.53656	37.	0.00325	0.68333
12.	0.00325	0.10135	25.	0.00332	0.30225	38.	0.00338	0.77148
13.	0.00305	0.40132	26.	0.00315	0.65424			



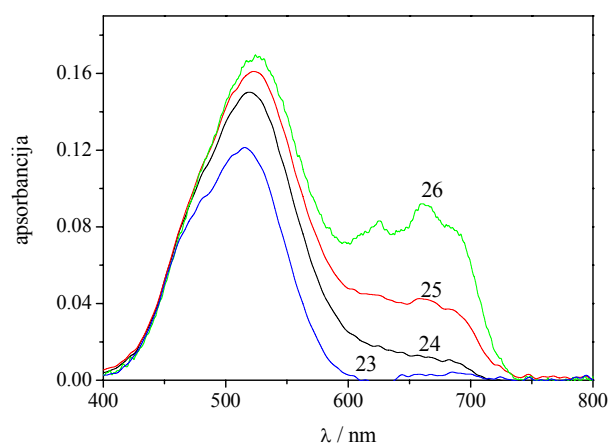
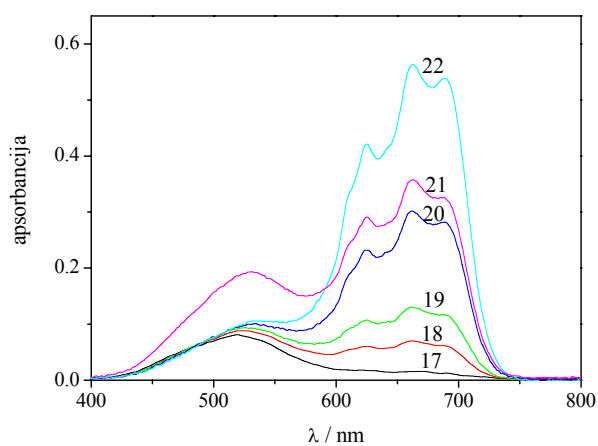
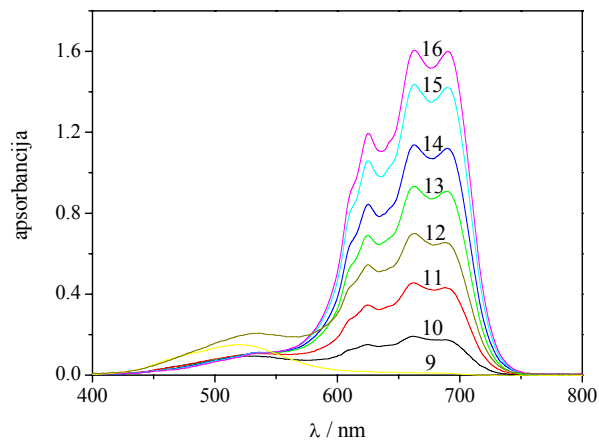
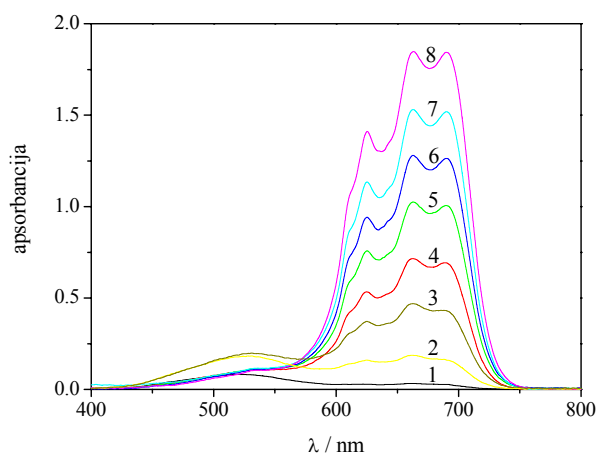
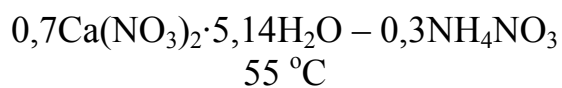
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.02879	0.0000	13.	0.00305	0.40132	25.	0.00315	0.65424
2.	0.00573	0.27278	14.	0.00304	0.45155	26.	0.00566	0.46149
3.	0.00391	0.38805	15.	0.00569	0.36571	27.	0.00338	0.76049
4.	0.00306	0.55843	16.	0.00568	0.41147	28.	0.00291	1.05354
5.	0.00301	0.63022	17.	0.00306	0.61827	29.	0.00307	0.26694
6.	0.00304	0.71159	18.	0.00304	0.68419	30.	0.00312	0.51605
7.	0.00302	0.73462	19.	0.00336	0.85448	31.	0.00302	0.56805
8.	0.00303	0.74564	20.	0.00319	0.99125	32.	0.00306	0.58085
9.	0.00319	0.97811	21.	0.00325	0.10135	33.	0.00325	0.68333
10.	0.00322	1.16313	22.	0.00308	0.20204	34.	0.00338	0.77148
11.	0.00328	1.29655	23.	0.00334	0.45403			
12.	0.00325	0.10135	24.	0.00291	0.53656			



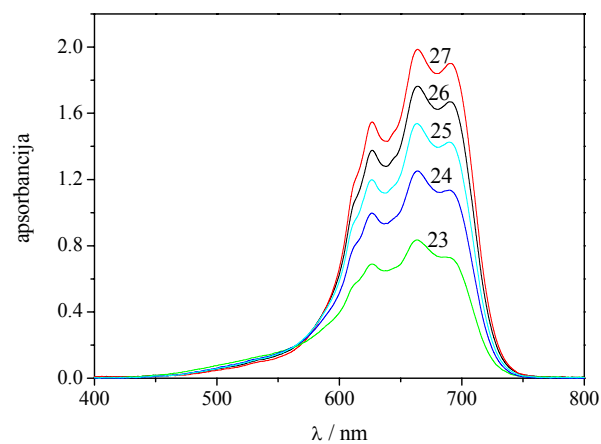
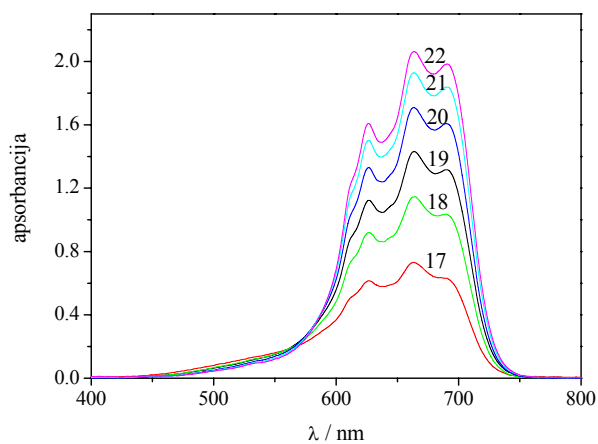
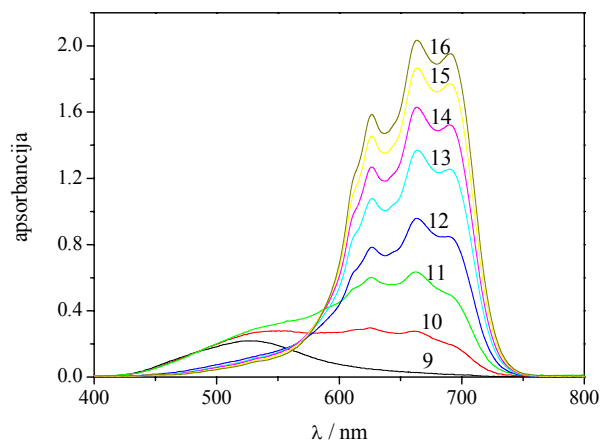
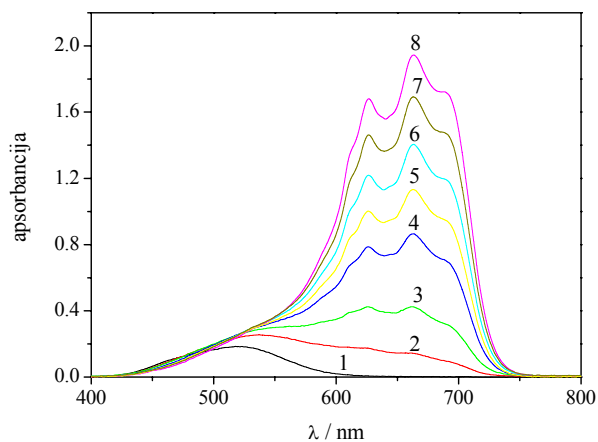
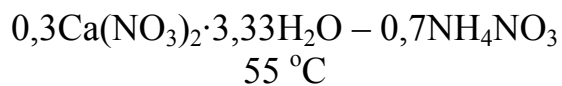
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.02879	0.0000	12.	0.00569	0.36571	23.	0.00566	0.46149
2.	0.00573	0.27278	13.	0.00568	0.41147	24.	0.00338	0.76049
3.	0.00391	0.38805	14.	0.00306	0.61827	25.	0.00291	1.05354
4.	0.00306	0.55843	15.	0.00304	0.68419	26.	0.00307	0.26694
5.	0.00301	0.63022	16.	0.00336	0.85448	27.	0.00291	0.56964
6.	0.00302	0.73462	17.	0.00319	0.99125	28.	0.00312	0.51605
7.	0.00303	0.74564	18.	0.00325	0.10135	29.	0.00302	0.56805
8.	0.00319	0.97811	19.	0.00308	0.20204	30.	0.00306	0.58085
9.	0.00328	1.29655	20.	0.00334	0.45403	31.	0.00325	0.68333
10.	0.00325	0.10135	21.	0.00291	0.53656	32.	0.00338	0.77148
11.	0.00305	0.40132	22.	0.00332	0.30225			



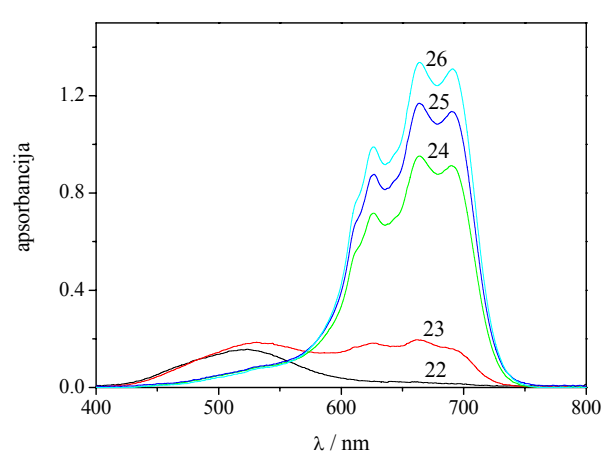
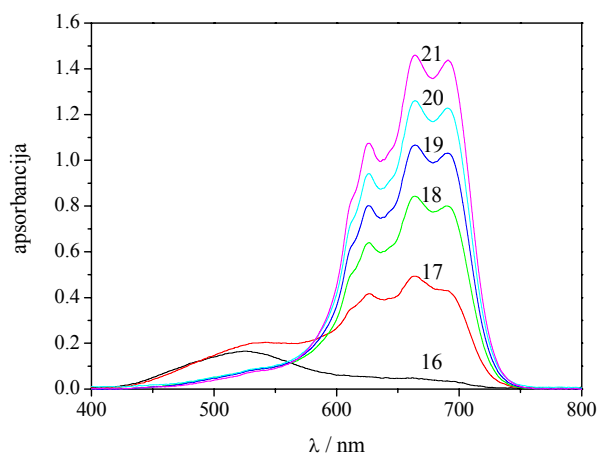
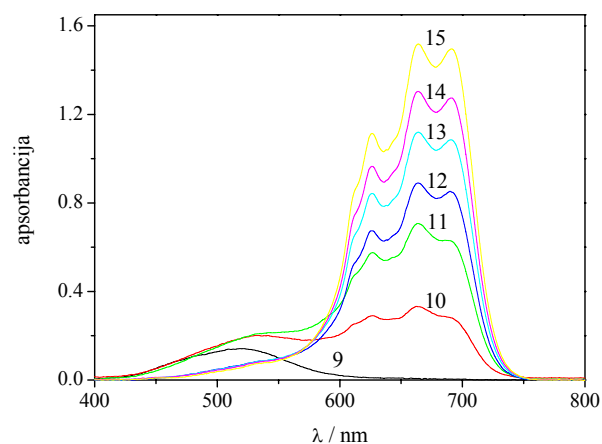
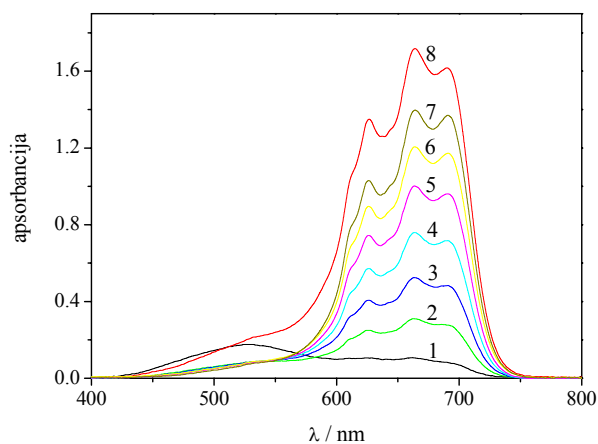
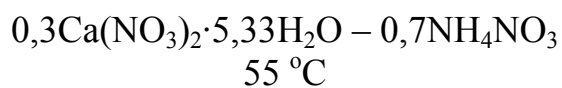
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.007023	0.1409	8.	0.006970	0.2813	15.	0.003927	0.6828
2.	0.004002	0.3231	9.	0.003960	0.5243	16.	0.007049	0.0720
3.	0.003977	0.4428	10.	0.003918	0.7253	17.	0.006997	0.2112
4.	0.003943	0.6034	11.	0.004028	0.2034	18.	0.003994	0.3640
5.	0.003909	0.7685	12.	0.004011	0.2826	19.	0.003952	0.5636
6.	0.007200	0.0000	13.	0.003982	0.4211	20.	0.003935	0.6428
7.	0.004019	0.2434	14.	0.003968	0.4832			



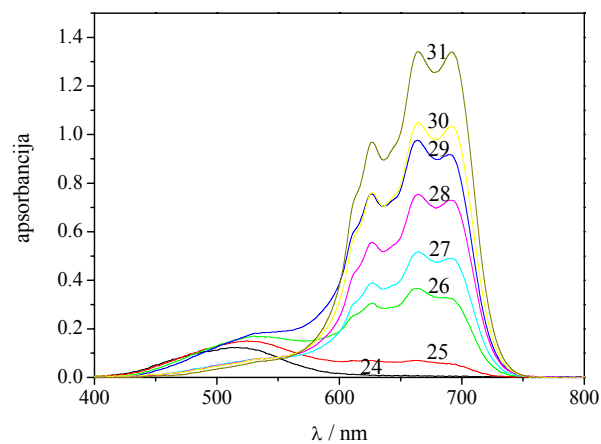
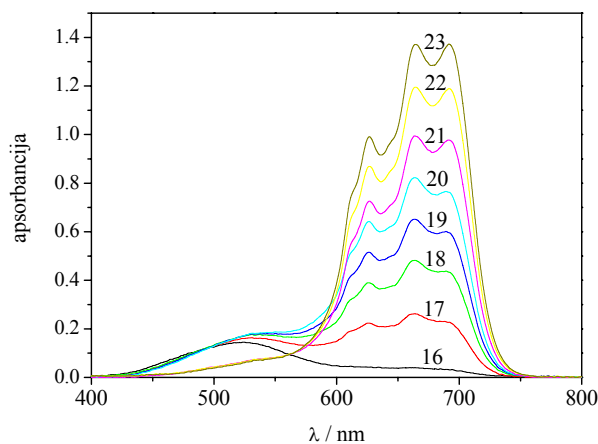
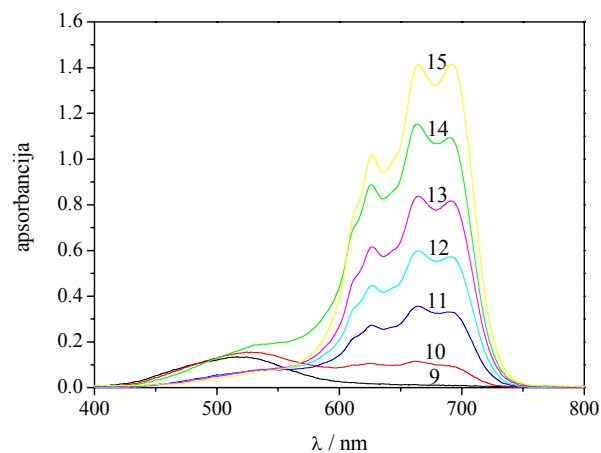
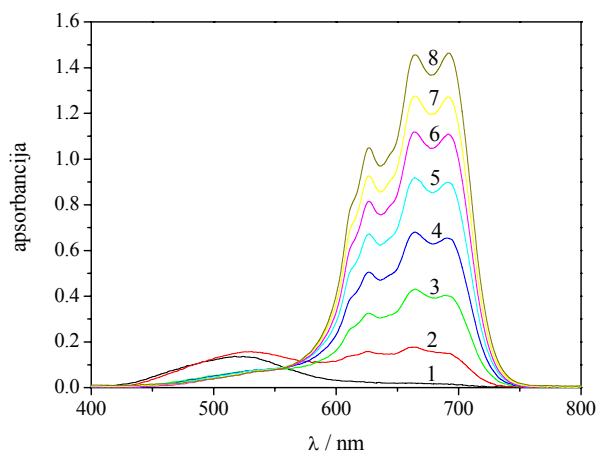
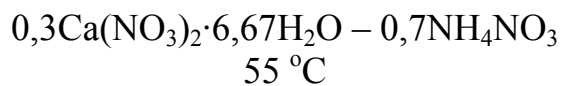
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.005134	0.3643	10.	0.005051	0.6723	19.	0.005078	0.5698
2.	0.009963	0.5068	11.	0.004996	0.8773	20.	0.010181	0.1019
3.	0.009858	0.7071	12.	0.009807	0.8065	21.	0.009910	0.6073
4.	0.004944	1.0786	13.	0.004918	1.1785	22.	0.004970	0.9766
5.	0.004899	1.2522	14.	0.004879	1.3277	23.	0.010236	0.0000
6.	0.004860	1.4040	15.	0.004842	1.4764	24.	0.010125	0.2037
7.	0.004822	1.5539	16.	0.004804	1.6244	25.	0.010071	0.3049
8.	0.004748	1.8526	17.	0.005162	0.2605	26.	0.010017	0.4062
9.	0.010125	0.2037	18.	0.005106	0.4673			



Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008500	0.0000	10.	0.008410	0.2134	19.	0.003373	0.6913
2.	0.008430	0.1694	11.	0.008373	0.2961	20.	0.003351	0.8187
3.	0.008391	0.2544	12.	0.003404	0.5208	21.	0.003324	0.9698
4.	0.008353	0.3407	13.	0.003377	0.6706	22.	0.003302	1.0976
5.	0.008335	0.3802	14.	0.003358	0.7761	23.	0.003410	0.4858
6.	0.008317	0.4222	15.	0.003334	0.9154	24.	0.003386	0.6229
7.	0.008299	0.4635	16.	0.003308	1.0636	25.	0.003366	0.7339
8.	0.008280	0.5060	17.	0.003417	0.4513	26.	0.003343	0.8611
9.	0.008468	0.0848	18.	0.003392	0.5886	27.	0.003314	1.0300

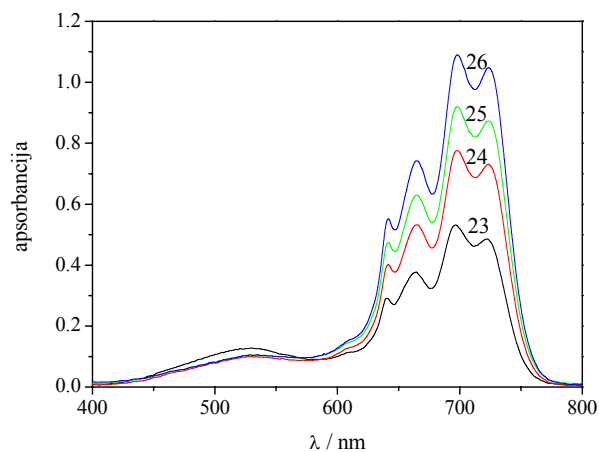
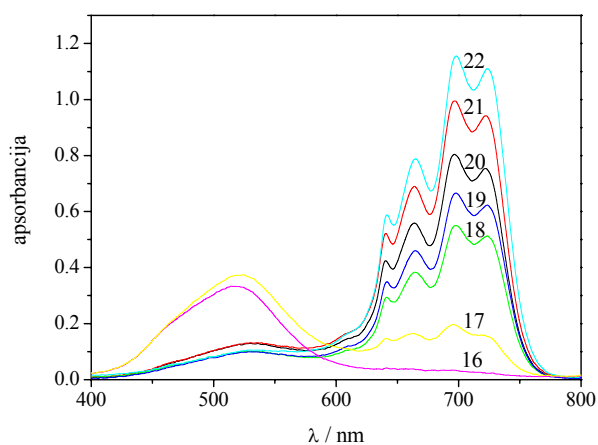
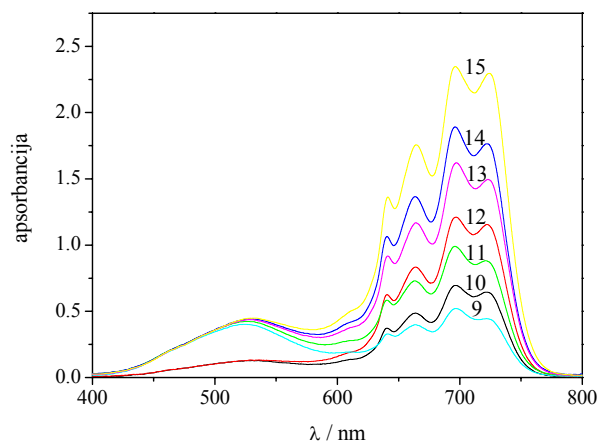
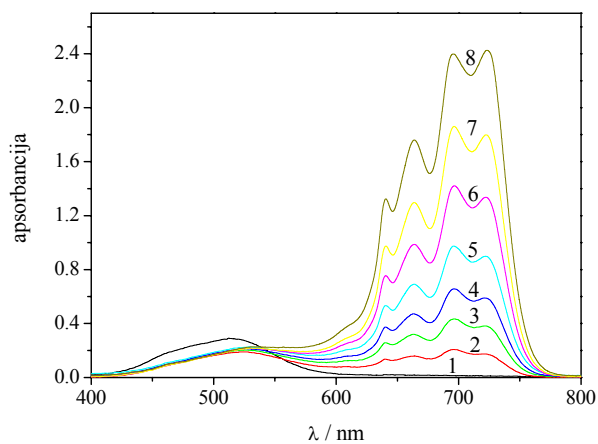
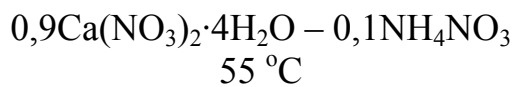


Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008354	0.3387	10.	0.008280	0.5064	19.	0.003276	1.2412
2.	0.003372	0.6911	11.	0.008207	0.6727	20.	0.003248	1.4070
3.	0.003342	0.8615	12.	0.003298	1.1150	21.	0.003213	1.6139
4.	0.003313	1.0308	13.	0.003269	1.2821	22.	0.008430	0.1696
5.	0.003283	1.1987	14.	0.003240	1.4523	23.	0.008317	0.4219
6.	0.003255	1.3655	15.	0.003199	1.6963	24.	0.003291	1.1564
7.	0.003227	1.5313	16.	0.008392	0.2536	25.	0.003261	1.3272
8.	0.008066	1.0025	17.	0.008244	0.5882	26.	0.003234	1.4909
9.	0.008468	0.0000	18.	0.003305	1.0729			

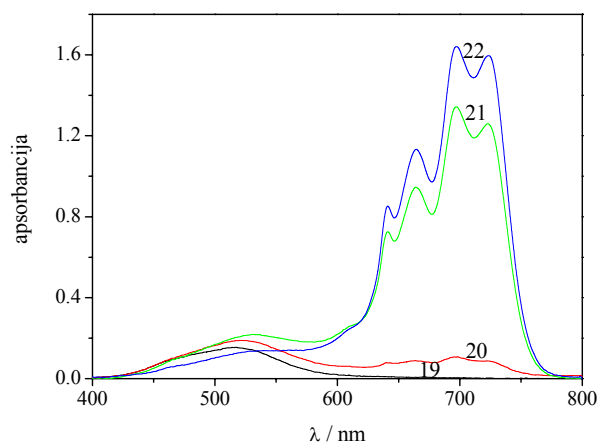
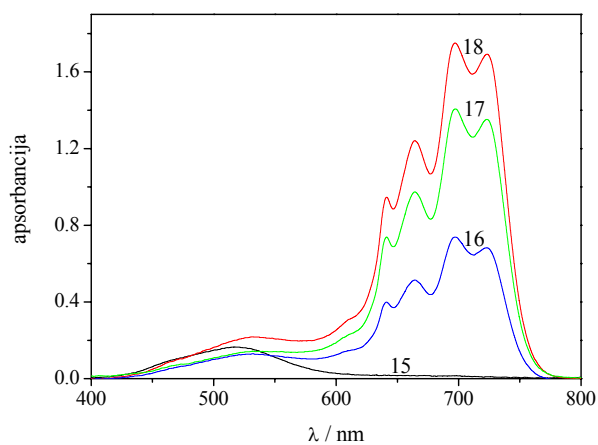
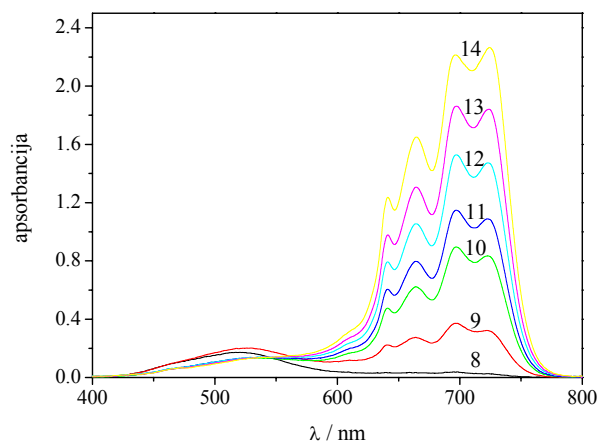
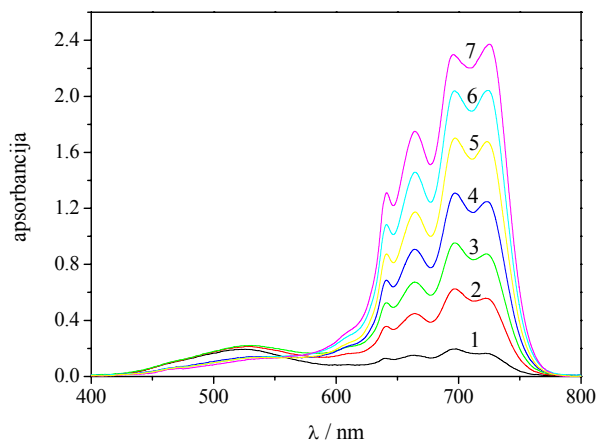
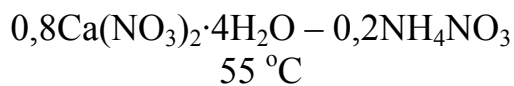


Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Cl}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.008466	0.2546	12.	0.003265	1.2244	23.	0.003088	2.0073
2.	0.008289	0.5797	13.	0.003214	1.4465	24.	0.008559	0.0000
3.	0.003299	1.0721	14.	0.007993	1.1190	25.	0.008377	0.4188
4.	0.003248	1.2992	15.	0.003073	2.0741	26.	0.008201	0.7397
5.	0.003198	1.5189	16.	0.008421	0.3370	27.	0.003282	1.1491
6.	0.003150	1.7324	17.	0.008245	0.6596	28.	0.003231	1.3733
7.	0.003118	1.8710	18.	0.008159	0.8160	29.	0.008034	1.0441
8.	0.003058	2.1402	19.	0.008117	0.8933	30.	0.003166	1.6620
9.	0.008512	0.1701	20.	0.008075	0.9699	31.	0.003103	1.9395
10.	0.008332	0.5001	21.	0.003182	1.5909	32.		
11.	0.003316	0.9949	22.	0.003134	1.8021	33.		

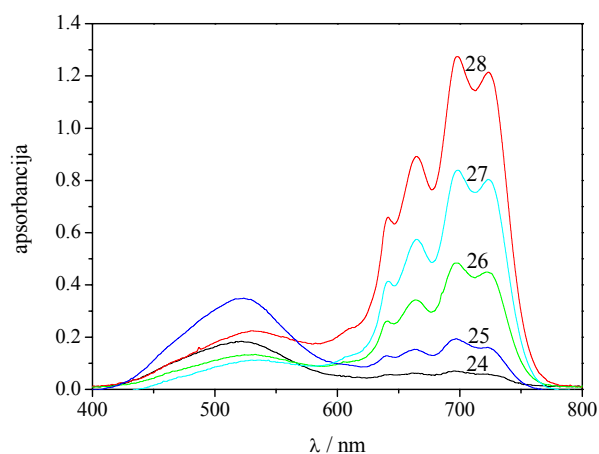
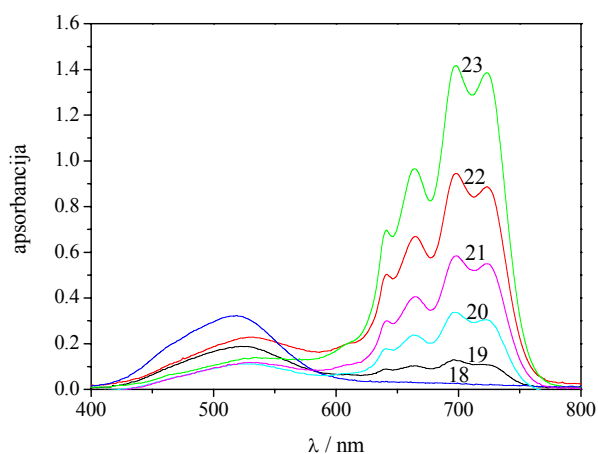
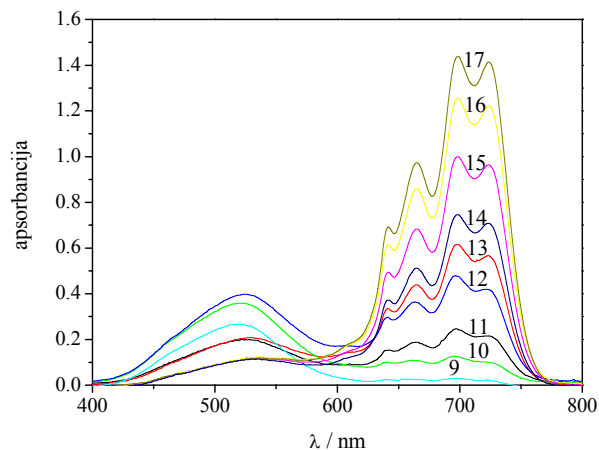
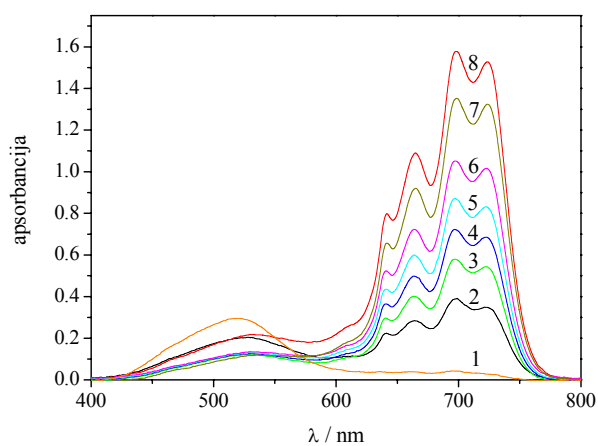
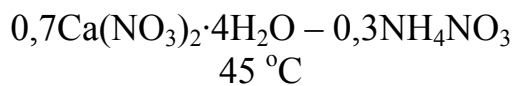
VIII.2 APSORPCIONI SPEKTRI BROMIDNIH KOMPLEKSA



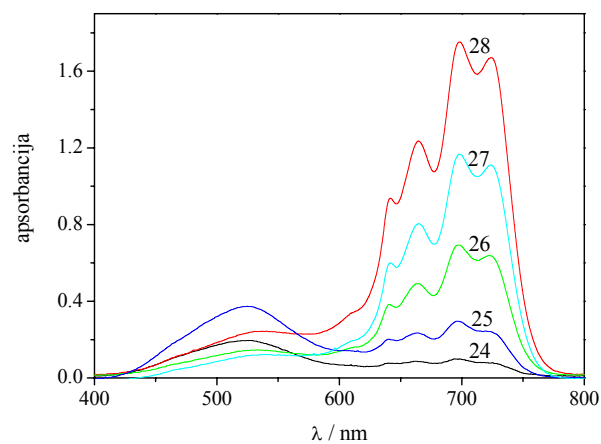
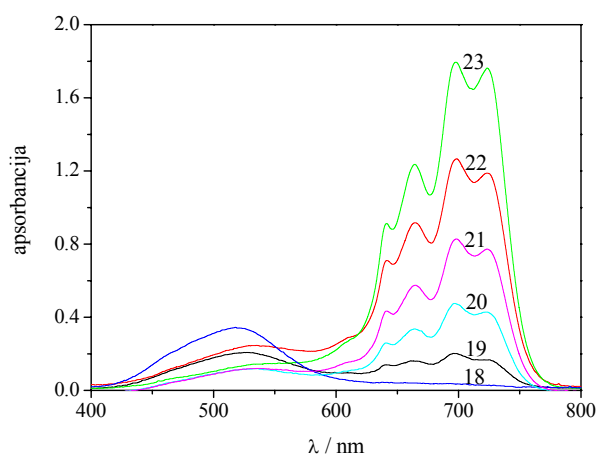
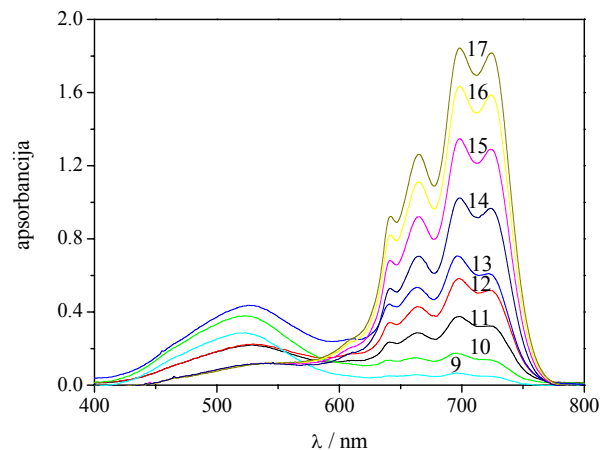
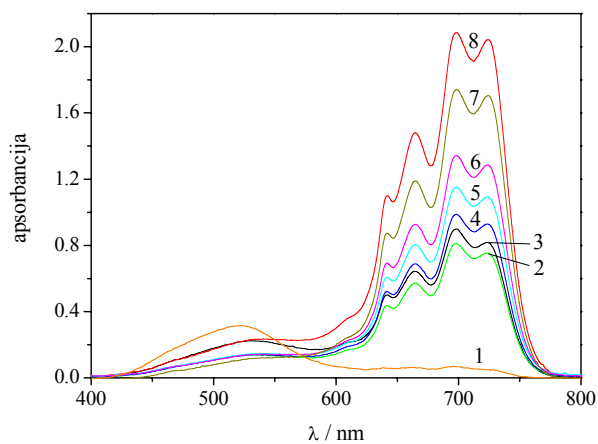
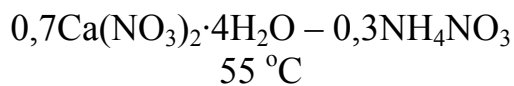
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.02008	0.0000	10.	0.005413	0.9393	19.	0.004162	0.9387
2.	0.009539	0.4947	11.	0.018894	0.6349	20.	0.005476	0.8160
3.	0.009435	0.6104	12.	0.005388	0.9907	21.	0.005446	0.8750
4.	0.009365	0.6901	13.	0.018705	0.7418	22.	0.004111	1.0710
5.	0.009280	0.7866	14.	0.018618	0.7913	23.	0.005505	0.7597
6.	0.009195	0.8857	15.	0.018530	0.8422	24.	0.004196	0.8513
7.	0.009111	0.9846	16.	0.019696	0.1999	25.	0.004145	0.9831
8.	0.009035	1.0785	17.	0.019323	0.3985	26.	0.004041	1.2710
9.	0.019106	0.5171	18.	0.004179	0.8944			



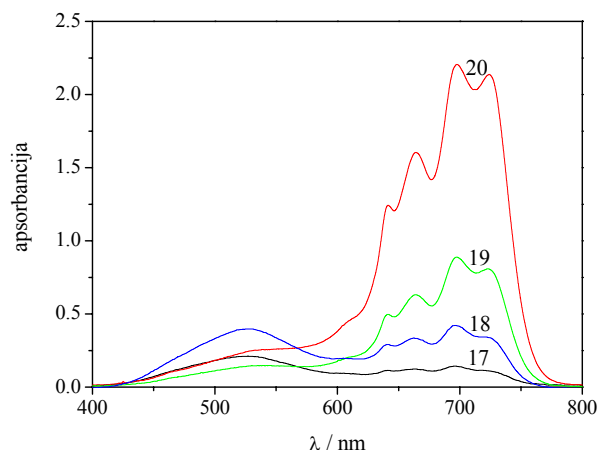
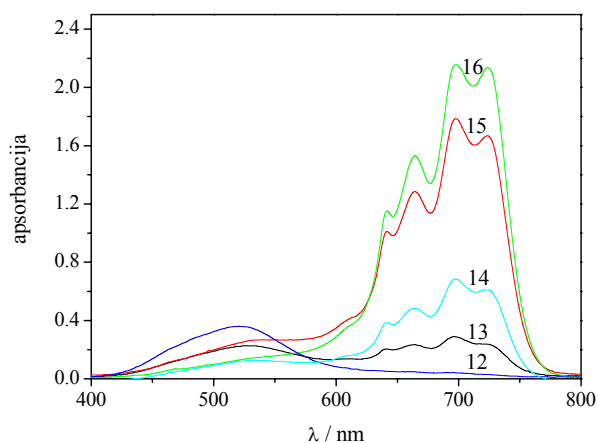
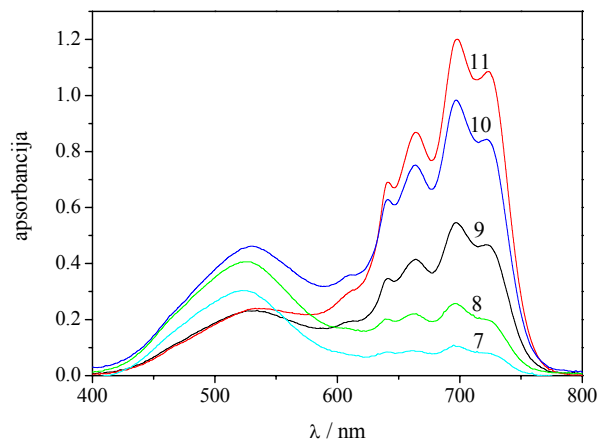
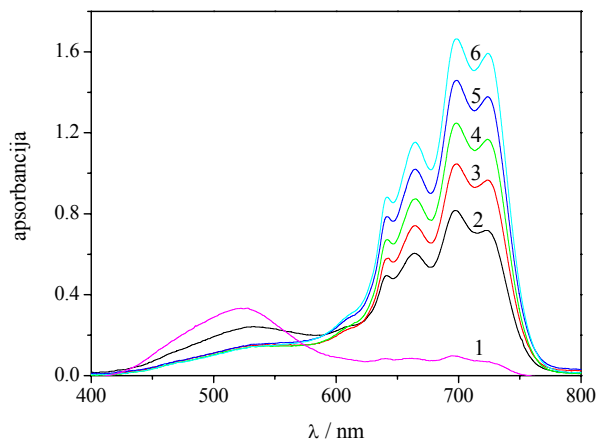
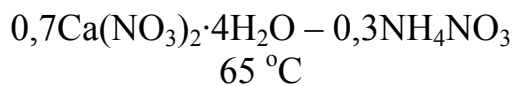
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009712	0.5041	9.	0.009617	0.6076	17.	0.005486	1.0389
2.	0.009530	0.7045	10.	0.005559	0.8963	18.	0.009269	1.0023
3.	0.009440	0.8058	11.	0.005525	0.9624	19.	0.010096	0.0000
4.	0.005500	1.0106	12.	0.005470	1.0703	20.	0.009803	0.4058
5.	0.005428	1.1558	13.	0.005408	1.1953	21.	0.009353	0.9045
6.	0.005385	1.2422	14.	0.005362	1.2888	22.	0.005443	1.1257
7.	0.005329	1.3578	15.	0.009996	0.2036			
8.	0.009899	0.3045	16.	0.005591	0.8349			



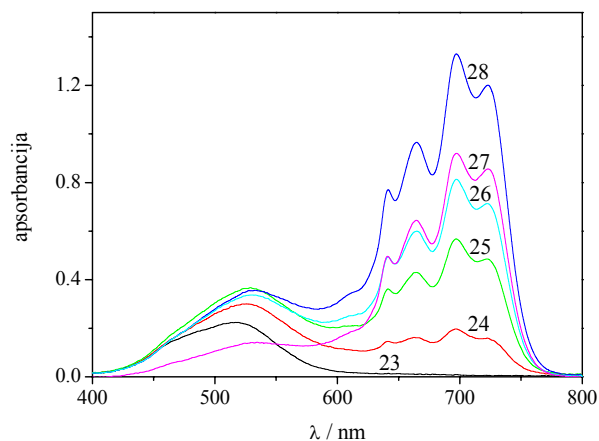
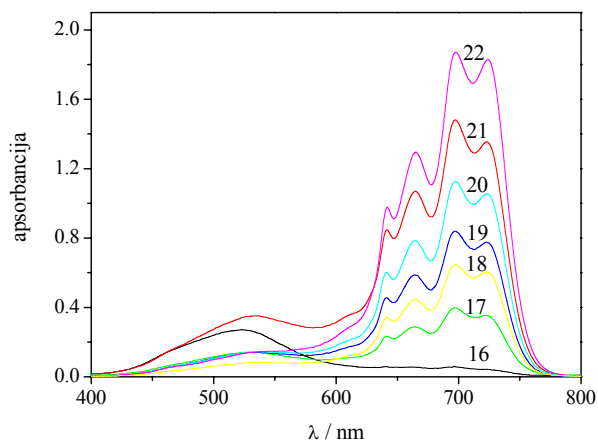
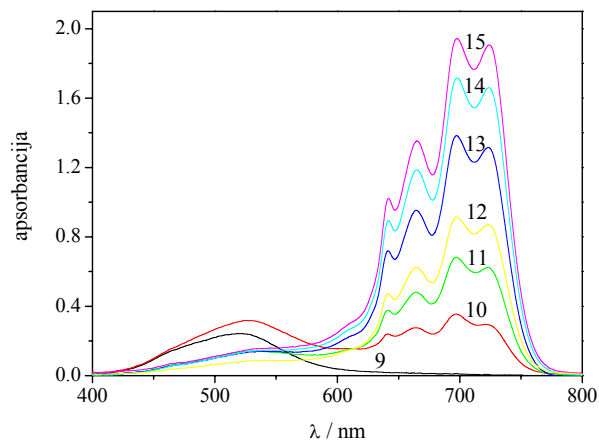
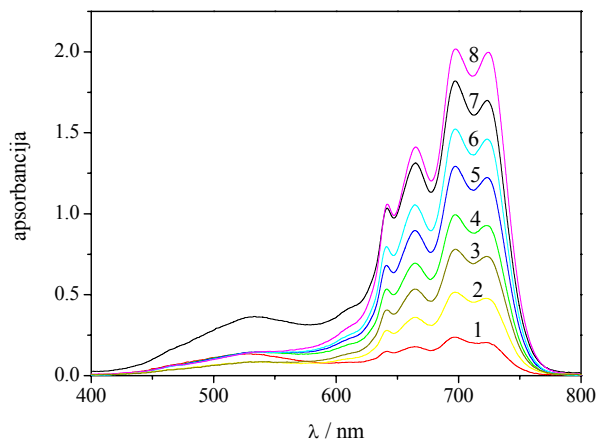
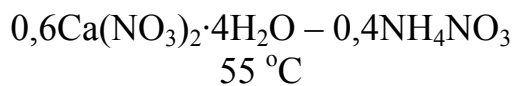
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.019471	0.4638	11.	0.019212	0.6047	21.	0.005519	0.9836
2.	0.009364	0.6915	12.	0.009277	0.7904	22.	0.009191	0.8910
3.	0.005593	0.8984	13.	0.019103	0.6650	23.	0.005443	1.1924
4.	0.005560	0.9617	14.	0.005550	0.9221	24.	0.009628	0.3978
5.	0.005532	1.0164	15.	0.005489	1.0411	25.	0.019361	0.5233
6.	0.005499	1.0810	16.	0.005402	1.2161	26.	0.005623	0.8396
7.	0.005424	1.1721	17.	0.005389	1.2432	27.	0.005460	1.0991
8.	0.009032	1.0794	18.	0.019966	0.0000	28.	0.009113	0.9826
9.	0.019583	0.4040	19.	0.009539	0.4956			
10.	0.009450	0.5939	20.	0.005654	0.7807			



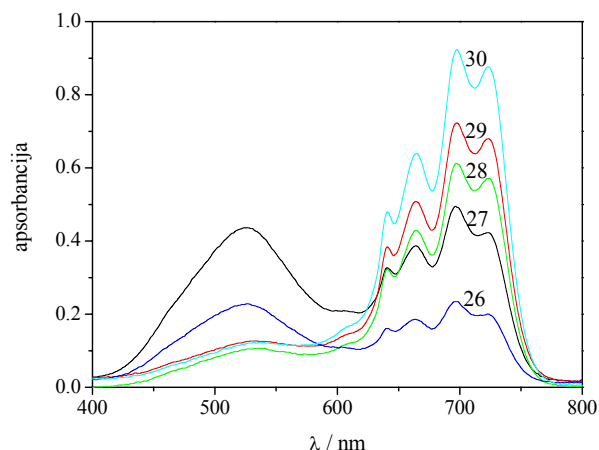
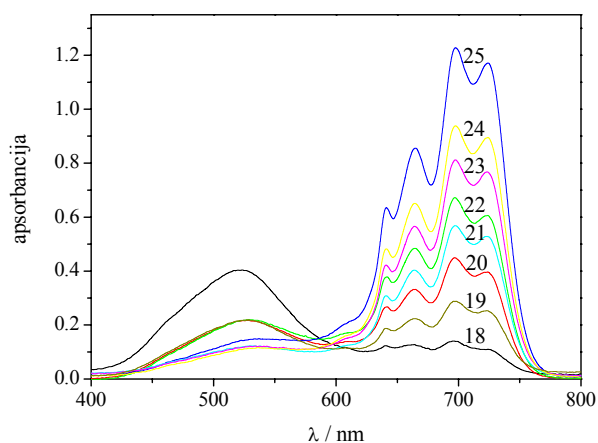
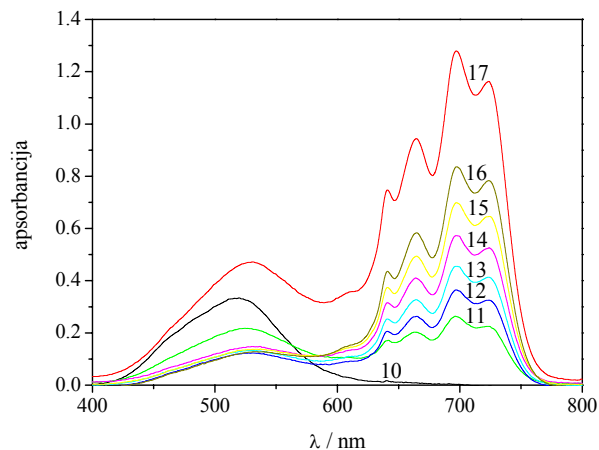
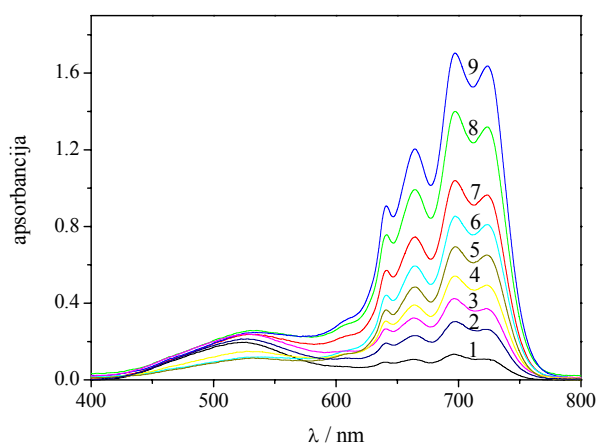
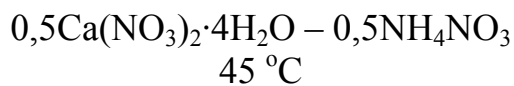
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.019471	0.4638	11.	0.019212	0.6047	21.	0.005519	0.9836
2.	0.009364	0.6915	12.	0.009277	0.7904	22.	0.009191	0.8910
3.	0.005593	0.8984	13.	0.019103	0.6650	23.	0.005443	1.1924
4.	0.005560	0.9617	14.	0.005550	0.9221	24.	0.009628	0.3978
5.	0.005532	1.0164	15.	0.005489	1.0411	25.	0.019361	0.5233
6.	0.005499	1.0810	16.	0.005402	1.2161	26.	0.005623	0.8396
7.	0.005424	1.1721	17.	0.005389	1.2432	27.	0.005460	1.0991
8.	0.009032	1.0794	18.	0.019966	0.0000	28.	0.009113	0.9826
9.	0.019583	0.4040	19.	0.009539	0.4956			
10.	0.009450	0.5939	20.	0.005654	0.7807			



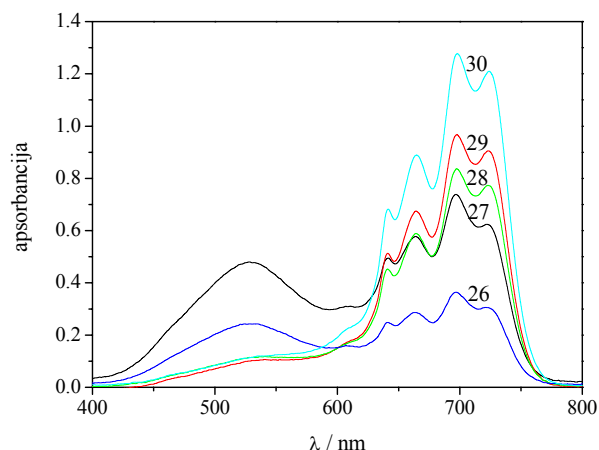
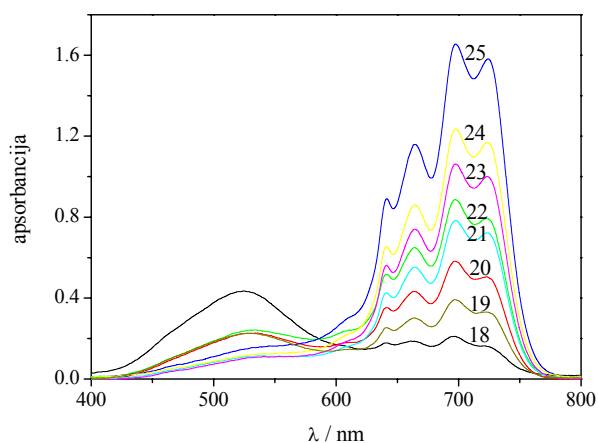
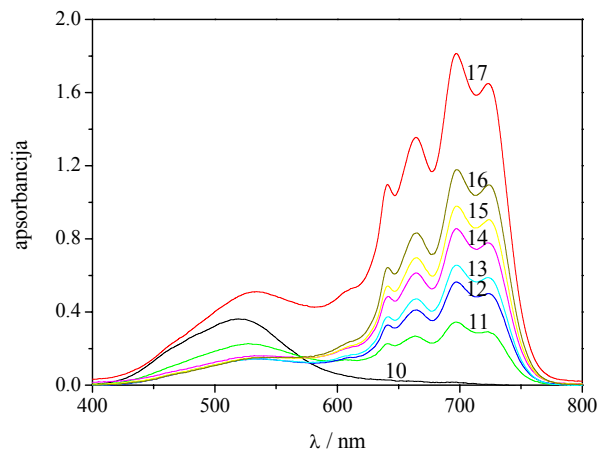
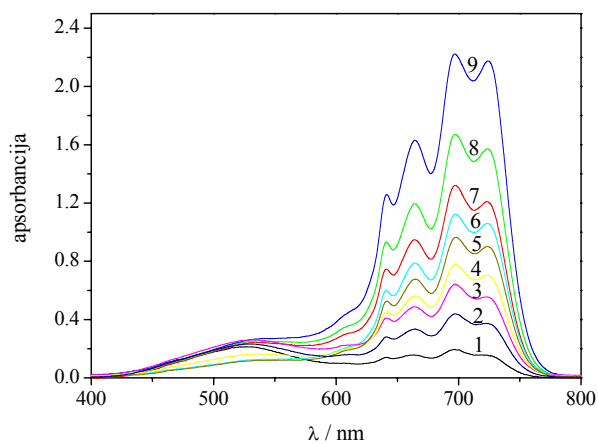
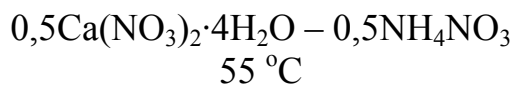
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.019471	0.4638	8.	0.009450	0.5939	15.	0.009191	0.8910
2.	0.009364	0.6915	9.	0.019212	0.6047	16.	0.005443	1.1924
3.	0.005593	0.8984	10.	0.009277	0.7904	17.	0.009628	0.3978
4.	0.005560	0.9617	11.	0.019103	0.6650	18.	0.019361	0.5233
5.	0.005532	1.0164	12.	0.019966	0.0000	19.	0.005623	0.8396
6.	0.005499	1.0810	13.	0.009539	0.4956	20.	0.009113	0.9826
7.	0.019583	0.4040	14.	0.005654	0.7807			



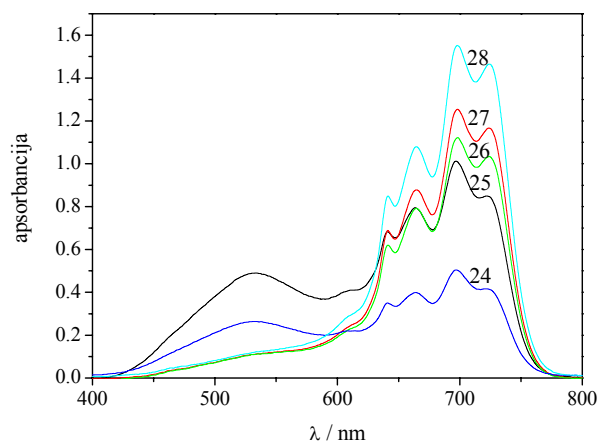
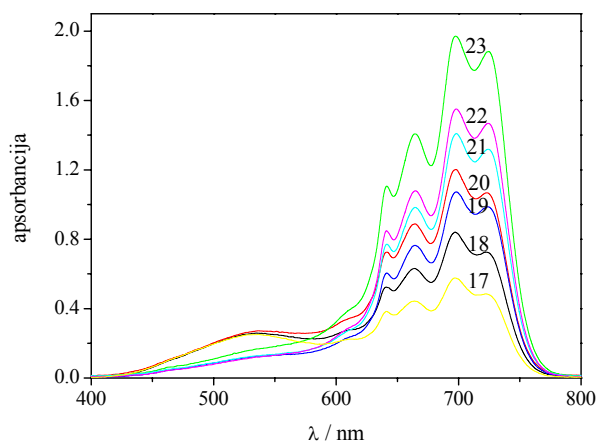
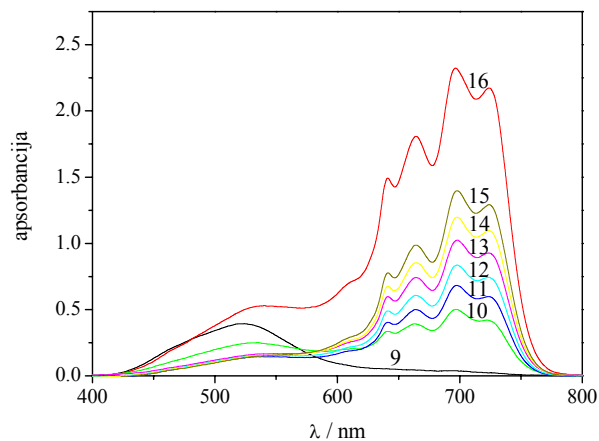
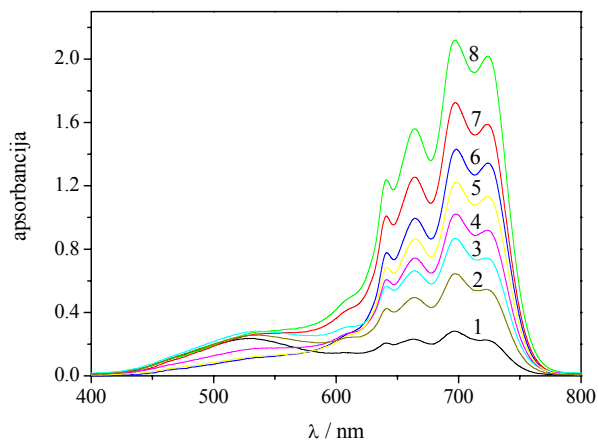
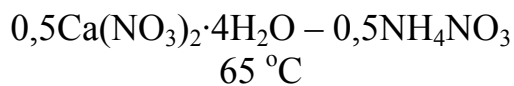
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.005763	0.6029	11.	0.005635	0.8428	21.	0.013872	0.8121
2.	0.003205	0.9304	12.	0.003146	1.1319	22.	0.005455	1.1946
3.	0.003165	1.0638	13.	0.005513	1.0783	23.	0.014993	0.0000
4.	0.005574	0.9597	14.	0.005469	1.1658	24.	0.014359	0.4468
5.	0.005529	1.0478	15.	0.005438	1.2272	25.	0.014161	0.5928
6.	0.005493	1.1186	16.	0.014565	0.2984	26.	0.014063	0.6667
7.	0.013780	0.8840	17.	0.005699	0.7217	27.	0.005588	0.9331
8.	0.005426	1.2531	18.	0.003185	0.9977	28.	0.013957	0.7470
9.	0.014776	0.1498	19.	0.005604	0.9008			
10.	0.014255	0.5231	20.	0.005552	1.0018			



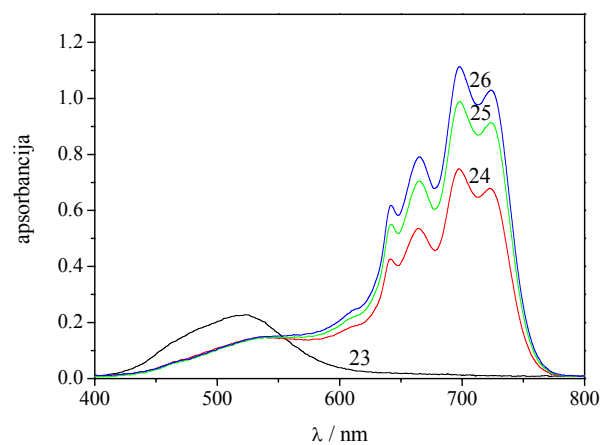
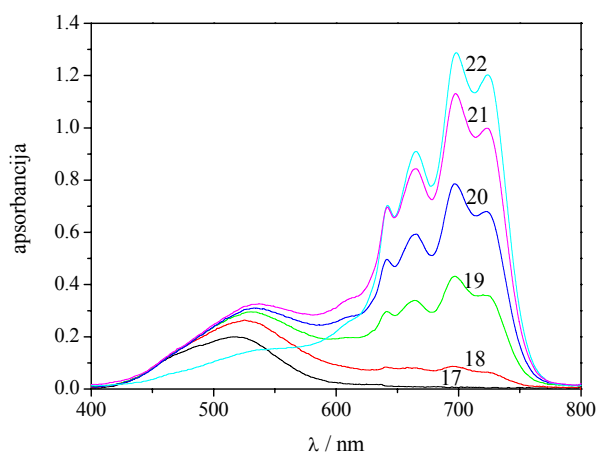
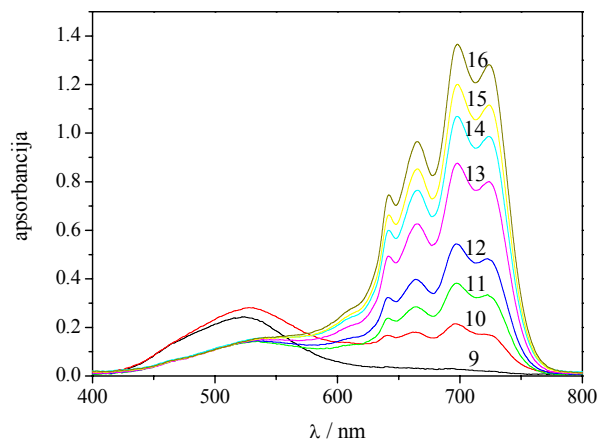
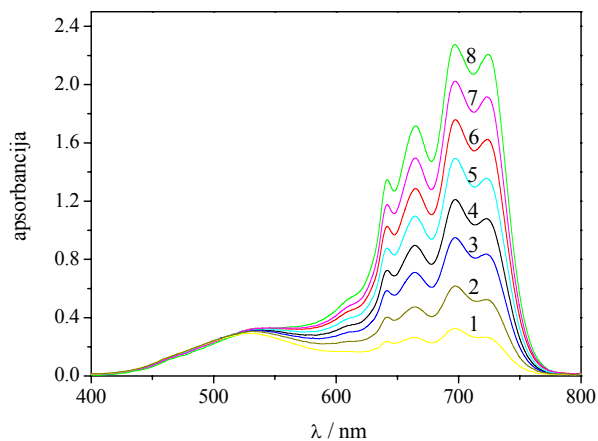
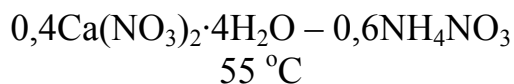
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009538	0.4962	11.	0.009450	0.5939	21.	0.004111	0.9761
2.	0.009604	0.6327	12.	0.005576	0.7695	22.	0.009278	0.7892
3.	0.009960	0.6412	13.	0.005546	0.8276	23.	0.005576	0.7695
4.	0.005986	0.8873	14.	0.005516	0.8851	24.	0.004038	1.1710
5.	0.004087	1.0399	15.	0.005484	0.9474	25.	0.005398	1.1187
6.	0.004054	1.1269	16.	0.005456	1.0033	26.	0.009961	0.4632
7.	0.009195	0.8853	17.	0.018514	0.7873	27.	0.018856	0.5923
8.	0.009112	0.9836	18.	0.019213	0.3957	28.	0.004102	0.9986
9.	0.009032	1.0786	19.	0.009621	0.6133	29.	0.004079	1.0613
10.	0.019579	0.0000	20.	0.004062	1.1051	30.	0.004047	1.1475



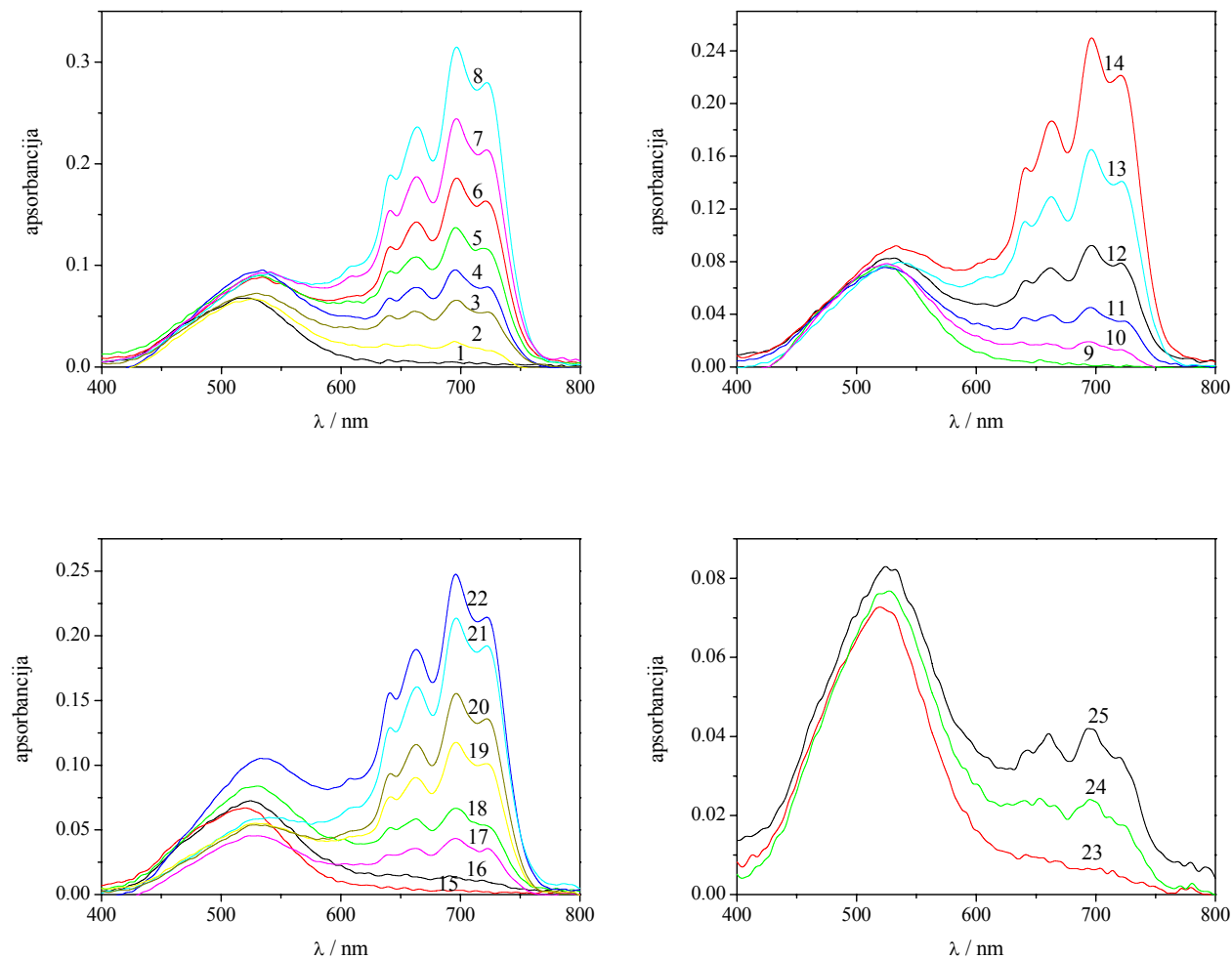
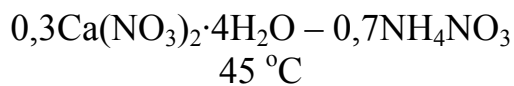
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009538	0.4962	11.	0.009450	0.5939	21.	0.004111	0.9761
2.	0.009604	0.6327	12.	0.005576	0.7695	22.	0.009278	0.7892
3.	0.009960	0.6412	13.	0.005546	0.8276	23.	0.005576	0.7695
4.	0.005986	0.8873	14.	0.005516	0.8851	24.	0.004038	1.1710
5.	0.004087	1.0399	15.	0.005484	0.9474	25.	0.005398	1.1187
6.	0.004054	1.1269	16.	0.005456	1.0033	26.	0.009961	0.4632
7.	0.009195	0.8853	17.	0.018514	0.7873	27.	0.018856	0.5923
8.	0.009112	0.9836	18.	0.019213	0.3957	28.	0.004102	0.9986
9.	0.009032	1.0786	19.	0.009621	0.6133	29.	0.004079	1.0613
10.	0.019579	0.0000	20.	0.004062	1.1051	30.	0.004047	1.1475



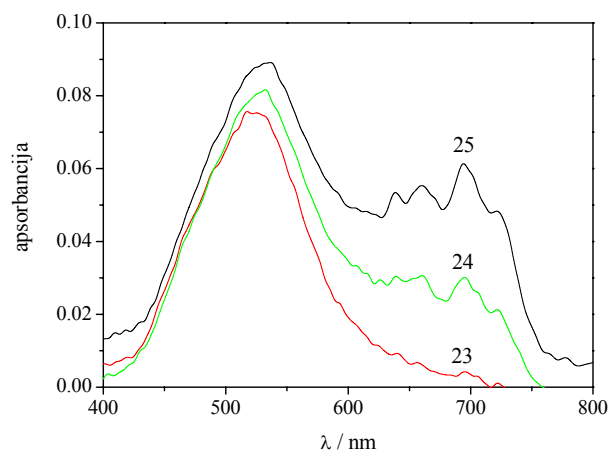
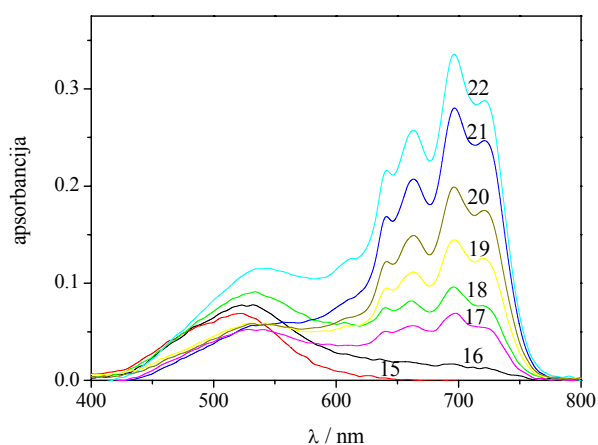
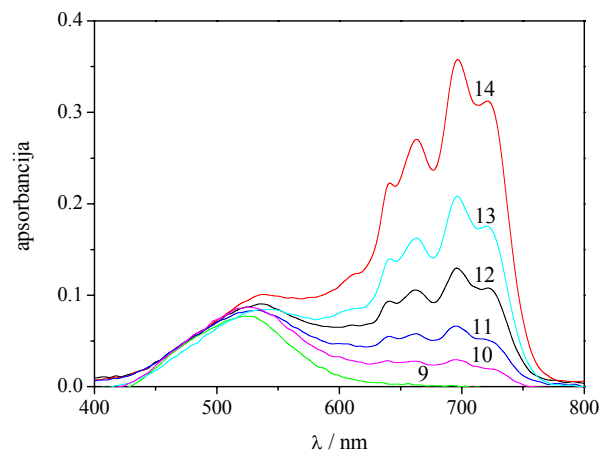
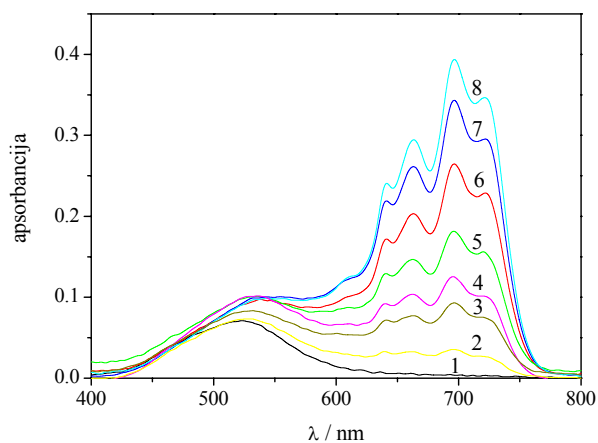
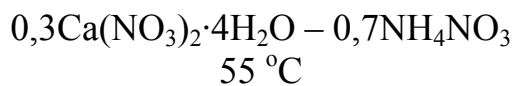
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009538	0.4962	11.	0.005576	0.7695	21.	0.005576	0.7695
2.	0.009604	0.6327	12.	0.005546	0.8276	22.	0.004038	1.1710
3.	0.009960	0.6412	13.	0.005516	0.8851	23.	0.005398	1.1187
4.	0.005986	0.8873	14.	0.005484	0.9474	24.	0.009961	0.4632
5.	0.004087	1.0399	15.	0.005456	1.0033	25.	0.018856	0.5923
6.	0.004054	1.1269	16.	0.018514	0.7873	26.	0.004102	0.9986
7.	0.009195	0.8853	17.	0.009621	0.6133	27.	0.004079	1.0613
8.	0.009112	0.9836	18.	0.004062	1.1051	28.	0.004047	1.1475
9.	0.019579	0.0000	19.	0.004111	0.9761			
10.	0.009450	0.5939	20.	0.009278	0.7892			



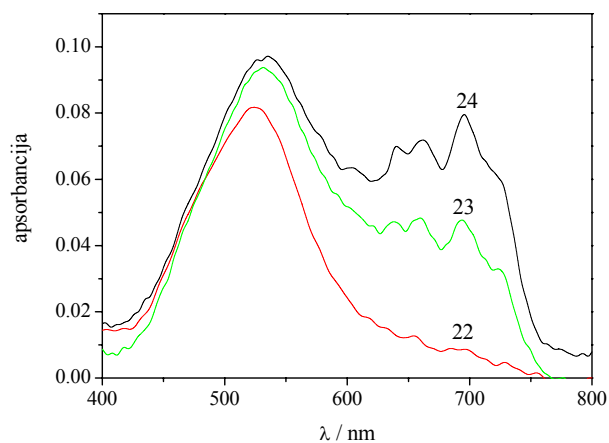
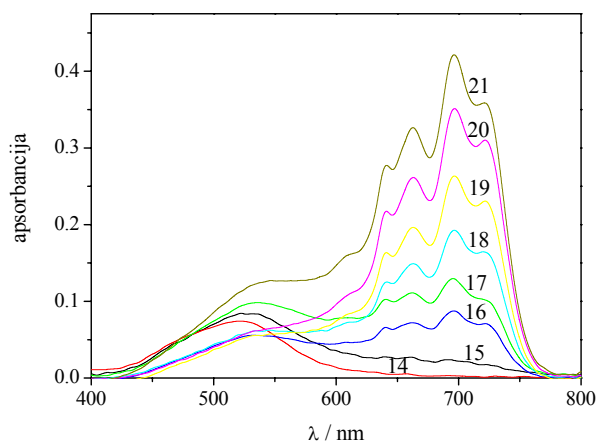
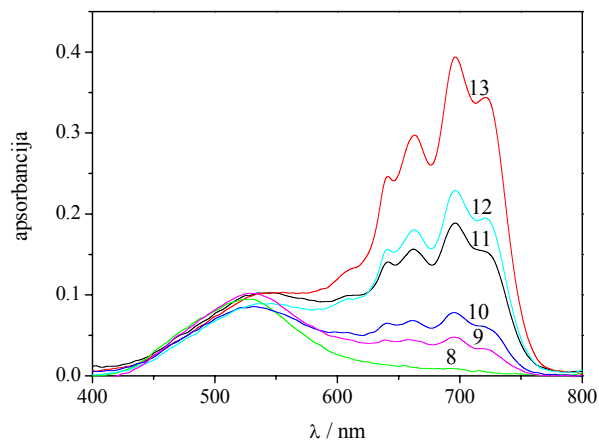
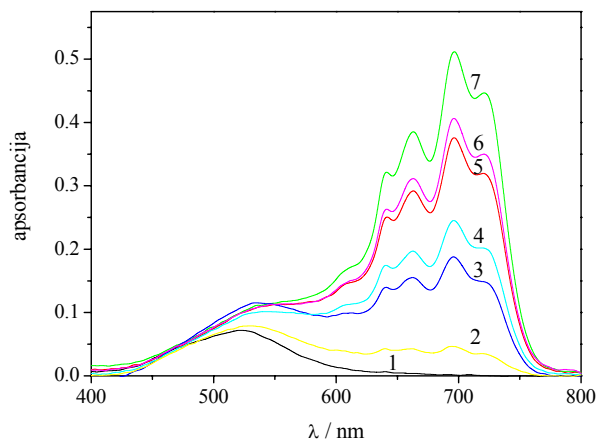
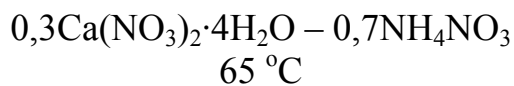
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.011405	0.5344	10.	0.011467	0.4773	19.	0.011339	0.5958
2.	0.011272	0.6588	11.	0.004667	0.7411	20.	0.011217	0.7105
3.	0.011154	0.7705	12.	0.004625	0.8383	21.	0.011130	0.7935
4.	0.011092	0.8305	13.	0.004573	0.9594	22.	0.004512	1.1039
5.	0.011034	0.8865	14.	0.004541	1.0344	23.	0.011869	0.1193
6.	0.010976	0.9435	15.	0.004522	1.0809	24.	0.004583	0.9360
7.	0.010915	1.0034	16.	0.004502	1.1286	25.	0.004552	1.0102
8.	0.010857	1.0609	17.	0.01201	0.0000	26.	0.004533	1.0553
9.	0.011732	0.2392	18.	0.011599	0.3583			



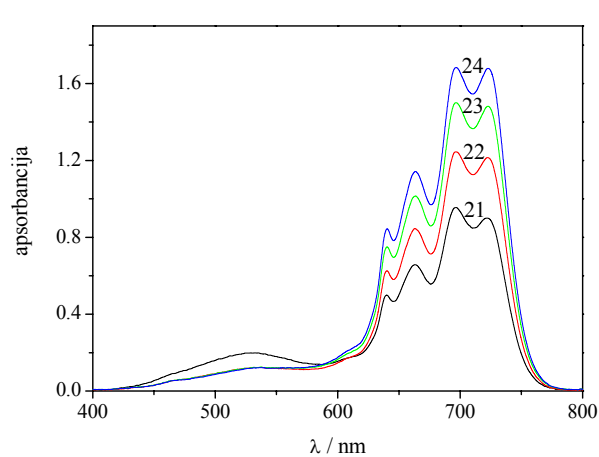
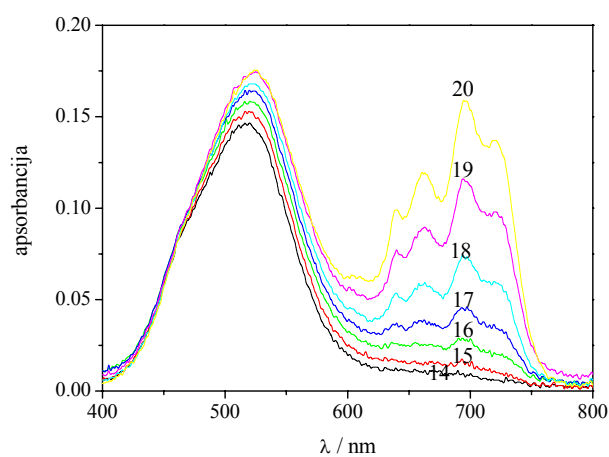
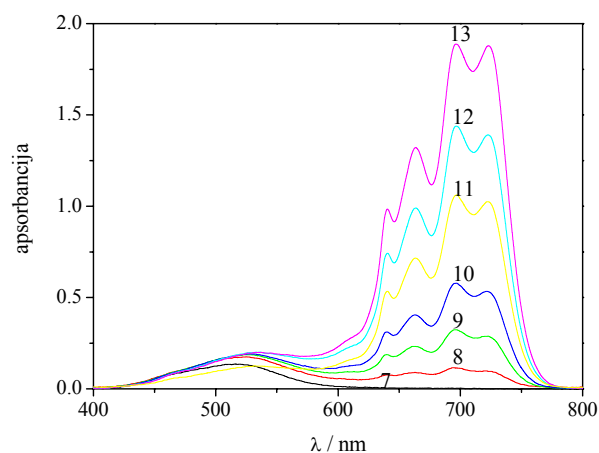
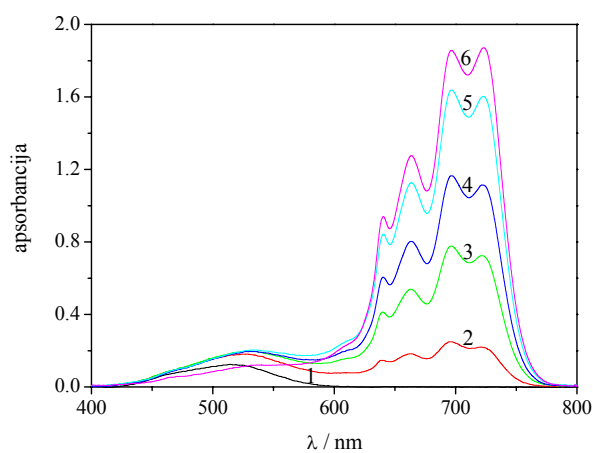
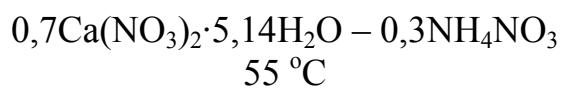
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.003152	0.1590	10.	0.003831	0.3963	19.	0.001848	0.7894
2.	0.003069	0.4343	11.	0.003046	0.5146	20.	0.001832	0.8836
3.	0.003023	0.5929	12.	0.003012	0.6334	21.	0.001820	0.9549
4.	0.003760	0.5913	13.	0.002979	0.7517	22.	0.003692	0.7854
5.	0.002990	0.7109	14.	0.002947	0.8664	23.	0.003127	0.2390
6.	0.002968	0.7887	15.	0.003177	0.0000	24.	0.003080	0.3965
7.	0.002957	0.8295	16.	0.003104	0.3187	25.	0.003057	0.4767
8.	0.002937	0.9041	17.	0.001883	0.5928			
9.	0.003905	0.1982	18.	0.003034	0.5552			



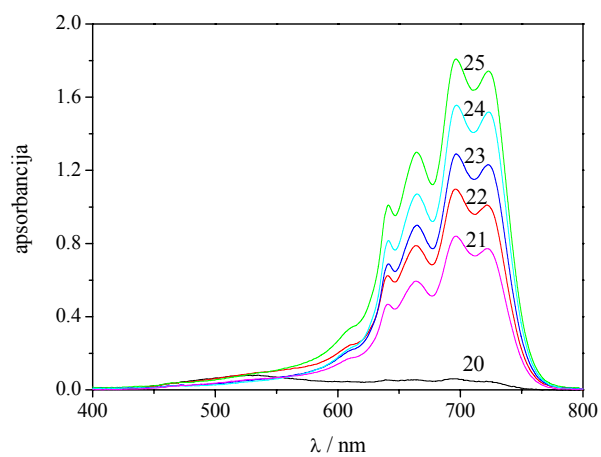
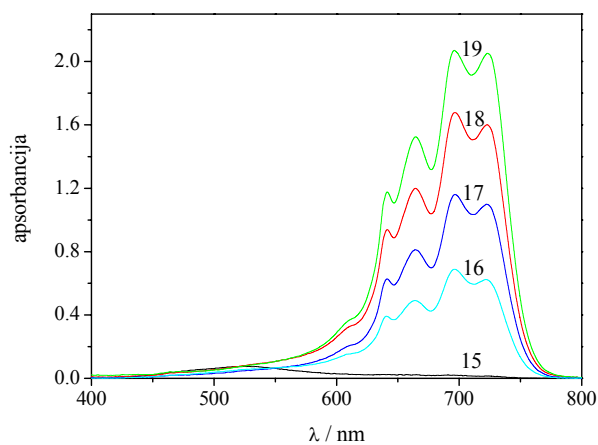
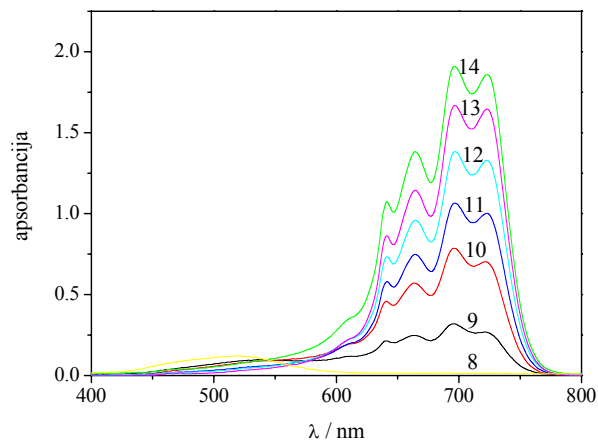
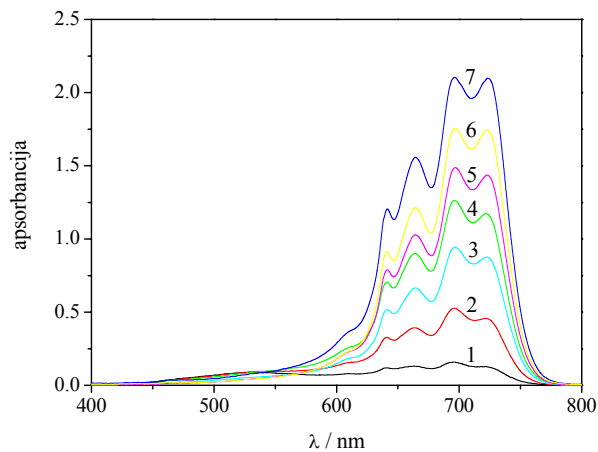
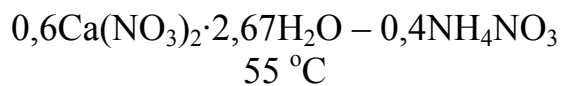
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.003152	0.1590	10.	0.003831	0.3963	19.	0.001848	0.7894
2.	0.003069	0.4343	11.	0.003046	0.5146	20.	0.001832	0.8836
3.	0.003023	0.5929	12.	0.003012	0.6334	21.	0.001820	0.9549
4.	0.003760	0.5913	13.	0.002979	0.7517	22.	0.003692	0.7854
5.	0.002990	0.7109	14.	0.002947	0.8664	23.	0.003127	0.2390
6.	0.002968	0.7887	15.	0.003177	0.0000	24.	0.003080	0.3965
7.	0.002957	0.8295	16.	0.003104	0.3187	25.	0.003057	0.4767
8.	0.002937	0.9041	17.	0.001883	0.5928			
9.	0.003905	0.1982	18.	0.003034	0.5552			



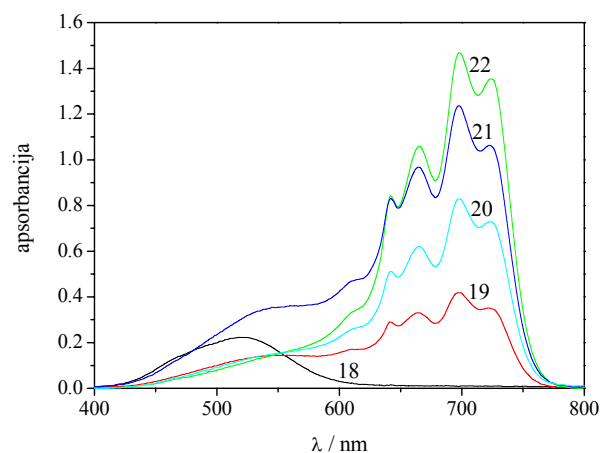
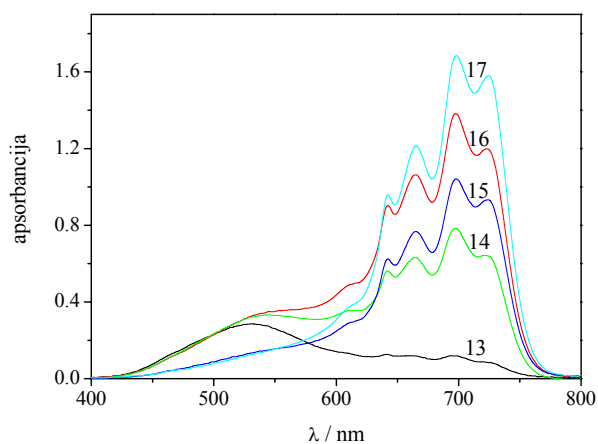
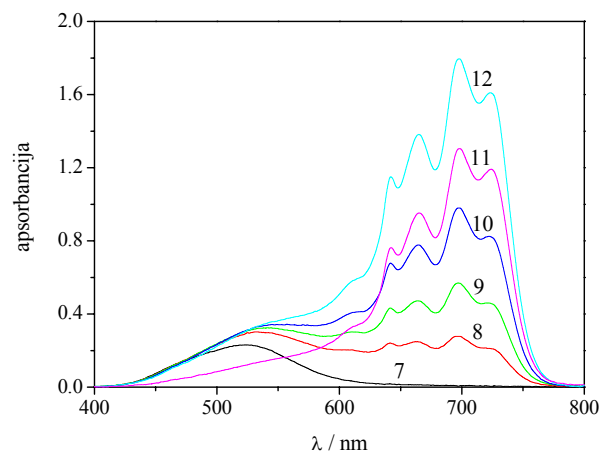
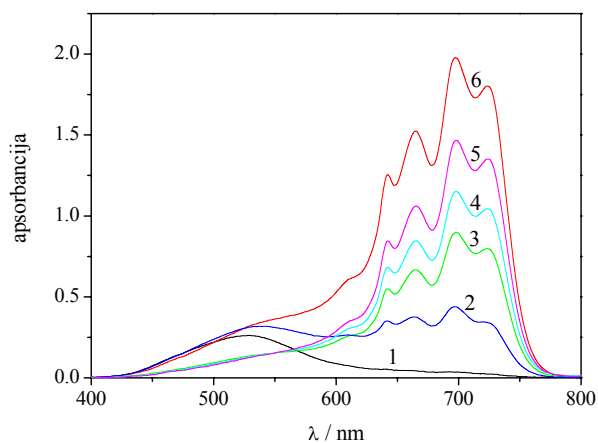
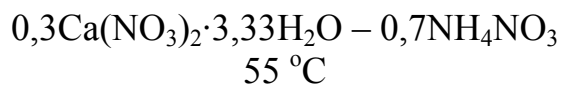
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.003152	0.1590	9.	0.003831	0.3963	17.	0.003034	0.5552
2.	0.003069	0.4343	10.	0.003046	0.5146	18.	0.001848	0.7894
3.	0.003023	0.5929	11.	0.003012	0.6334	19.	0.001832	0.8836
4.	0.002990	0.7109	12.	0.002979	0.7517	20.	0.001820	0.9549
5.	0.002968	0.7887	13.	0.002947	0.8664	21.	0.003692	0.7854
6.	0.002957	0.8295	14.	0.003177	0.0000	22.	0.003127	0.2390
7.	0.002937	0.9041	15.	0.003104	0.3187	23.	0.003080	0.3965
8.	0.003905	0.1982	16.	0.001883	0.5928	24.	0.003057	0.4767



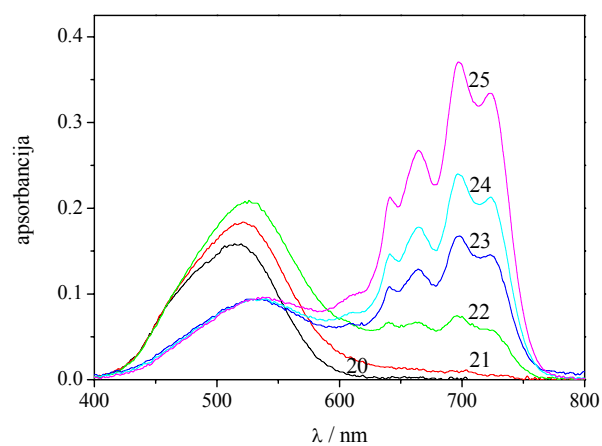
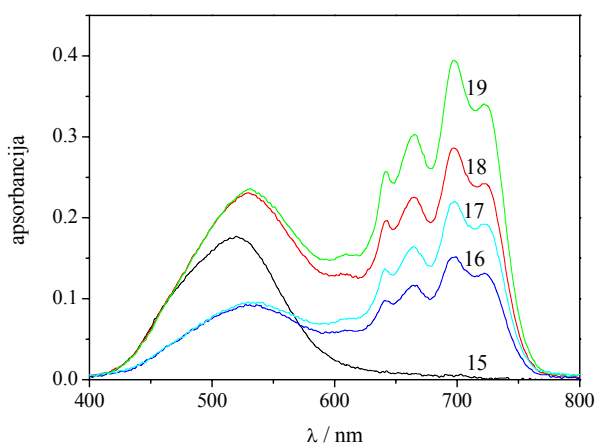
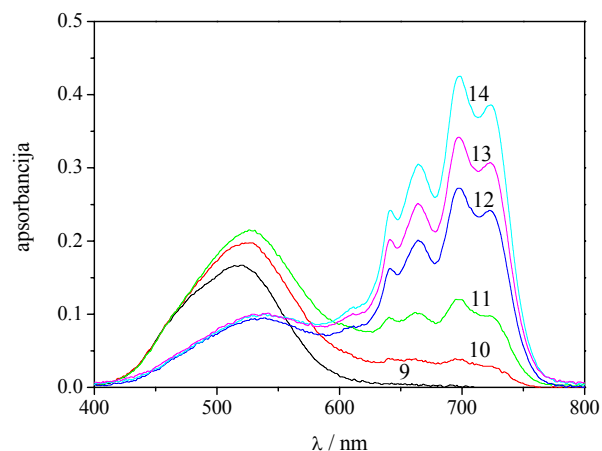
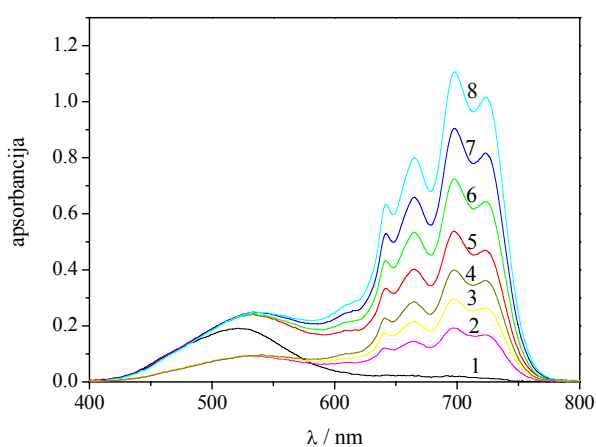
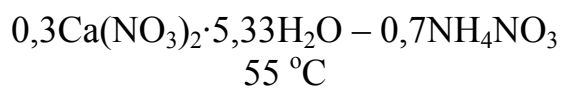
Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009879	0.0000	10.	0.008848	1.20167	19.	0.009250	0.76151
2.	0.009085	0.94064	11.	0.005105	1.61697	20.	0.009167	0.85146
3.	0.008772	1.28664	12.	0.008553	1.5358	21.	0.008697	1.37053
4.	0.008625	1.45369	13.	0.008412	1.69736	22.	0.005054	1.71326
5.	0.008482	1.61702	14.	0.009691	0.29436	23.	0.005005	1.80819
6.	0.004909	1.99438	15.	0.009599	0.38992	24.	0.004956	1.90184
7.	0.009784	0.19729	16.	0.009509	0.48468			
8.	0.009250	0.76151	17.	0.009422	0.57802			
9.	0.009005	1.02846	18.	0.009335	0.67029			



Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.002983	0.2430	10.	0.002932	0.4243	19.	0.001864	0.7291
2.	0.002949	0.3642	11.	0.001891	0.5782	20.	0.002882	0.6042
3.	0.001899	0.5356	12.	0.001871	0.6906	21.	0.003017	0.1274
4.	0.002898	0.5444	13.	0.001850	0.8127	22.	0.001913	0.4560
5.	0.001857	0.7686	14.	0.002874	0.6339	23.	0.001885	0.6131
6.	0.001842	0.8580	15.	0.003001	0.1826	24.	0.002890	0.5742
7.	0.002858	0.6937	16.	0.001906	0.4951	25.	0.002866	0.6639
8.	0.003100	0.0000	17.	0.002915	0.4844			
9.	0.002966	0.3036	18.	0.001878	0.6533			



Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009814	0.1993	9.	0.009538	0.4956	17.	0.003631	1.0212
2.	0.009583	0.4463	10.	0.009450	0.5937	18.	0.01000	0.0000
3.	0.003710	0.7892	11.	0.003670	0.9053	19.	0.003779	0.5934
4.	0.003683	0.8664	12.	0.009321	0.7400	20.	0.003724	0.7499
5.	0.003657	0.9436	13.	0.009720	0.2984	21.	0.009406	0.6428
6.	0.009279	0.7884	14.	0.009493	0.5462	22.	0.003644	0.9824
7.	0.009909	0.0999	15.	0.003697	0.8273			
8.	0.009628	0.3972	16.	0.009364	0.6913			



Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$	Spektar broj	$m(\text{Co}^{2+})/\text{molkg}^{-1}$	$m(\text{Br}^-)/\text{molkg}^{-1}$
1.	0.009623	0.3862	10.	0.009534	0.4785	19.	0.009108	0.9176
2.	0.003618	0.9847	11.	0.009359	0.6586	20.	0.01000	0.0000
3.	0.003568	1.1158	12.	0.003580	1.0834	21.	0.009715	0.2922
4.	0.003531	1.2121	13.	0.003555	1.1481	22.	0.009445	0.5693
5.	0.009028	1.0009	14.	0.003518	1.2442	23.	0.003631	0.9512
6.	0.008949	1.0830	15.	0.009808	0.1964	24.	0.003593	1.0503
7.	0.008870	1.1646	16.	0.003644	0.9183	25.	0.003543	1.1802
8.	0.008794	1.2437	17.	0.003606	1.0174			
9.	0.009902	0.1003	18.	0.009190	0.8326			

BIOGRAFIJA



Milan Boška Vraneš rođen je u Novom Sadu 21.03.1978. Osnovnu školu “Slavko Rodić” završio je u Bačkom Jarku, a gimnaziju “Svetozar Marković” u Novom Sadu. Prvu godinu osnovnih studija upisao je 1997. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu na Departmanu za hemiju, gde je 7.07.2004. godine diplomirao sa prosečnom ocenom 9,88 i stekao zvanje diplomirani hemičar. Odmah po diplomiranju upisuje poslediplomske studije na istom fakultetu, gde je angažovan u izvođenju nastave iz predmeta Analitička hemija I, Analitička hemija II, Praktikum iz analitičke hemije, Računanje u hemiji i Hemija kompleksnih ravnoteža studentima prve, druge i četvrte godine. Uporedo sa ovim bavi se i naučnim radom iz oblasti hemije rastopa soli i ima objavljeno više naučnih radova i saopštenja. Član je Srpskog hemijskog društva.

Novi Sad, 06.11.2008.

Milan Vraneš

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Autor: AU	Milan B. Vraneš
Mentor: MN	Dr István Zsigrai, red. prof. PMF-a u Novom Sadu
Naslov rada: NR	Obrazovanje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) u električki nesimetričnim vodenim rastopima soli
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geog. područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2008
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 8. Strana: 139. Lit. citata: 245. Tabela: 51. Slika: 205.
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Fizička hemija
Predmetna odrednica/ Ključne reči: PO	rastopi soli, spektrofotometrija, konstante stabilnosti, termodinamika, kalcijum-nitrat tetrahidrat, amonijum-nitrat
UDK: Čuva se: ČU	Biblioteka Departmana za hemiju, PMF, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad
Važna napomena: VN	nema

Izvod: IZ	<p>U ovoj doktorskoj disertaciji proučavano je građenje kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u vodenim rastopima tipa $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ pri različitom sastavu soli ($x = 0,3 - 0,9$), različitom sadržaju vode ($z = 2,67 - 6,67$) i na različitim temperaturama (45, 55 i 65 °C).</p> <p>Istraživanja su imala za cilj proučavanje reakcije građenja kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u vodenim rastopima $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$, uticaja temperature, sastava elektrolita i sadržaja vode na proces kompleksiranja, kao i određivanje termodinamičkih parametara koji karakterišu reakcije asocijacije u ovim sistemima. Ovakvi rastopi soli su posebno interesantni zbog svoje niske tačke topljenja i visoke latentne toplote topljenja pa se mogu koristiti kao fazno-promenljivi materijali za skladištenje toplotne energije.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	17.07.2008.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet) KO Predsednik: Član: Član: Član:	Dr Nada Perišić-Janjić, red. prof. PMF-a u Novom Sadu Dr István Zsigrai, red. prof. PMF-a u Novom Sadu Dr Slavko Mentus, red. prof. Fakultet za fizičku hemiju u Beogradu Dr Slobodan Gadžurić, docent PMF-a u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: Dt	Monograph
Type of records: TR	Printed matter
Contents code: CC	PhD disertation
Author: AU	Milan B. Vraneš
Mentor: MN	Prof. dr István Zsigrai
Title: TI	Cobalt(II) chloride and bromide complex formation in electrical unsymmetric aqueous molten salts
Language of text: LT	Serbian (Latin alphabet)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2008
Publisher: PU	Autor's reprint
Publ. place: PP	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Physical description: PD	Chapters: 9; pictures: 205; pages: 139; literature: 245; tables: 51
Scientific field: SF	Chemistry
Scientific discipline: SD	Physical chemistry
Subject/Key words SKW	Molten salt, spectrophotometry, stability constants, thermodynamics, calcium nitrate tetrahydrate, ammonium nitrate

UC: Holding data: HD	Faculty of Science, Library of Institute of Chemistry, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića
Note: N	None
Abstract: AB	<p>In this thesis absorption spectra of cobalt(II) chloride and bromide in calcium nitrate – ammonium nitrate – water system of the composition $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ ($x = 0.30 - 0.90$ and $z = 2.67 - 6.67$) have been investigated in the wavelength range 400-800 nm at three different temperatures: 45, 55 and 65 °C.</p> <p>Temperature, composition of the melt and water content influence on complex formation reactions between cobalt(II) and halide ions in aqueous $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ melts have been studied. Thermodynamic parameters for cobalt(II) – halide association process in different solvents also were determined.</p> <p>Investigated systems are interesting because of their high values of latent heat of fusion and low melting points. Due to these reasons, some melts are proposed for heat energy storage materials, usually known as phase change materials (PCM).</p>
Accepted by the Scientific Board on: ASB	17.07.2008.
Defended: DE	
Thesis defend board: DB President: Member(Supervisor): Member: Member:	<p>dr Nada Perišić-Janjić, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad</p> <p>dr István Zsigrai, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad</p> <p>dr Slavko Mentus, Full Professor, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade</p> <p>dr Slobodan Gadžurić, Ass. Professor, Faculty of Science, Novi Sad</p>