



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO – MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU
I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Borko M. Matijević

**GRAĐENJE HALOGENIDNIH KOMPLEKSA KOBALTA(II) U RASTOPIMA
SMEŠE NEORGANSKIH SOLI I POLARNIH ORGANSKIH JEDINJENJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Novi Sad, 2011.

Ova doktorska disertacija rađena je na Katedri za analitičku hemiju, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Ovom prilikom želim da iskažem veliku zahvalnost svom mentoru, profesoru dr Istvánu Zsigraiju na velikom uloženom trudu i nebrojeno korisnih informacija i sugestija u toku samog eksperimentalnog rada, a i prilikom pisanja ove teze.

Hvala docentu dr Slobodanu Gadžuriću, uz koga sam učio i započeo rad na ovoj problematici. Svojim korisnim savetima i iskustvom doprineo je kvalitetu ovog rada kroz sam eksperimentalni rad, obradu i tumačenje rezultata.

Kolegi dr Milanu Vranešu, mnogo hvala na korisnim informacijama i pomoći prilikom eksperimentalnog rada i obrade rezultata. Kolegi Oskaru Beri hvala za pomoć oko snimanja DSC.

Đeđiki, Suzani, Sanji, Jelici, Milici i Moniki veliko hvala na prijateljskim savetima i što su uvek bile tu da pomognu.

Veliko hvala i Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, koje je kroz projekte koji se bave ovom problematikom finansirala izradu ove doktorske disertacije.

Hvala mojim studentima i diplomcima koji su bili i ostaće veliki razlog zbog koga volim svoj posao.

Posebnu zahvalnost dugujem svojim roditeljima bez čije pomoći i podrške danas možda ne bih pisao ove redove....

Prijateljima, kolegama, dragim osobama.....HVALA!

Borko Matijević

SADRŽAJ

I. UVODNI DEO

I.1. ZNAČAJ PROUČAVANJA RASTOPA SOLI I NJIHOVA PRIMENA	1
I.2. CILJ RADA	4
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	9
I.3.3. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA U ORGANSKIM RASTVARAČIMA I SMEŠAMA NEORGANSKIH SOLI SA ORGANSKIM SUPSTANCAMA	11
I.3.3.1. REAKCIJE U ACETAMIDU I SMEŠI ACETAMIDA I NEORGANSKIH SOLI	11
I.3.3.2. REAKCIJE U DIMETILSULFOKSIDU I SMEŠI DIMETILSULFOKSIDA I NEORGANSKIH SOLI	13
I.4. PREGLED EKSPERIMENTALNIH METODA U PROUČAVANJU HEMIJSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI	15

II. TEORIJSKI DEO

II.1. KONCEPT KVAZI-KRISTALNE STRUKTURE RASTOPA SOLI	18
II.2. POKUŠAJ TEORETSKE INTERPRETACIJE JONSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI	20
II.2.1. BLANDEROV MODEL	20
II.2.2. KVAZIKRISTALNI MODEL VODENIH RASTOPA SOLI	22

III. EKSPERIMENTALNI DEO

III.1. APARATURA	27
III.2. HEMIKALIJE I RASTVORI	28
III.2.1. PRIPREMANJE I PREČIŠĆAVANJE HEMIKALIJA	28
III.2.2. PRIPREMANJE RASTVORA	29
III.3. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA	31
III.3.1. ODREĐIVANJE GUSTINE RASTOPA	31
III.3.2. MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA	31
III.3.3. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA	33
III.3.4. DIFERENCIJALNA SKENIRAJUĆA KALORIMETRIJA (DSC)	35

IV. REZULTATI I DISKUSIJA

IV.1. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA AMONIJUM-NITRATA, ACETAMIDA, DIMETILSULFOKSIDA I NJIHOVIH SMEŠA	36
IV.1.1. GUSTINA SMEŠA	36
IV.1.2. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA	41
IV.1.2.1. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA SMEŠE AMONIJUM-NITRAT–DIMETILSULFOKSID	41
IV.1.2.2. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA SMEŠE AMONIJUM-NITRAT–ACETAMID–VODA	43
IV.1.3. TERMIČKA MERENJA	46
IV.1.3.1. TERMIČKA ISPITIVANJA AMONIJUM-NITRATA	46
IV.1.3.2. TERMIČKA ISPITIVANJA SMEŠE AMONIJUM-NITRAT –DIMETILSULFOKSID	47
IV.1.3.3. TERMIČKA ISPITIVANJA ACETAMIDA I SMEŠE AMONIJUM-NITRAT –ACETAMID	47
IV.2. APSORPCIONI SPEKTRI	50
IV.2.1. UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA I TEMPERATURE NA APSORPCIONE SPEKTRE	50
IV.2.1.1. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	50
IV.2.1.2. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$	61
IV.3. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI KOMPLEKSA	72

IV.3.1. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	77
IV.3.2. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$	80
IV.4. IZVEDENI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA	88
IV.5. DIJAGRAMI RASPODELA KOMPLEKSNIH ČESTICA	95
IV.6. TERMODINAMIČKI PARAMETRI GRAĐENJA KOMPLEKSA	100
V. IZVOD	104
VI. ABSTRACT	107
VII. LITERATURA	109
VIII. PRILOG	118

I. UVODNI DEO

I. 1. ZNAČAJ PROUČAVANJA RASTOPA SOLI I NJIHOVA PRIMENA

Rastopi soli su sistemi koji se mogu smatrati beskonačno koncentrovanim rastvorima elektrolita. Ovi sistemi sastoje se od naelektrisanih čestica koje obrazuju jonske parove i kompleksna jedinjenja na visokim temperaturama, dobri su provodnici Faradejevog tipa i pripadaju klasi jonskih tečnosti.

Njihova stabilnost na visokim temperaturama i mala isparljivost upotrebljeni su za reakcije koje se odigravaju na visokim temperaturama, a izuzetno veliku primenu imaju u dobijanju nekih vrsta keramike¹⁻⁷ i danas vrlo značajnih nanomaterijala⁸⁻¹².

Veliko interesovanje za ovakve sisteme postoji i pri elektrohemijskim i ekstrakcionim procesima (gorivne ćelije, termalne baterije, izdvajanje metala na elektrodama, odvajanje prelaznih metala jednih od drugih i dr.), u industriji nitratnih soli, pri hidrotermalnim procesima, kao i u nuklearnim reaktorima gde služe kao provodni elektroliti zbog njihove osobine da dobro rastvaraju veliki broj neorganskih jedinjenja¹³⁻¹⁹. U rastopima soli moguće je dobijanje jona u oksidacionim stanjima koja u vodenim rastvorima nisu postojana (npr. Fe(VI))²⁰.

Značajna je primena za dobijanje legura, za skladištenje vodonika kao goriva budućnosti²¹⁻²⁴, elektrohemijskom depozicijom metala (npr. La) na pogodnoj elektrodi, jer u vodenom rastvoru nije moguće postići odgovarajući potencijal. Često se dešava da izdvojeni metal na elektrodi reaguje sa vodom (npr. Li)²⁵ pa se onda reakcije elektrolize

odigravaju u rastopima soli. Rastopi soli se kao reakcioni medijum mogu koristiti prilikom elektrohemijskog razdvajanja lantanoida od aktinoida^{26, 27}.

Visoka latentna toplota topljenja nekih anhidrovanih i hidratiranih soli omogućila je u novije vreme njihovu primenu kao fazno-promenljivih materijala (FPM) i za skladištenje toplotne energije^{28 - 33}, ili za zaštitu prostorija od preteranog Sunčevog zagrevanja. Poznato je da kompleksi nekih prelaznih metala (na primer halogenidni kompleksi Co^{2+} i Ni^{2+})³⁴ pokazuju termohromni efekat, tj. promenu boje sa promenom temperature. Ako se ovi kompleksi rastvore u fazno promenljivom materijalu za akumulaciju toplote, onda se dobija materijal koji se može primeniti za istovremenu kontrolu temperature i osenčenja u solarnim objektima kao što su npr. staklene bašte.

Rastopi soli se kao provodni elektroliti koriste u nuklearnim reaktorima^{34, 35}, kao i u proizvodnji litijumskih baterija^{36 - 43}.

Prvi radovi iz hemije rastopa soli su bili usmereni na proučavanja sistema sa relativno visokom tačkom topljenja. Oni su obuhvatali proučavanja rastopa halogenida alkalnih metala, oksianjonske sisteme (na primer nitratne soli i njihove smeše), kao i rastope sulfata i karbonata alkalnih metala⁴⁴.

Vremenom, istraživači su se zainteresovali za sisteme sa nižom tačkom topljenja, kako zbog njihovih hemijskih osobina, tako i zbog velike mogućnosti njihove primene. Postoje tri klase ovakvih sistema.

- Prvu klasu čine tzv *vodeni rastopi soli*. Vodeni rastopi soli čine oblast veoma koncentrovanih rastvora soli u kojima sadržaj vode nije dovoljan da hidratacione sfere svih jona budu popunjene i čine prelaz između razblaženih vodenih rastvora i anhidrovanih rastopa soli. Tačka topljenja vodenih rastopa soli je uglavnom ispod 100 °C. Ovi sistemi sadrže hidratirane jone metala, a tipični predstavnici ove klase su sistemi sa malim katjonima jakog elektro-statičkog polja i velikim anjonima slabog polja, npr. rastop $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Prema *Angell*-u⁴⁵ se rastop ove soli ponaša kao pseudo anhidrovani rastop u kome su molekuli vode vezani za Ca^{2+} -jone. Međutim, pošto je malo verovatno da su molekuli vode vezani isključivo za katjone, u opštem slučaju treba uzeti u obzir kompeticiju između molekula vode i anjona soli u zauzimanju položaja u koordinacionoj sferi katjona⁴⁶. Priroda pomenutih interakcija je kompleksna, što teorijska proćavanja ovakvih sistema čini

složenijim. Otuda su ovi sistemi u nedovoljnoj meri istraženi, uprkos velikom teorijskom i praktičnom značaju. Bilo je pokušaja da se interakcije u koncentrovanim vodenim rastvorima opišu proširenjem Debye-Hückelove teorije, ali se pokazalo da se ona može primeniti samo na relativno razblažene rastvore⁴⁷. Više uspeha imali su pokušaji koji su se bazirali na proširenju teorija o rastopima soli⁴⁸, ali do sada ni jedna teorija nije uspela da objasni ponašanje koncentrovanih rastvora u širokom opsegu koncentracija.

- Drugoj klasi pripadaju eutektici koji se sastoje od jednog organskog jedinjenja i neorganske soli. Kao organska komponenta najpogodniji su polarni organski molekuli visoke relativne permitivnosti. Jedan od predstavnika ove klase je acetamid, koji rastopljen predstavlja odličan rastvarač za veliki broj neorganskih jedinjenja. On gradi čitav niz eutektika u kojima se ostvaruje gotovo idealna kombinacija niske tačke topljenja uz visoku koncentraciju jona druge komponente. Pored čvrste organske supstance, kao što je acetamid, ispitivanja reakcija se vrše i u sistemima koji uz neorgansku so sadrže neki organski rastvarač, npr. dimetilsulfoksid (DMSO), dimetil-formamid (DMF) ili neki drugi polarni organski rastvarač. Razne smeše acetamida sa različitim neorganskim solima proučavane su kao materijali pogodni za akumulaciju toplotne energije^{30, 49 - 51}.
- Treću grupu sistema sa niskom tačkom topljenja čine soli sa velikim asimetričnim organskim katjonima, kao što su alkilimidazolijum, alkilpiridinijum, N-alkil-pirolidinijum itd. Od anjona se koriste halogenidi, tetrafluoroborat, heksafluorofosfat i dr. Ove soli su tečne na sobnoj temperaturi i stoga se u novije vreme naziv *jonske tečnosti* (*ionic liquids*) koristi samo za ovu grupu jedinjenja, a za neorganske soli u tečnom stanju rastopi soli, iako i one pripadaju jonskim tečnostima, ali se tope na temperaturama višim od sobne.

Mi ćemo u ovom radu proučavati smeše koje pripadaju prvoj i drugoj klasi sistema sa niskom tačkom topljenja (tačka topljenja manja od 40 °C) i jonske asocijacije u njima.

I.2. CILJ RADA

Ova doktorska disertacija ima za cilj proučavanje reakcija građenja kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u rastopima koji sadrže jednu neorgansku so i jedno organsko jedinjenje „slično vodi“ i/ili vodu. Jedan od sistema je amonijum-nitrat – acetamid – voda sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0,0, 1,61$ i $2,61$). Sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ($z = 0$) je izbran zbog toga što predstavlja eutektičku smešu i stoga ima najmanju tačku topljenja. U ovom sistemu je acetamid delimično ($z = 1,61$) ili potpuno ($z = 2,61$) zamenjen molekulima vode. Proučavaće se uticaj potpune ili delimične zamene acetamida na reakcije građenja halogenidnih kompleksa kobalta. Drugi sistem je amonijum-nitrat – dimetil-sulfoksid (DMSO) sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ u kojem će se proučavati građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) pri različitom molaskom odnosu amonijum-nitrata i dimetil-sulfoksida, $z = 1 - 6$.

Kako su kompleksi obojeni, najjednostavnija metoda za proučavanje reakcija kompleksiranja kobalta(II) sa halogenidnim jonima je spektrofotometrija u vidljivoj oblasti spektra. Upotrebom pogodnih kompjuterskih programa, biće obrađeni rezultati dobijeni spektrofotometrijskim merenjima i izračunate konstante stabilnosti pojedinih kompleksnih čestica na različitim temperaturama, a iz tih vrednosti odrediće se termodinamički parametri koji karakterišu reakcije građenja kompleksa u ovim sistemima. Analizom apsorpcionih spektara, doći će se do zaključka o promeni geometrije kompleksa usled reakcija asocijacije.

Cilj ovog istraživanja je i pronalaženje kvalitativne i kvantitativne zavisnosti stabilnosti kompleksa kobalta(II) sa halogenidnim jonima od temperature i molaskog odnosa komponenti sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$. Takođe, pratiće se promena geometrije nastalih kompleksa i uporediti sa rezultatima dobijenim u drugim sistemima.

Fizičko-hemijska karakterizacija sistema izvršiće se konduktometrijskom metodom i metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Konduktometrijska merenja treba da daju korisne informacije o solvacionim brojevima jona, transportnim osobinama sistema i kvazikristalnoj strukturi rastopa. Metodom DSC odrediće se tačke topljenja i mogući fazni pre-lazi ispitivanih smeša, kao i njihova mešljivost.

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

U poslednjih dvadeset godina proučavanja rastopa soli kao zasebnih sistema ili kao rastvarača u kojima se mogu odvijati mnoge reakcije su veoma intenzivna. Zbog toga se pojavio veoma veliki broj radova u kojima se obrađuju osobine rastopa soli kao takvih ili hemijske reakcije koje se odvijaju u rastopima soli kao rastvaračima. Na ovom mestu ćemo dati samo kratak pregled onih radova koji su za nas interesantni, a to su radovi koji se bave proučavanjem reakcija građenja kompleksa u anhidrovanim nitratnim rastopima, vodenim rastopima soli i smešama neorganskih soli sa organskim supstancama kao rastvaračima.

I.3.1. PROUČAVANJE KOMPLEKSA METALA U ANHIDROVANIM RASTOPIMA SOLI

Građenje kompleksa metala u anhidrovanim rastopima soli najčešće je proučavano potenciometrijski, merenjem elektromotorne sile koncentracionih spregova, spektrofotometrijski, krioskopski ili polarografski.

Jedan od prvih radova u vezi sa proučavanjem halogenidnih kompleksa metala u nitratnim rastopima bio je rad *van Artsdalena*⁵² koji je građenje halogenidnih kompleksa metala ispitivao krioskopskom metodom. Zatim slede radovi u kojima se građenje kompleksa proučava merenjem elektromotorne sile ili merenjem rastvorljivosti^{53 - 57}. Ove radove su kritički analizirali *Braunstein i saradnici*⁵⁸.

Dalji radovi *Braunsteina, Blandera i saradnika* bave se proučavanjem nastajanja halogenidnih kompleksa srebra(I), olova(II) i kadmijuma(II) u rastopljenom kalijum-nitratu. Konstante stabilnosti za građenje ovih kompleksa određene su merenjem elektromotorne sile koncentracionog sprega, a rezultate su interpretirali na bazi kvazi-kristalnog modela rastopljenih soli^{59 - 69}. 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-nitrat⁷⁰. Izveli su jednačinu, po kojoj je energija asocijacije prve konstante stabilnosti hloridnog kompleksa srebra(I) linearna funkcija sastava rastvarača binarnog sistema.

U anhidrovanim sistemima proučavano je potenciometrijskom metodom građenje kompleksa srebra(I) u smeši $\text{NaNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ⁷¹ i nastajanje kompleksa olova(II) u smeši

$\text{KNO}_3 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ⁷², a razmatrana je i mogućnost primene elektroda drugog i trećeg reda u anhidrovanim rastopima. U smeši $\text{KNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ proučavano je građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II)⁷³.

Nitratni rastopi alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i njihovih smeša pokazali su se kao pogodan rastvarač za ispitivanje ravnotežnih procesa kompleksiranja u anhidrovanim rastopima⁷⁴, a potenciometrija kao najviše korišćena metoda. Razlog velike primene potenciometrije je idealno ponašanje najčešće korišćene indikatorske Ag/AgX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- ili I^-) elektrode u rastopima soli alkalnih metala i njihovim smešama⁷³.

White i saradnici su potenciometrijski proučavali reakcije cijanidnih i jodidnih jona sa srebrom(I) u rastopu litijum-hlorid – kalijum-hlorid⁷⁵. *Kitmura i saradnici* su primenom voltometrije sa linearnom promenom potencijala odredili konstante stabilnosti za veliki broj prelaznih metala u smešama halogenida alkalnih metala sa fluoridnim, jodidnim i cijanidnim jonima^{76, 77}.

Proučavajući reakcije kompleksiranja srebra(I) sa sulfatnim⁷⁸ i hromatnim⁷⁹ jonima u rastopu kalijum-nitrata, odnosno cijanidnim jonima u smeši natrijum-nitrat – kalijum-nitrat⁸⁰ primećeni su problemi sa primenom teorije kvazi-kristalne strukture rastopa soli. Teorija nije mogla da objasni zavisnost energije kompleksiranja od temperature u slučaju cijanidnih i sulfatnih jona, kao i veliku razliku u ponašanju pri asocijaciji strukturno veoma sličnih sulfatnih i hromatnih jona. Zbog toga su *Bombi i saradnici* proučavali reakcije asocijacije srebro(I)-jona sa dvovalentnim oksianjonima tipa XO_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cr}, \text{Mo}$ i S) u nitratnim rastopima alkalnih metala i njihovim smešama kao i primenljivost Blanderovog modela na ove ternerne recipročne sisteme^{81, 82}. Oni su došli do zaključka da energija asocijacije proučavanih kompleksa ne zavisi od temperature kada su rastvarači smeše alkalnih nitrata. Izveli su i jednačinu zavisnosti energije asocijacije kompleksa od temperature i sastava rastvarača, koja za razliku od jednačine *Blandera i Hilla*⁷⁰, nije linearna funkcija sastava rastvarača. Primena jednačine je potvrđena i u slučaju asocijacije srebra(I) sa jednovalentnim anjonima⁸³. *Vallet i Braunstein*⁸⁴ su takođe proučavali reakciju kompleksiranja srebra(I) sa sulfatnim jonima u kalijum-nitratu i dobili identične rezultate kao i *Bombi i saradnici*. Porast energije asocijacije kompleksa sa temperaturom pokušali su da objasne kao posledicu promene „specifične entropije asocijacije”, koja se javlja usled promene broja stepeni slobode sulfatnog jona pri asocijaciji.

*Bombi i saradnici*⁸⁵ su, koristeći kao ligand smešu hlorid-bromid, odredili zavisnost promene energije asocijacije kompleksa od sastava „mešanog liganda”.

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 katjonskih kompleksa srebra(I) sa nitratnim⁸⁶, hromatnim⁸⁷, jodatnim⁸⁸, fosfatnim⁸⁹ i molibdatnim⁹⁰ 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*⁸², kao ni teorijom o „unutrašnjoj entropiji”⁸⁶. Zaključak koji su izveli je da se kvazi-kristalna teorija rastopa soli ne može primeniti na sisteme koji kao reaktante sadrže polivalentne i poliatomske kompleksne jone⁹⁰.

Nastavljajući ovu problematiku, *Holmberg* je proučavao i više anjonske⁹¹, kao i više katjonske komplekse⁹² srebra(I) sa jodidnim jonima u smeši kalijum-nitrat – natrijum-nitrat merenjem rastvorljivosti. Odredio je konstante stabilnosti viših katjonskih kompleksa srebra(I) sa jodidnim jonima (npr. $[Ag_4I]^{3+}$).

Gal i saradnici su proučavali i više anjonske hloridne komplekse srebra(I) koje je bilo nemoguće izučavati metodom merenja elektromotorne sile zbog male koncentracije liganda koja se koristi kod ove metode. Konstante stabilnosti su određivane 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 sa organskim rastvaračima. Konstante stabilnosti hloridnih kompleksa cinka(II) određene su jonskom izmenom na zeolitu¹⁰³ i polarografskom metodom¹⁰⁴ u sistemu kalijum-nitrat – natrijum-nitrat.

Prvi radovi o proučavanju građenja kompleksa kobalta(II) u rastopima soli potiču s kraja pedesetih godina prošlog veka. *Ballhausen i saradnici*¹⁰⁵ su 1958. godine objavili prvi rad iz ove oblasti u kom su predstavili rezultate proučavanja uticaja vrste liganda na koordinacioni broj kobalta(II) i strukturu nagrađenih kompleksa.

Tananaev i Dzhurinski^{106, 107} proučavali su halogenidne komplekse kobalta(II) u rastopu $0,45LiNO_3-0,55KNO_3$. U radu je pokazano da spektar rastvora $Co(NO_3)_2$ malo zavisi od temperature i maksimumi se neznatno pomeraju ka dugotalasnoj oblasti, a zapaža se i vrlo malo proširenje apsorpcione trake. Dodatkom halogenidnih jona pojavljuju se novi

apsorpcioi maksimumi koji odgovaraju novim, nastalim kompleksima. Utvrđeno je da je $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ najviši kompleks koji se formira i da je njegova struktura tetraedarska. Građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u nitratnim rastopima je egzotermno, što je u potpunoj saglasnosti sa predstavom o većoj stabilnosti halogenidnih u odnosu na nitratne komplekse

Gruen i *McBeth* 1963. godine objavili su rad u kome su predstavili rezultate proučavanja uticaja temperature na položaj apsorpcionih maksimuma, intenziteta apsorpcije i koordinaciju hloridnih kompleksa kobalta (II) i drugih prelaznih (3d) metala u smeši litijum-hlorid – kalijum-hlorid¹⁰⁸. Dalja proučavanja ovih metala nastavili su *Øye* i *saradnici* u rastopljenom aluminijum-hloridu¹⁰⁹ i smeši aluminijum-hlorid – kalijum-hlorid¹¹⁰. U njihovim radovima prvi put je predstavljen oktaedarski model koordinacije, po kome je svaki jon kobalta(II) okružen sa po šest hloridnih jona. Zatim slede radovi *Angella* i *saradnika*¹¹¹ u smeši cink-hlorid – aluminijum-hlorid i *Kerridga* i *saradnika*¹¹² u sistemu cink-hlorid – cink-sulfat, u kojima su predstavljeni rezultati uticaja temperature i sastava sistema na ravnotežu građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) i promenu geometrije iz tetraedarske u oktaedarsku.

1964. godine *Cotton* i *Bergman*¹¹³ prvi uspevaju da dobiju monokristal jedinjenja $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]$ kojem je metodom difrakcije X-zraka potvrđena oktaedarska koordinacija kobalta(II) i nitratnih jona. Na osnovu njihovih rezultata nitratnom kompleksu kobalta(II) sastava $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ u čistom nitratnom rastopu pripisana je oktaedarska simetrija¹¹⁴. 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-nitrat¹¹⁵. Određivanje viših konstanti kompleksiranja ovom metodom nije moguće, jer da bi se difuzioni potencijal mogao zenemariti moraju da se koriste veoma male koncentracije centralnog jona i liganda. Iz tih razloga su se dalji radovi bazirali na spektrofotometrijskim merenjima.

Hemmingsson i *Holmberg*¹¹⁶ su spektrofotometrijskom metodom odredili konstante stabilnosti kobalt(II)-halogenidnih kompleksa u rastopu (K, Li)NO₃ na 160°C. Analizom spektara i njihovom obradom uz pomoć odgovarajućih kompjuterskih programa za preklapajuće spektre utvrdili su da se kompleksi grade sukcesivno $[\text{CoX}]^+$, $[\text{CoX}_2]$, $[\text{CoX}_3]^-$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$. Došli su do zaključka da stabilnost halogenidnih kompleksa raste u nizu $\text{Cl} > \text{Br} \gg \text{F}$, što je suprotno vrednostima dobijenim u vodenim rastvorima.

U sistemu cink-hlorid – kalijum hlorid *Kerridge* i *saradnici* su termogravimetrijski i spektrofotometrijski proučavali komplekse kobalta(II)¹¹⁷, dok su *Tumidajski* i *Blander*¹¹⁸ određujući rastvorljivost kobalt(II)-hlorida u sistemu natrijum-hlorid – aluminijum-hlorid uspjeli da odrede konstante stabilnosti za neke komplekse kobalta(II) u ovom sistemu.

I.3.2. PROUČAVANJE KOMPLEKSA METALA U VODENIM RASTOPIMA SOLI

Istraživanja iz oblasti hemijskih reakcija koje se odigravaju u vodenim rastopima soli imala su za cilj da ispitaju primenljivost kvazi-kristalnog modela rastopa soli na ovakve sisteme, kao što je već bilo učinjeno sa anhidrovanim rastopima.

Proučavanja vodenih rastopa počela su 1964. godine radom *Braunsteina* i *saradnika*¹¹⁹. U ovom radu je proučavano građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II) u vodenom rastopu amonijum-nitrata. Isti ovaj rastop poslužio je kao sredina za proučavanje halogenidnih kompleksa srebra(I)¹²⁰. U ovim radovima, kao i u radu *Braunsteina*¹²¹, diskutovana je mogućnost primene kvazi-kristalnog modela anhidrovanih rastopa soli na rastope koji sadrže vodu. Pošto se ovaj model nije mogao uspešno primeniti na rastope koji sadrže vodu, kasnije je *Braunstein* razradio kvazi-kristalni model vodenih rastopa soli¹²².

U nekoliko radova *Braunsteina* i *saradnika* se proučava i tumači građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kadmijuma(II)^{123 - 125} u vodenom rastopu kalcijum-nitrata ili kalijum-nitrata i u njihovoj smeši.

U radu *Gala* i *saradnika*¹²⁶ određene su konstante stabilnosti i termodinamički podaci za hloridne komplekse kadmijuma(II) u rastopljenoj smeši kalcijum-nitrat – kalijum-nitrat – voda, na različitim temperaturama i različitom sadržaju vode u rastopu. Razrađen je model za interpretaciju jonskih reakcija u električki nesimetričnim vodenim rastopima koji daje zavisnost prve konstante asocijacije od sadržaja vode u sistemu.

Ravnotežna reakcija nastajanja halogenidnih kompleksa srebra(I) ispitivana je i u kalcijum-nitratu-tetrahidratu kao rastvaraču^{127, 128}.

Reakcije građenja kompleksa cinka(II) i žive(II) sa halogenidnim jonima ispitivane su u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹¹⁵ ili u rastopljenoj smeši amonijum-nitrat – kalcijum-nitrat – voda¹²⁹, a određivanje konstanti stabilnosti vršeno je merenjem elektromotorne sile.

Što se tiče halogenidnih kompleksa olova(II) u nitratnim rastopima, oni su proučavani u anhidrovanom rastopu¹³⁰, i u vodenim rastopima. Građenje halogenidnih kompleksa olova(II) proučavano je merenjem elektromotorne sile u vodenim rastopima amonijum-nitrat – voda¹³¹, u smeši amonijum-nitrat – kalcijum-nitrat – voda^{132, 133} i u rastopu kalcijum-nitrata – tetrahidrata¹³⁴. Građenje halogenidnih kompleksa olova(II) u rastopljenoj smeši kalcijum-nitrat– amonijum-nitrat – voda proučeno je i metodom merenja rastvorljivosti^{135, 136}.

Angell i Gruen u svom radu¹³⁷ prikazali su rezultete proučavanja načina koordinacije nikla(II) i bakra(II) u vodenom rastopu magnezijum-hlorida. U razblaženim rastvorima nikal se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji, dok sa povećanjem sadržaja $MgCl_2$ koordinacija se menja do tetraedarske. Isto se zapaža i u slučaju bakra(II). Značajno je da se kod promena apsorpcionih spektara sa temperaturom javlja izobestička tačka.

*Kerridge i saradnici*¹³⁸ proučavali su građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u vodenom rastopu $xNH_4NO_3 \cdot yCa(NO_3)_2 \cdot zH_2O$ spektrofotometrijskom metodom. Pokazano je da građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) zavisi od sadržaja vode u sistemu. Intenzitet apsorpcionih spektara kod građenja halogenidnih kompleksa opada sa povećanjem sadržaja vode.

Hloridni i bromidni kompleksi kobalta(II) proučavani su spektrofotometrijskom metodom i od strane *Zsigraija i saranika* u sistemima kalcijum-nitrat–tetrahidrat¹³⁹ i kalcijum-nitrat –amonijum-nitrat – voda sa različitim molskim odnosima komponenata¹⁴⁰.

Konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa kobalta(II) određene su i u vodenom rastvoru¹⁴¹. Ovde je pokazano da promena geometrije molekula prilikom kompleksiranja kobalta sa halogenidnim jonima u vodi je skoro identična kao ona koja se javlja u rastopima soli.

I.3.3. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA U ORGANSKIM RASTVARAČIMA I SMEŠI NEORGANSKIH SOLI SA ORGANSKIM SUPSTANCAMA

Građenje kompleksa metala sa različitim neorganskim i organskim ligandima ispitivano je u mnogim organskim rastvaračima. U ovom poglavlju biće reči samo o onim organskim supstancama koje smo mi koristili kao rastvarač u smeši sa amonijum-nitratom.

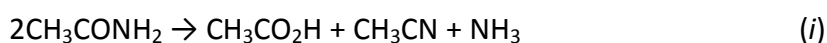
I.3.3.1. REAKCIJE U ACETAMIDU I SMEŠI ACETAMIDA I NEORGANSKIH SOLI

U rastopu acetamida su hemijske reakcije, a naročito reakcije asocijacije jona, mnogo manje proučavane nego u rastopima soli. Prva proučavanja acetamida kao nevodenog rastvarača odnosila su se na kiselinsko-bazne reakcije¹⁴². Pokazalo se da je acetamid bazniji rastvarač od vode i da je u njemu moguće odrediti veliki broj slabih kiselina. Nakon toga su započela ispitivanja načina koordinacije ovog rastvarača sa metalima^{143, 144}.

Jednu od najobimnijih studija o hemiji rastopljenog acetamida objavio je *Kerridge* 1988. godine¹⁴⁵. U radu je ukratko obrađena koordinacija i ponašanje acetamida prema solima većine metala periodnog sistema elemenata.

Čvrst acetamid postoji u dve kristalne forme. Stabilna modifikacija je trigonalna (romboedarska)¹⁴⁶, dobijena je kristalizacijom iz etil-acetata i ima tačku topljenja 81°C. Ova modifikacija stabilizovana je sa tri vodonične veze. Druga, manje stabilna ili metastabilna je ortorombična. Javlja se u rastopljenom acetamidu^{147, 148} i ima tačku topljenja od 69-73 °C. Ova modifikacija ima manje vodoničnih veza i najčešće se javlja u obliku dimera.

Na temperaturama iznad 221°C acetamid se raspada po reakciji (i)¹⁴³:



Acetamid je na sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju. Njegova gustina u rastopljenom stanju zavisi od temperature i data je jednačinom 1.1.¹⁴³:

$$d/\text{gcm}^{-3} = 1,3576 - 0,0012T + 6,4 \cdot 10^{-7}T^2 \quad (1.1.)$$

gde je T temperatura u K.

Dipolni moment acetamida u dioksanu i benzenu na 25°C ima vrednosti od 3,87 odnosno 3,92 D respektivno što potvrđuje da mu je struktura planarna i u keto obliku^{149 - 154}.

Termička provodljivost acetamida iznosi 0,287 Wm⁻¹K⁻¹ na 50°C odnosno 0,240 Wm⁻¹K⁻¹ na 91°C¹⁵⁵, a električna provodljivost 3,0·10⁻⁸ Ω⁻¹cm⁻¹ na 80°C¹⁵⁶.

Sam acetamid, a i pojedine eutektičke smeše neorganskih soli i acetamida imaju veoma visoku latentnu toplotu topljenja, te se stoga mogu koristiti kao fazno promenljivi materijali pogodni za skladištenje toplotne energije^{28 29 30}.

Za smeše acetamida sa alkalnim nitratima i acetatima, određeni su koeficijenti aktivnosti acetamida i van't Hoffov broj i ¹⁵⁷. Smeše neorganskih soli sa acetamidom poslužile su za ispitivanje reakcija kompleksiranja prelaznih metala sa različitim ligandima. Koordinacija i geometrija kompleksa prvih sedam prelaznih metala u rastopu acetamida i kalijum-nitrata proučavana su spektrofotometrijski u radu *Eweka i Kerridgea*^{158, 159}. Sva ova ispitivanja su pokazala da se acetamid zaista ponaša kao „vodi sličan“ rastvarač¹⁶⁰.

Pažnju privlače i rastvori alkalnih halogenida u acetamidu čija je primena moguća za elektrolite u ćelijama toplotnih baterija^{161, 162}.

Smeše acetamida i neorganskih soli su proučene krioskopski i konduktometrijski¹⁶³. Viskoznost i gustina smeša acetamida sa neorganskim solima proučavane su i objavljene u još nekoliko radova^{164 - 167}.

U rastopu acetamida određene su sukcesivne konstante stabilnosti hloridnih kompleksa kobalta(II), CoCl_j^{2-j} ($j = 1 - 4$)¹⁶⁸.

Tripković i ostali ispitivali su apsorpcione spektre kalijum-dihromata, bakar(II)-sulfata, bakar(II)-nitrata, nikal(II)-hlorida i kobalt(II)-hlorida u rastopu smeše acetamid – kalcijumnitrat-tetrahidrat (80 - 20 mol%) u temperaturnom opsegu 20 - 90 °C⁴⁴. U ovom sistemu moguće su reakcije centralnog jona metala sa tri liganda (CH_3CONH_2 , NO_3^- i H_2O). Položaji apsorpcionih maksimuma upoređeni su sa vrednostima u vodenim rastvorima i u rastopima nitratnih soli.

Kobalt(II)-hloridni kompleksi ispitivani su od strane *J. Savović* i drugih u rastopu 20 mol% kalcijum-nitrata tetrahidrata – 80 mol% acetamid spektrofotometrijskom metodom¹⁶⁹. Na osnovu dobijenih spektara i analize istih došli su do zaključka da se formiraju tri kompleksne čestice, sastava: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Konstante stabilnosti ovih kompleksa vrlo malo zavise od temperature.

Pokazano je da je proces obrazovanja $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ egzoterman, odnosno egzergon proces, dok su reakcije nastajanja kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ praćene utroškom energije i smanjenjem entropije sistema.

Potenciometrijskom metodom, merenjem elektromotorne sile u koncentracionom spregu, *Zsigrai i saradnici* ispitivali su termodinamiku građenja halogenidnih kompleksa

olova(II)¹⁷⁰ u rastopu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot a\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ($a = 2,3,4$) i kadmijuma¹⁷¹ u sistemu $0,2 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 0,8\text{CH}_3\text{CONH}_2$. Istom metodom proučeno je i građenje hloridnih kompleksa kadmijuma i olova(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ¹⁷², kao i mogućnost primene sistema acetamid–acetatne soli–voda kao potencijalni niskotemperaturni elektroliti¹⁷³. Spektrofotometrijskom metodom proučavali su građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $0,277\text{NH}_4\text{NO}_3 - 0,723\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ¹⁷⁴ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ^{175, 176} pri čemu su određene konstante stabilnosti i termodinamika nagrađenih kompleksa.

I.3.3.2. REAKCIJE U DIMETILSULFOKSIDU I SMEŠI DIMETILSULFOKSIDA

I NEORGANSKIH SOLI

Dimetilsulfokid (DMSO) je organosulfurno jedinjenje formule $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$. Ovo je bezbojna tečnost, važan polarni aprotični rastvarač (dipolni momenat 3,96 D) koji dobro rastvara i polarna i nepolarna jedinjenja. Veoma je stabilan i jako toksičan, mada manje u odnosu na druge članove ove klase, kao što su dimetilformamid, dimetilacetamid, N-metil-2-pirolidin i heksametilfosforamid.

Zbog svoje visoke tačke ključanja (189 °C), DMSO isparava veoma malo pri normalnom atmosferskom pritisku. Ima relativno visoku tačku mržnjenja (18,5 °C) što znači da će samo malo ispod sobne temperature biti tečan, što može biti veoma važno u nekim hemijskim procesima.

Atom sumpora u DMSO je nukleofilan prema slabijim elektrofilima, dok je kiseonik nukleofilan prema jačim elektrofilima. Metil grupe DMSO su slabo kiselog karaktera.

U redukcionim uslovima DMSO se redukuje u dimetilsulfid (DMS), vrlo neprijatnog mirisa, dok se oksidacijom prevodi u DMSO_2 ¹⁷⁷. Da bi se sprečilo nastajanje DMS, DMSO se stabilizuje u prisustvu određenih količina nitrata, koncentracije 3 mgdm⁻³. Biološkom oksidacijom nastaje biomasa, sumporna kiselina i ugljenik(IV)-oksid te sa tog stanovišta ima komercijalnu primenu.

DMSO je poznat u koordinacionoj hemiji kao ligand koji može da se koordinuje i preko sumpora i preko kiseonika, te je zbog svojih osobina zanimljiv za proučavanje jonskih asocijacija u kojima učestvuje i kao ligand i kao rastvarč. U ovom odeljku će biti dat pregled samo onih radova u kojima se proučava građenje kompleksa metala.

Spektrofotometrijskom metodom, *Magnell* i *Reynolds*¹⁷⁸ proučavali su građenje kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i tiocijanatnim jonima u čistom dimetilsulfoksidu. Zaključili su da se sa hloridnim jonima grade dva kompleksa sastava $[\text{Co}(\text{DMSO})\text{Cl}_3]^-$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, dok se sa tiocijanatnim jonima grade tri kompleksne čestice $[\text{Co}(\text{DMSO})_5(\text{NCS})]^+$, $[\text{Co}(\text{DMSO})_4(\text{NCS})_2]$ i $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ i odredili njihove konstante stabilnosti.

U više radova *Pilarczyk* i *saranci*^{179 - 182} izložili su rezultate proučavanja jonskih asocijacija kobalta(II) i nikla(II) u dimetilsulfoksidu. Spektrofotometrijskom i kondukto-metrijskom metodom dosli su do rezultata o česticama koje se grade kao i o vrednostima konstanti stabilnosti njihovog formiranja. Proučavali su i građenje perhloratnih kompleksa aluminijuma(III) i gvožđa(III) kao i hloridnih kompleksa gvožđa(III) u dimetilsulfoksidu¹⁸³.

Warmińska i *saradnici*¹⁸⁴ proučavali su promene gustina i prividnih molarnih zapremina za dvovalentne prelazne metale (kobalt(II), nikl(II), mangan(II), bakar(II) i cink(II)) koje nastaju usled građenja bromidnih kompleksa u dimetilsulfoksidu.

Građenje hloro-kompleksa mangana(II), kobalta(II), nikla(II) i cinka(II) proučavano je od strane *Suzukija* i *saradnika*¹⁸⁵ u dimetilsulfoksidu. Kalorimetrijski i spektrofotometrijski su određene konstante formiranja pojedinih kompleksnih čestica, njihove strukture, entalpije i entropije njihovog nastajanja. Formiraju se četiri čestice tipa $[\text{MCl}_n]^{(2-n)+}$ ($n = 1-4$). U slučaju građenja hloridnih kompleksa kobalta(II), promena iz oktaedarske u tetraedarsku geometriju dešava se kod drugog stupnja, dok kod nikla(II) se ta promena dešava u trećem stupnju. U građenju nižih kompleksnih čestica ($n < 4$) u koordinaciji učestvuju i molekuli DMSO-a dok kod formiranja najvišeg kompleksa molekule rastvarača ne ulaze u koordinacionu sferu kobalta(II).

O građenju kompleksa kadmijuma(II) u smeši DMSO sa amonijum-nitratom, prema našem saznanju, do sada je objavljen samo jedan rad. Hloridni i bromidni kompleksi kadmijuma(II) proučavani su potenciometrijskom metodom od strane *Bombija* i *saradnika*¹⁸⁶ u smeši dimetilsulfoksid – amonijum-nitrat sa različitim molskim odnosom ove dve komponente u rasponu od 1 do 5,3. Autori su došli do zaključka da se sa povećanjem udela DMSO-a u sistemu povećava stabilnost hloridnih, a smanjuje stabilnost nagrađenih bromidnih kompleksa kadmijuma(II).

I.4. 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 u slučaju rastopa ukoliko su ti rastopi tečni pri nižim temperaturama. To se pre svega odnosi na metode kao što su potenciometrija, polarografija, konduktometrija i spektrofotometrija. Za rad sa anhidrovanim rastopima na povišenim temperaturama, eksperimentalne tehnike i aparature najčešće moraju biti modifikovane. Detaljan opis metoda koje se koriste za ispitivanje reakcija u rastopima soli dat je u literaturi u nekoliko članaka i monografija^{167, 187-195}.

Jedna od najčešće primenjivanih 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 i
- termalni potencijal mora biti minimalan ili takav da se lako može eliminisati.

Merenje elektromotorne sile (EMS) ili potencijala za proučavanje reakcija asocijacije koriste se koncentracioni spregovi, sa metalnim ili elektrodama drugog reda. Karakteristike i termodinamičke osobine ovih aparatura detaljno su opisali *Forland*¹⁹⁶ i *Laity*¹⁹⁷.

Još jedna elektroanalitička metoda koja se koristila u proučavanju hemijskih reakcija u rastopima soli je **konduktometrija**. Velika prednost ove metode ogleda se u tome što ne zahteva skupu i komplikovanu aparaturu, a sa nekim modifikacijama se može koristiti i za ispitivanja na visokim temperaturama. Podaci koji se mogu dobiti iz konduktometrijskih merenja su veoma važni, a tiču se specifične provodljivosti, energije aktivacije, prenosnih brojeva za odgovarajuće jone. Rezultati dobijeni ovom metodom opisani su u nekoliko radova^{198 – 205}.

Metoda koja se često koristila za proučavanje reakcija u rastopljenim solima jeste **polarografija**. Teorijski razmatrano, polarografske metode primenjene na vodene rastvore

moгу 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^{206, 207}.

Metoda koja se danas dosta koristi za proučavanje reakcija kako u vodenim rastvorima tako i u rastopima je **spektroskopija**. Danas se apsorpciona spektroskopija u UV i vidljivoj oblasti koristi za određivanje tipa hemijske veze, detekciju novih čestica u smešama rastopljenih soli, kao i za određivanje strukture i termodinamičkih parametara koji opisuju reakcije asocijacije u rastopima.

Pregled spektroskopskih metoda dat je u nekoliko monografija^{192, 208 - 210}.

Pri radu na visokim temperaturama, javljaju se smetnje usled zračenja zagrevanog prostora, a to ima za posledicu smanjenu osetljivost detektora. Ovaj problem se rešava ako se koristi isprekidani snop ili se svetlosni snop prethodno zagreje pre puštanja kroz monohromator. Pregled različitih konstrukcionih rešenja ovog problema dat je u više radova^{211 - 218}. Prilikom rada uglavnom se koriste pravougaone kvarcne kivete kao i za vodene rastvore, osim u slučajevima fluoridnih rastopa, kada rastop reaguje sa kvarcom. U tom slučaju se koriste kivete izrađene od kristalnog MgO ili dijamanta^{219 - 221}.

Osim spektroskopije u UV i vidljivoj oblasti spektra, danas se često koristi infracrvena ili češće Ramanska spektroskopija. Ove metode se najčešće koriste za opisivanje geometrije i strukture molekula u rastopu, s tim da se mora jako voditi računa o čistoći hemikalija. Najmanja nečistoća može dovesti do pogrešnih informacija, a najviše utiče na promenu i veličinu *Boisonovog* pika. Primena ove dve metode spektroskopije data je u nekoliko radova^{222 - 227}.

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*²²⁸, a dalje ju je razradio *Adya*²²⁹.

Za proučavanje reakcija asocijacije jona u rastopima koristi se i **krioskopija**. Kako se sniženje tačke mržnjenja relativno precizno može odrediti i pošto je tehnika za krioskopiju jednostavna, ova metoda se široko primenjuje i koristi za proučavanje termodinamike čestica rastvorka u rastopljenim solima. Praćenje krive hlađenja vrši se elektronskim termometrima u ćelijama koje su izrađene od stakla^{230, 231} ili od platine²³². Ovom metodom određene su konstante stabilnosti nekih kompleksa u rastopima alkalnih nitrata^{58, 233}.

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

II. TEORIJSKI DEO

II.1. KONCEPT KVAZI-KRISTALNE STRUKTURE RASTOPA SOLI

U pogledu strukture rastopi soli pripadaju klasi jonskih tečnosti. Imaju fizičke osobine, izuzev tačke mržnjenja i električne provodljivosti, slične molekulskim tečnostima. Što se strukture tiče, razlika između jonskih i molekulskih tečnosti je velika. Jonske tečnosti se sastoje od jona u bliskom kontaktu, te dolaze do izražaja elektrostatičke sile kratkog dometa između jona. Pretpostavlja se da su joni raspoređeni tako, da se u blizini katjona nalaze anjoni, i obrnuto. Ova pretpostavka potvrđena je merenjem X-zraka i neutrona²³⁴, koja su pokazala da je promena radijalne distribucije naelektrisanja u rastopima soli oko jona naizmenična, isto kao i u kristalima.

Prema tome, rastopi soli imaju kvazi-kristalnu strukturu koja se može izvesti iz modela čvrste kristalne rešetke. Kod kvazi-kristalnog modela postoje šupljine *Schotky-jevog* tipa što dovodi do povećanja zapremine pri topljenju. Kod modela kvazi-kristalne strukture zanemaruju se interakcije dugog dometa, koje su važne u kristalima, pa se stoga proučavanje kvazi-kristalne strukture ograničava na neposrednu okolinu jona.

Kvazi-kristalna rešetka se, kao što smo rekli, može podeliti na dve podrešetke: anjonsku i katjonsku. Dve podrešetke prodiru jedna u drugu tako da je svaki katjonski položaj opkoljen anjonskim i obrnuto.

Koncept kvazi-kristalne strukture može se primeniti i na vodene rastope soli. U sistemima gde je gustina naelektrisanja katjona mnogo veća nego gustina naelektrisanja

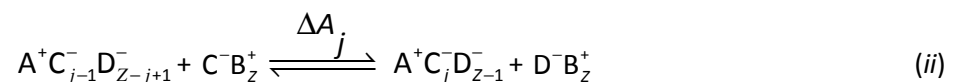
anjona, može da se smatra da su samo katjoni okruženi molekulima vode, tj da molekuli vode zauzimaju mesta u anjonskoj podrešetki. Međutim, pripadnost molekula vode određenoj podrešetki zavisi od razlika u gustinama naelektrisanja katjona i anjona. Ako je gustina naelektrisanja katjona mnogo veća, molekuli vode će zauzimati položaje u anjonskoj podrešetki, a uslučaju male razlike, molekuli vode se mogu nalaziti 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.2. POKUŠAJI TEORETSKE INTERPRETACIJA JONSKIH REAKCIJA U RASTOPIMA SOLI

II.2.1. 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^{131, 190, 235}. 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 nastajanje jonskog para AC iz rastvoraka A^+ i C^- (tj. soli AD i BC) rastvorenih u rastopljenoj soli BD. Pretpostavlja se 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:



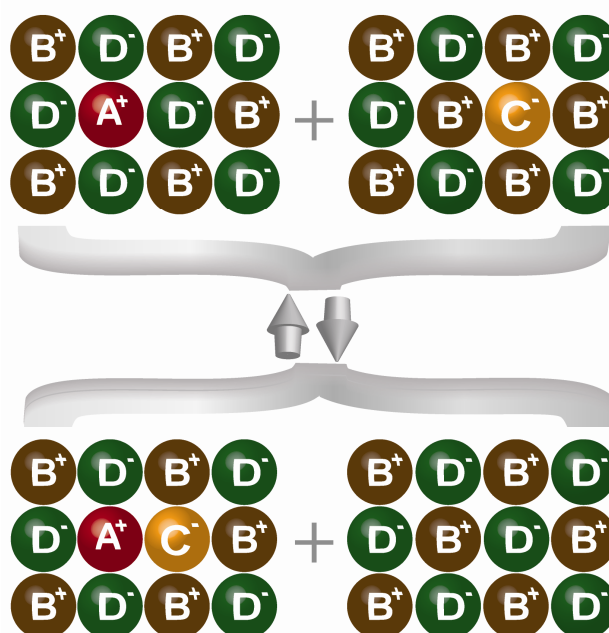
Ovoj reakciji odgovara sukcesivna konstanta asocijacije K_j , definisana sa

$$K_j = \frac{[A^+C_j^-D_{Z-1}^-]}{[A^+C_{j-1}^-D_{Z-j+1}^-][C^-B_Z^+]} \quad (2.1.)$$

Kako su rastvori razblaženi, možemo smatrati da je

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

Dvodimenzionalni šematski prikaz ove reakcije (ii) 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. Sve tri varijante daju isti izraz za prvu konstantu asocijacije.

Za nas je najinteresantniji tzv. *uopšteni model*¹³¹ na osnovu koga 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.2.2 KVAZIKRISTALNI MODEL VODENIH RASTOPA SOLI

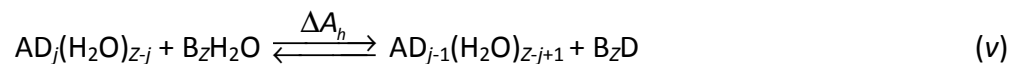
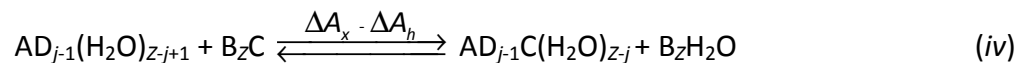
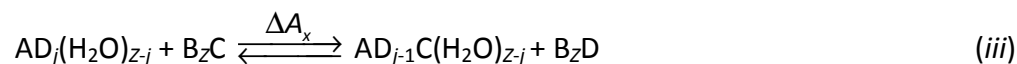
Blanderovim modelom su se veoma uspešno mogle interpretirati jonske reakcije u anhidrovanim rastopima soli. Zbog toga su učinjeni pokušaji da se on primeni i na rastope soli koje sadrže male količine vode^{104, 105, 107}. U nekim slučajevima model je uspešno primenjen i na vodene rastope, ali on nije uspeo da objasni promene konstanti asocijacije sa promenom sadržaja vode.

Da bi objasnio promenu konstanti asocijacije sa promenom sadržaja vode u sistemu, *Braunstein*¹²¹ 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.

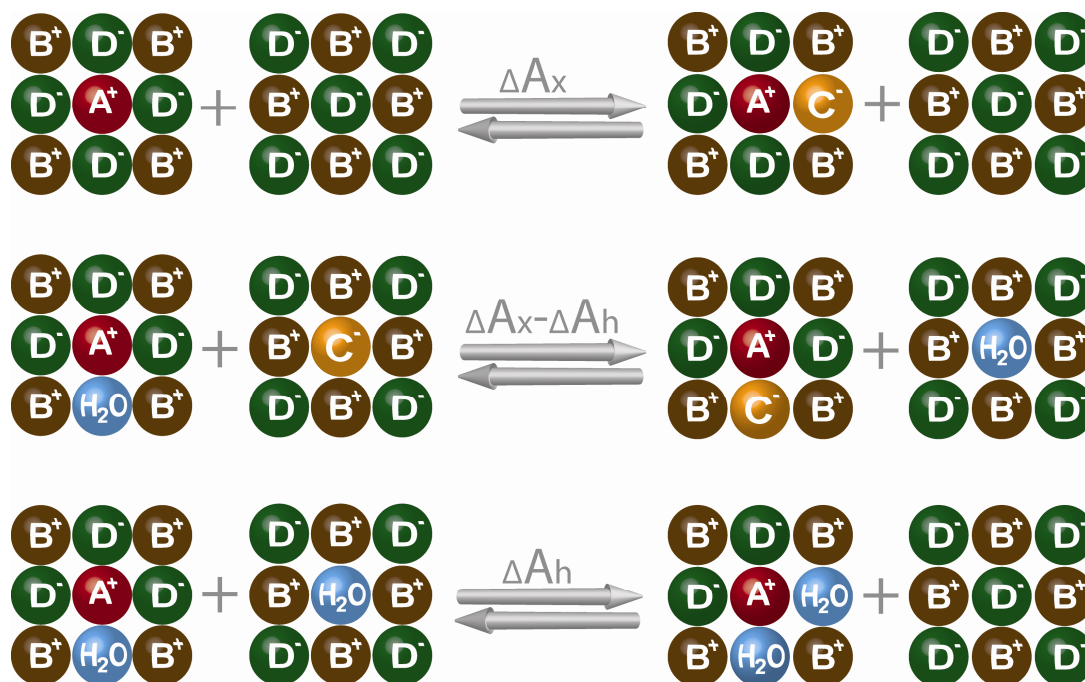
Recipročna smeša vodenog rastopa sadrži osim jona A^+ , B^+ , C^- i D^- i molekule vode. Pošto se i ovaj model zasniva na konceptu kvazi-kristalne strukture rastopa soli, raspored ovih čestica je takav da se katjoni A^+ i B^+ nalaze u katjonskoj podrešetci, a anjoni C^- i D^- i molekuli vode zauzimaju položaje u anjonskoj podrešetci. Pretpostavka da se molekuli vode nalaze anjonskoj podrešetci ekvivalentna je pretpostavci da su samo katjoni hidratizani. 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^+ :



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.

Dvodimenzionalni šematski prikaz ovih reakcija (iii-v) dat je na Slici 2.2.



Slika 2.2. Dvodimenzionalni šematski prikaz reakcije asocijacije u vodenom rastopu

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

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

gde je $\alpha = \exp(-\Delta A_x / RT)$ i $\beta = \exp(-\Delta A_h / RT)$.

Jednačina (2.5) predstavlja kvazi-kristalni model za jonske reakcije kompleksiranja u vodenim rastopima. Kao što se iz jednačine vidi, model predviđa linearnu 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.

Braunsteinov model je do sada proveren i potvrđen samo u nekoliko slučajeva.

Primenljivost modela prvi put je potvrđena pri građenju bromidnih kompleksa kadmijuma u rastopu litijum-nitrat – kalijum-nitrat – voda²³⁶. Model je zatim proveren i pri građenju hloridnih i bromidnih kompleksa srebra^{237, 238}, hloridnih i bromidnih kompleksa kadmijuma i olova²³⁹ i hloridnih kompleksa žive(II)²⁴⁰ u vodenim rastopima amonijum-nitrata. Međutim, model se nije mogao primeniti na građenje hloridnih i bromidnih kompleksa cinka u vodenim rastopima amonijum-nitrata¹¹⁷, bromidnih i hloridnih kompleksa kadmijuma u rastopima kalcijum-nitrata^{123, 124} i smeše kalcijum-nitrata i kalijum-nitrata¹²⁵. Objašnjen je uticaj vode i statistika koordiniranja liganda pri nastanku halogenidnih kompleksa kadmijuma(II) u ovim rastvaračima. Pokazalo se da se kvazi-kristalni model vodenih rastopa soli 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. Ovaj model je mogao da se primeni samo na neke sisteme i nije imao jasnu teorijsku interpretaciju²⁴¹.

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, o čemu će biti reči kasnije.

Model, koji se takođe bazira na kvazi-kristalnoj strukturi vodenih rastopa, razradili su Gal i saradnici²⁴². 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.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_1 = \Delta E_1 - \frac{(\Delta E_1 - \Delta E_2)y}{(Z - y)\exp\left(\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{RT}\right) + y} - RT \left[\frac{(Z - y)\ln(Z - y)}{(Z - y) + y\exp\left(\frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{RT}\right)} + \frac{y \ln y}{(Z - y)\exp\left(\frac{\Delta E_2 - \Delta E_1}{RT}\right) + y} \right] \quad (2.6)$$

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:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = \Delta E_1 - RT \ln(Z - y) \quad (2.7)$$

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:

$$\Delta G_{(y=0)}^0 = -RT \ln K_1 = \Delta E_1 - RT \ln Z \quad (2.8.)$$

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

$$\Delta G_{(y=Z)}^0 = -RT \ln K_1 = \Delta E_2 - RT \ln Z \quad (2.9.)$$

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 (2.8), a ΔE_2 pomoću ravnotežne konstante K_1 , određene u rastopu sa onim sadržajem vode koji odgovara $y = Z$, prema jednačini (2.9). 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 (2.9), treba znati pri kojoj koncentraciji vode u sistemu je hidratacioni broj kompleksa jednak koordinacionom broju, tj. $y = Z$. Ovaj model je do sada proveren u slučaju građenja hloridnih kompleksa kadmijuma u rastopima $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{KNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁴², kao i hloridnih i bromidnih kompleksa u rastopima $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁴²⁻²⁴⁴ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot a\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ²⁴⁵

*Bombi i saradnici*⁸⁵ su na osnovu kvazi-kristalnog modela jonske asocijacije u „mešanim rastvaračima“⁸² 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:

$$-\Delta E_M = RT [x_{\text{Br}} \exp(-\Delta E_{\text{Br}} / RT) + (1 - x_{\text{Br}}) \exp(-\Delta E_{\text{Cl}} / RT)] \quad (2.10.)$$

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 sisteme sa relativno malim sadržajem vode (do oko 2 mola vode po molu soli). Očigledno je da postoji analogija između ovog modela i *Braunsteinovog* modela jonske asocijacije u vodenim rastopima. Energije asocijacije ΔA_x u modelu Braunsteina odgovara energiji asocijacije sa jednim od liganada (npr. ΔE_{Cl}) a ΔA_h energiji asocijacije sa drugim ligandom (ΔE_{Br}).

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 talasne dužine od 1 nm i preciznošću merenja apsorbancije od $\pm 0,005$, povezan sa računarom Pentium II
- Termostat Lauda E 100, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature 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 mešalica Elektrosanitarij Zagreb
- Pravougaone kvarcne kivete sa dužinom optičkog puta 1 cm sa teflonskim zapušačem

III.2. HEMIKALIJE I RASTVORI

III.2.1. PRIPREMANJE I PREČIŠĆAVANJE HEMIKALIJA

Sve upotrebljene hemikalije bile su čistoće „*pro-analysi*“, osim acetamida i dimetilsulfoksida koji su bili kvaliteta za sintezu.

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.

Kobalt(II)-hlorid („*Fluka*“) i kobalt(II)-bromid („*Aldrich*“) prethodno su sušeni na 110 °C oko 2-3 sata, a zatim je određen sadržaj kobalta(II) helatometrijskom titracijom standardnim rastvorom EDTA pri pH = 5,8 uz indikator ksilenol-oranž. Kobalt(II)-nitrat-heksahidrat („*Merck*“) je korišćen bez sušenja, a sadržaj kobalta(II) je pre upotrebe određen, takođe, helatometrijskom metodom.

Acetamid („*Merck*“) prekrystalisan je prema sledećem postupku. Na 10,0 g acetamida je dodato 10 cm³ benzena i 3 cm³ etil-acetata. Ova smeša je zagrevana u balonu preko vodenog kupatila uz refluks dok se sav acetamid nije rastvorio. Reakciona smeša je zatim brzo izlivena u čašu koja se nalazila u ledenom kupatilu, pri čemu je acetamid iskristalisao. Dobijeni kristali su odvojeni od matičnog luga ceđenjem na Büchner-ovom levku i zatim su oprani smešom dietiletra i etanola u odnosu 9:1 (za 100 g acetamida potrebno je oko 100 cm³ ove smeše). Kristali su dobro osušeni na vakuumu, a zatim suvi kristali sušeni su još oko 2 sata na 60 °C. Dobijeni suvi kristali acetamida čuvani su u zatvorenoj boci u eksikatoru sa fosfor-pentoksidom.

U jedan litar komercijalnog DMSO („*Merck*“) je dodato dva do tri grama kalcijum-hidrida (CaH₂), a zatim je smeša refluksovana u toku dva časa (uz obaveznu kalcijum-hloridnu cevčicu na hladnjaku). Nakon toga je DMSO destilovan, pri čemu je destilat prikupljan na temperaturi od 189 °C. Apsolutni DMSO je čuvan u suvoj, tamnoj boci u kojoj se na dnu nalaze molekulska sita, koja su prethodno sušena trideset minuta na 100 °C.

III.2.2. PRIPREMANJE RASTVORA

Rastvarači odgovarajućeg sastava pripremljeni su odmeravanjem proračunatih količina amonijum-nitrata, acetamida i vode (za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) odnosno dimetilsulfoksida i NH_4NO_3 (za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$) i prenošenjem u erlenmajer sa brušenim zapušačem. Sadržaj erlenmajera je stopljen u sušnici na oko 60°C . Jedan deo rastvarača je preko levka presut u erlenmajer sa brušenim zapušačem 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 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 ili CoBr_2 , u cilju dobijanja polaznog rastvora kobalt(II)-jona određene koncentracije. U rastopima koji su sadržavali vodu, polazni rastvor kobalta(II) pripremljen je rastvaranjem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a u bezvodnim rastopima iz anhidrovanog CoCl_2 ili CoBr_2 , pošto se zbog raspadanja prilikom sušenja, ne može pripremiti anhidrovani kobalt(II)-nitrat. Ovi rastvori su po potrebi razblaženi na željenu koncentraciju dodatkom rastvarača. Odmeravanjem polaznog rastvora kobalta(II) 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.

Da bi se iz izmerenih apsorbancija mogli izračunati molarni apsorpcioni koeficijenti, potrebno je poznavati odgovarajuće količinske koncentracije rastvoraka. Međutim, rastopi se teško odmeravaju po zapremini, pa smo u praktičnom radu rastvore pripremili preciznim merenjem odgovarajućih masa, a sastav rastvora izražen je brojem molova rastvorka po kilogramu rastvora, tj. „molonitetom“¹⁸⁴, čija je jedinica $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$. Ovaj način izražavanja sastava rastvora izabran je zbog toga što se pomoću ove veličine jednostavno može izračunati količinska koncentracija rastvorka $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$, pomoću jednostavnog izraza $c = m_s \cdot d$, gde je m_s molonitet, a d gustina rastvora.

Veza između molalитета rastvorka B i „moloniteta“ data je jednačinom 3.1.:

$$b(B) = m_s(B) \left(1 + \frac{m(B)}{m(A)} \right) \quad (3.1.)$$

gde je $b(B)$ molalitet, $m(B)$ masa rastvorka, a $m(A)$ masa rastvarača;

$m(B)/\text{kg} = m_s(B) \cdot M(B)$, $m(A) = 1,000 \text{ kg} - m(B) \text{ kg}$, a $M(B)$ je molarna masa rastvorka B, kg mol^{-1} .

III.3. EKSPERIMENTALNA TEHNIKA

III.3.1. ODREĐIVANJE GUSTINE RASTOPA

Za izračunavanje koncentracije neophodno je poznavati gustinu rastvora na datoj temperaturi. Gustine rastvora u rastopu su određivane na različitim temperaturama. 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 cm³. 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 nekoliko temperatura u intervalu 30 – 75 °C.

III.3.2. MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA

Pripremljeni uzorci su pomoću zagrejjane staklene kapalice preneti u kvarcne kivete sa teflonskim zapušačem. Merenja su vršena na spektrofotometru *Secomam Anthelie Advanced 2*, koji je povezan sa PC računarnom *Pentium II*. To je jednozračni spektrofotometar, sa modifikovanim držačem kiveta čija se temperatura može podesiti na određenu vrednost 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 rastvarači 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*, i u programu za određivanje broja apsorbujućih čestica i izračunavanju konstanti.

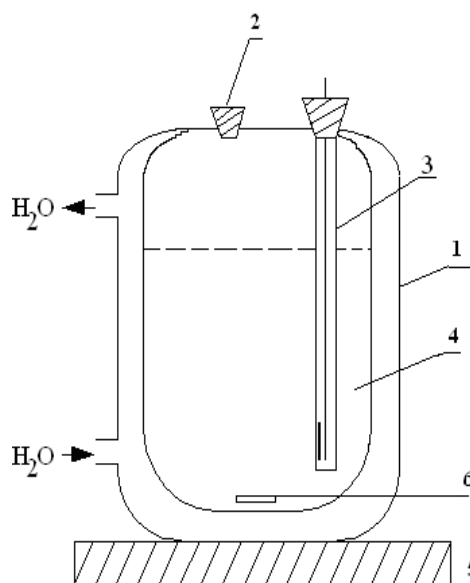


Slika 3.1. Spektrofotometar Secomam Anthelie Advanced 2

III.3.3. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA

Specifična provodljivost sistema merena je u termostatiranoj ćeliji (1) od Pyrex stakla, zapremine 65 cm^3 sa dva otvora na vrhu. Kroz jedan otvor je provučena elektroda (3) za merenje provodljivosti koja sadrži dve dijametralno postavljena platinske pločice na rastojanju od 10 mm. Drugi otvor (2) je korišćen za unošenje uzoraka. Konduktometrijska ćelija je postavljena na magnetnu mešalicu (5) sa magnetnim jezgrom (6) i rastvor (4) 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 $80 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 3.2. Šema konduktometrijske ćelije

Konstanta konduktometrijske ćelije određena je 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 $K_{cel} = 0,8737 \text{ cm}^{-1}$. Sve izmerene vrednosti korigovane su za vrednost konstante ćelije.



Slika 3.3. Aparatura za merenje električne provodljivosti

III.3.4. DIFERENCIJALNA SKENIRAJUĆA KALORIMETRIJA (DSC)

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* korišćen 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, 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 hermetički zatvorena korišćenjem odgovarajuće prese i smeštena u držač unutar kalorimetrijskog bloka. Eksperimenti su izvođeni zagrevanjem i hlađenjem uzorka najpre pri brzini od 5 K/min, a ukoliko je bilo neophodno i pri 2,5 K/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 190 °C. Dobijeni termogrami su obrađivani softverskim programom *Universal Analysis 2000*.



Slika 3.4. Diferencijalni skenirajući kalorimetar *TA Instruments Q20*

IV. REZULTATI I DISKUSIJA

IV.1. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA AMONIJUM-NITRATA, ACETAMIDA, DIMETILSULFOKSIDA I NJIHOVIH SMEŠA

IV.1.1. GUSTINA SMEŠA

Na osnovu rezultata dobijenih na različitim temperaturama i za različite koncentracije halogenida ustanovili smo da je zavisnost gustine od temperature u intervalu 303 – 348 K praktično linearna. Za svaki sistem je izvedena jednačina zavisnosti gustine od temperature i koncentracije halogenida. Dobijene jednačine za pojedine sisteme date su u Tabelama 4.1 – 4.6. U ovim tabelama su $m_s(\text{Cl}^-)$, odnosno $m_s(\text{Br}^-)$ moloniteti amonijum-hlorida, odnosno amonijum-bromida u mol kg^{-1} , a T je temperatura u K.

Tabela 4.1. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

z	gustina / g cm^{-3}
0,00	$1,358 - 6,23 \cdot 10^{-4} \cdot T$
1,61	$1,381 - 5,48 \cdot 10^{-4} \cdot T$
2,61	$1,485 - 6,45 \cdot 10^{-4} \cdot T$

Gutine smeša $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ praktično ne zavise od koncentracije amonijum-hlorida u oblasti koncentracija koje su primenjene u ovom radu, pošto su gustine amonijum-hlorida i amonijum-nitrata ($1,527 \text{ g cm}^{-3}$, odnosno $1,725 \text{ g cm}^{-3}$ u čvrstom stanju)

slične, dok u slučaju amonijum-bromida gustina smeša se приметно menja sa promenom moloniteta amonijum bromida zbog znatno veće gustine amonijum-bromida ($2,429 \text{ gcm}^{-3}$ u čvrstom stanju).

Tabela 4.2. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Br}$

z	gustina / gcm^{-3}
0,00	$1,358 - 6,23 \cdot 10^{-4} \cdot T - (1,63 \cdot 10^{-2} - 1,24 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(\text{Br}^-)$
1,61	$1,418 - 6,43 \cdot 10^{-4} \cdot T + (7,15 \cdot 10^{-2} - 5,55 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m_s(\text{Br}^-)$
2,61	$1,483 - 6,39 \cdot 10^{-4} \cdot T + (7,32 \cdot 10^{-2} - 6,42 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m_s(\text{Br}^-)$

Radi karakterizacije sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ određene su gustine za 6 različitih smeša u kojima su molekuli acetamida postepeno zamenjivani molekulima vode ($z = 0; 0,61; 1,11; 1,61; 2,11; 2,61$). Dobijeni eksperimentalni rezultati su matematički obrađeni, pri čemu je ustanovljeno da je zavisnost gustine od temperature linearna, a parametri jednačine

$$d / \text{gcm}^{-3} = m - n \cdot T \quad (4.1.)$$

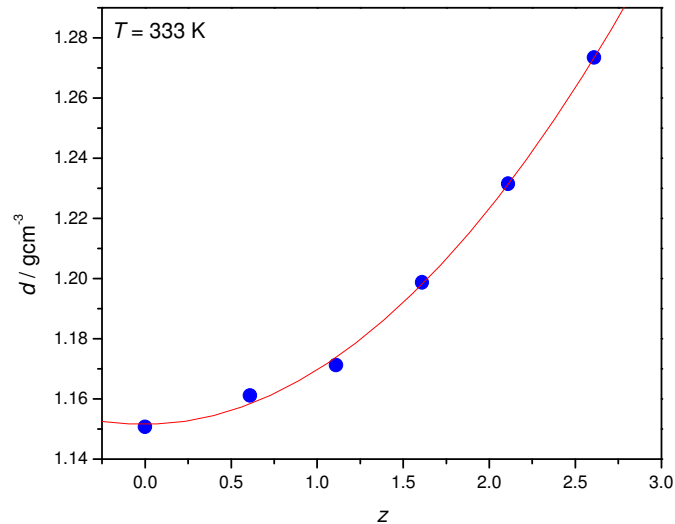
koji opisuju zavisnost gustine od temperature, gde je T temperatura izražena u K, dati su u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Parametri jednačine (4.1.) za smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ za temperaturski interval 303 – 348 K

z	$d / \text{gcm}^{-3} = m - n \cdot T$	
	m / molkg^{-1}	$n \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$
0,00	1,358	6,23
0,61	1,431	8,04
1,11	1,404	7,03
1,61	1,381	5,48
2,11	1,465	7,04
2,61	1,485	6,44

Sa promenom sastava sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ gustina se menja eksponencijalno. Sa povećanjem sadržaja vode $z(\text{H}_2\text{O})$ (smanjenjem sadržaja CH_3CONH_2), gustina se menja po kvadratnoj jednačini (4.2.), koju ilustruje Slika 4.1.

$$d / \text{gcm}^{-3} = 1,1515 + 4,22 \cdot 10^{-4} \cdot z(\text{H}_2\text{O}) + 1,77 \cdot 10^{-2} \cdot z^2(\text{H}_2\text{O}) \quad (4.2.)$$



Slika 4.1. Zavisnost gustine smeše $NH_4NO_3 \cdot (2,61-z)CH_3CONH_2 \cdot zH_2O$ od sadržaja vode u sistemu (z)

Tabela 4.4. Gustina sistema $NH_4NO_3 \cdot zDMSO - NH_4Cl$

z	gustina / gcm ⁻³
1	$1,466 - 4,27 \cdot 10^{-4} \cdot T + (6,56 \cdot 10^{-3} - 1,43 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Cl^-)$
2	$1,262 - 7,27 \cdot 10^{-5} \cdot T + (2,23 \cdot 10^{-1} - 5,26 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Cl^-)$
3	$1,356 - 5,47 \cdot 10^{-4} \cdot T - (2,76 \cdot 10^{-2} - 1,29 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Cl^-)$
4	$1,410 - 7,98 \cdot 10^{-4} \cdot T + (2,28 \cdot 10^{-1} - 6,57 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Cl^-)$
5	$1,411 - 8,19 \cdot 10^{-4} \cdot T + (3,15 \cdot 10^{-2} - 4,95 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m_s(Cl^-)$
6	$1,439 - 9,98 \cdot 10^{-4} \cdot T + (5,26 \cdot 10^{-2} - 1,11 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Cl^-)$

Tabela 4.5. Gustina u sistema $NH_4NO_3 \cdot zDMSO - NH_4Br$

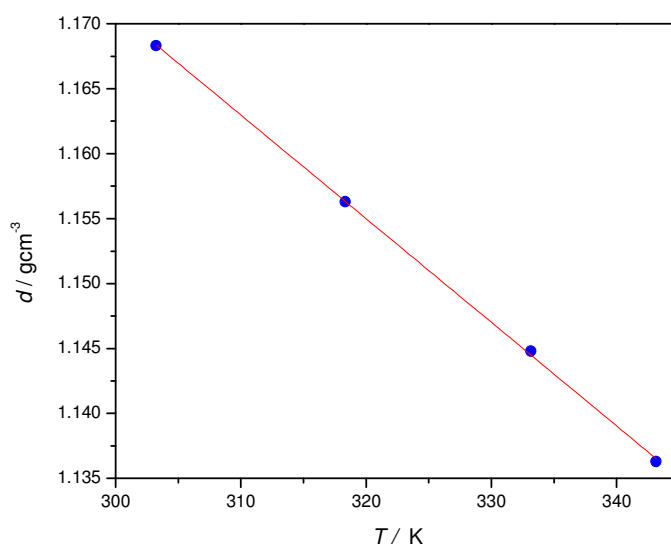
z	gustina / gcm ⁻³
1	$1,557 - 7,05 \cdot 10^{-4} \cdot T + (1,18 \cdot 10^{-1} - 2,34 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Br^-)$
2	$1,262 - 7,27 \cdot 10^{-5} \cdot T + (5,79 \cdot 10^{-2} - 2,38 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m_s(Br^-)$
3	$1,356 - 5,47 \cdot 10^{-4} \cdot T + (4,86 \cdot 10^{-3} + 1,96 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Br^-)$
4	$1,384 - 7,14 \cdot 10^{-4} \cdot T + (1,87 \cdot 10^{-2} + 1,51 \cdot 10^{-4} \cdot T) \cdot m_s(Br^-)$
5	$1,405 - 7,96 \cdot 10^{-4} \cdot T + (3,65 \cdot 10^{-2} + 5,92 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m_s(Br^-)$
6	$1,450 - 1,03 \cdot 10^{-3} \cdot T + (7,70 \cdot 10^{-2} - 7,40 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m_s(Br^-)$

U slučaju sistema $NH_4NO_3 \cdot zDMSO$ određene su gustine za trinaest različitih smeša $NH_4NO_3 \cdot zDMSO$, gde je $z = 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0; 10,0; 20,0$ i $40,0$.

Zavisnost gustine od temperature je i u ovom slučaju linearna, dok se sa promenom sastava gustina menja eksponencijalno u ispitivanom temperaturskom intervalu. Radi ilustracije na Slikama 4.2. i 4.3. predstavljena je zavisnost gustine od temperature za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{DMSO}$ i od sastava smeše. Koeficijenti jednačine 4.1. prikazani su u Tabeli 4.6.:

Tabela 4.6. Parametri jednačine (4.1.) za smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ za temperaturski interval 303 – 348 K

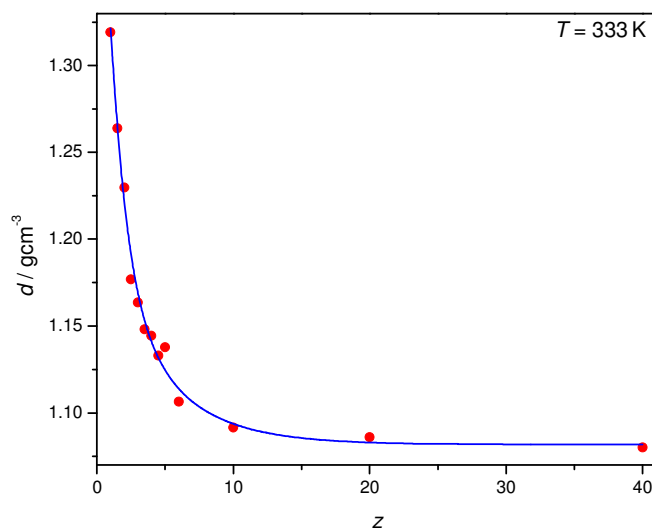
$d / \text{g cm}^{-3} = m - n \cdot T$		
z	$m / \text{mol kg}^{-1}$	$n \cdot 10^4 / \text{K}^{-1}$
1,0	1,466	4,27
1,5	1,391	4,95
2,0	1,262	7,27
2,5	1,431	7,61
3,0	1,356	5,47
3,5	1,437	8,68
4,0	1,410	7,98
4,5	1,388	7,65
5,0	1,411	8,19
6,0	1,438	9,96
10,0	1,357	7,97
20,0	1,373	8,62
40,0	1,346	7,79



Slika 4.2. Zavisnost gustine smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{DMSO}$ od temperature

Jednačina (4.3.) pokazuje zavisnost gustine smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ od sastava u intervalu od $1 < z < 40$:

$$d / \text{g cm}^{-3} = 1,093 + 0,380 \exp\left(-\frac{z}{1,876}\right) \quad (4.3.)$$



Slika 4.3. Zavisnost gustine smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ od molskog odnosa z

Sa Slike 4.3. uočava se da gustina smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ naglo opada do $z = 6$, da bi se do vrenosti $z = 20$ malo menjala, a zatim ostala skoro ista sa povećanjem sadržaja DMSO u sistemu. Gustina čistog amonijum-nitrata iznosi $1,725 \text{ g cm}^{-3}$, a DMSO $1,100 \text{ g cm}^{-3}$, te sa povećanjem molskog udela DMSO od 0,50 do 0,85 ($z = 1-6$) dolazi do velikog smanjenja gustine jer se značajno smanjuje udeo amonijum-nitrata u sistemu, a povećava udeo DMSO. Za vrednosti z većim od 20 se gustina neznatno menja jer ta oblast predstavlja, ustvari, razblažen rastvor amonijum-nitrata u DMSO.

Eksperimentalno određene vrednosti gustina date su u Prilogu VIII.1.

IV.1.2. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA

U cilju dobijanja fundamentalnih informacija o transportnim osobinama rastopa soli ispitana je specifična provodljivost smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ($z = 1-6$) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0, 1,61$ i $2,61$). Konduktometrijska merenja su se pokazala kao veoma pogodna za eksperimentalnu karakterizaciju smeše, koja je u ovom radu proučavana.

IV.1.2.1. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA SMEŠE AMONIJUM-NITRAT – DIMETILSULFOKSID

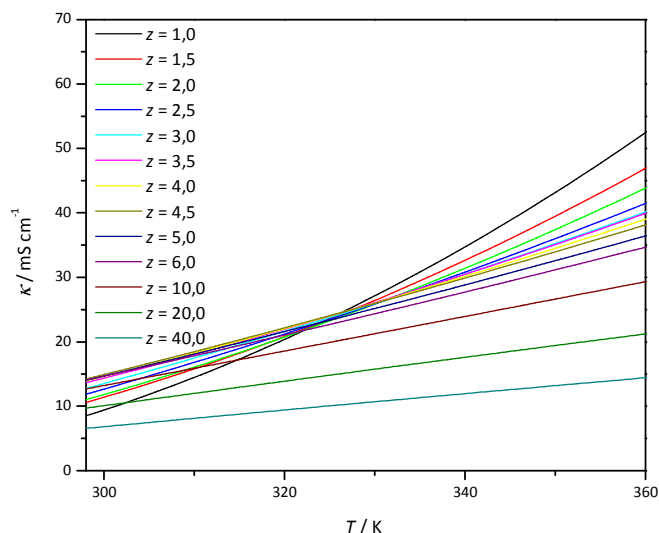
Provodljivost je određena na različitim temperaturama za sisteme sa različitim sadržajem (z) DMSO. Eksperimentalno dobijene vrednosti su fitovane jednačinom drugog reda tipa:

$$\kappa = a - bT + cT^2 \quad (4.4.)$$

gde je κ specifična provodljivost (mS cm^{-1}), a T temperatura (K). Vrednosti parametara a , b i c date su u Tabeli 4.7.

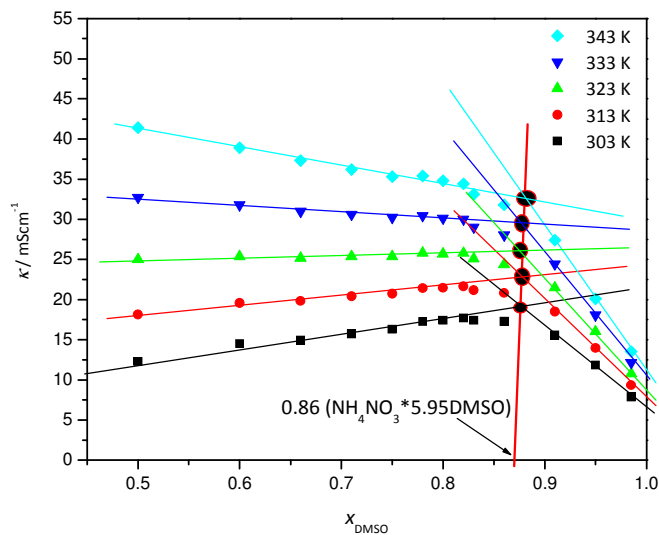
Tabela 4.7. Parametri jednačine 4.4. za smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ u temperaturskom interval 298 – 360 K

$\kappa / \text{mS cm}^{-1} = a - bT + cT^2$			
z	$a / \text{mS cm}^{-1}$	$b / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c \cdot 10^{-4} / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-2}$
40,0	- 39,73	- 0,179	-0,8
20,0	- 57,18	- 0,257	-1,1
10,0	- 64,30	- 0,250	2,7
6,0	- 45,11	- 0,087	3,7
5,0	- 46,77	-0,074	4,4
4,5	- 33,63	0,026	6,3
4,0	- 10,84	0,183	8,9
3,5	- 12,82	0,346	11,7
3,0	- 15,09	0,195	9,7
2,5	12,30	0,398	13,3
2,0	90,34	0,925	22,1
1,5	163,17	1,421	30,5
1,0	251,03	2,074	42,3



Slika 4.4. Promena specifične provodljivosti sa temperaturom u zavisnosti od molskog udela DMSO u sistemu

Kao što se vidi iz Slike 4.4. specifična provodljivost raste sa temperaturom u svim sistemima, što je očekivano. Na temperaturi 325 K krive se seku u jednoj tački (sem sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{DMSO}$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 20\text{DMSO}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 40\text{DMSO}$), što znači da na toj temperaturi provodljivost ne zavisi od sastava smeše.



Slika 4.5. Promena specifične provodljivosti sa molskim udelom DMSO

Takođe je uočljivo i to da u smešama sa većim udelom DMSO provodljivost u funkciji temperature raste sporije nego u smešama sa manjim udelom DMSO. To je i logično, s obzirom da sa povećanjem udela molekuskog DMSO istovremeno opada udeo jonskog amonijum-nitrata, a samim tim i koncentracije jona odgovornih za provodljivost.

Na Slici 4.5. prikazana je promena specifične provodljivosti sa molskim udelom DMSO u sistemu $x\text{DMSO} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ na nekoliko različitih temperatura. Specifična provodljivost na početku polako opada do određene granice ($x = 0,86$) na temperaturama višim od 323 K. Na temperaturama manjim od 323 K do molskog udela DMSO $x = 0,86$, provodljivost blago raste. Nakon $x = 0,86$ specifična provodljivost u svim sistemima naglo opada. Kao što se sa Slike 4.5. vidi, promena specifične provodljivosti je pre i posle ove vrednosti (0,86) skoro linearna, a blago zakrivljenje se javlja oko vrednosti $x = 0,86$. Poznato je da amonijum-jon solvatišu dva molekula DMSO²⁴⁶, a na pomenutoj granici ($x = 0,86$) odnos DMSO i amonijum-nitrata jeste šest. Tada dolazi do potpune solvatacije i amonijum-jona i nitratnog jona. Solvatacijom se povećava veličina čestica pa se smanjuje njihova pokretljivost, a samim tim i specifična provodljivost. Iz svega navedenog možemo pretpostaviti da je granica prelaska rastvora u rastop upravo $x = 0,86$, a da je nitratni jon solvatisan sa četiri molekula DMSO. Na ovaj način, merenjem provodljivosti određenog sistema, moguće je indirektno odrediti solvatacioni broj nekog anjona ili pak katjona.

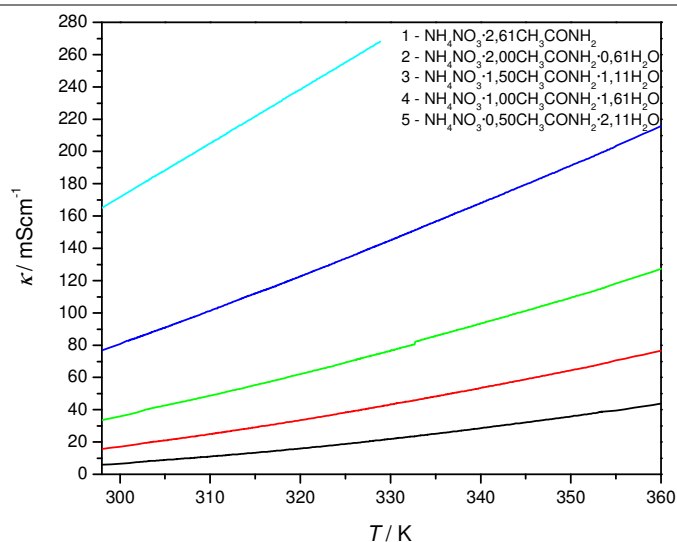
IV.1.2.2. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA SMEŠE AMONIJUM-NITRAT – ACETAMID – VODA

Radi fizičko-hemijske karakterizacije sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ urađena su konduktometrijska merenja za sisteme različitog sastava u kojima su molekuli acetamida postepeno zamenjivani molekulima vode ($z = 0; 0,61; 1,11; 1,61; 2,11; 2,61$). Dobijeni rezultati prikazani su na Slici 4.6., a koeficijenti jednačine 4.4. za dobijene zavisnosti dati su u Tabeli 4.8.

Sa Slike 4.6. uočava se da je provodljivost najmanja u sistemu bez vode ($z = 0$). Provodljivost raste sa temperaturom u svim sistemima, a porast je veći u sistemima sa većim sadržajem vode.

Na Slici 4.6. je prikazana zavisnost za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2,11\text{H}_2\text{O}$ samo do temperature od 330 K jer je na većim temperaturama provodljivost bila veća od opsega koji je mogla da izmeri elektroda kojom smo raspolagali. U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$ provodljivost je i na sobnoj temperaturi bila izvan opsega elektrode.

Povećanje provodljivosti sa porastom sadržaja vode može se objasniti većim stepenom disocijacije amonijum-nitrata u vodi nego u acetamidu, budući da je voda polarnija od acetamida.



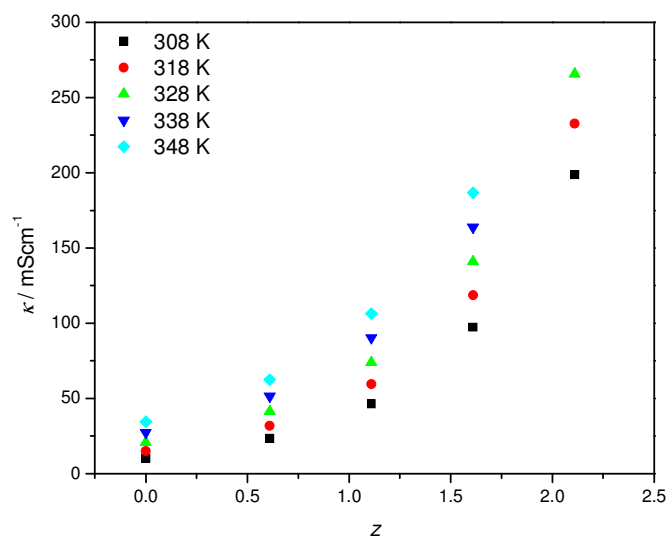
Slika 4.6. Promena specifične provodljivosti sa temperaturom za sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Povećanje provodljivosti u sistemima sa više vode, a manje acetamida može da se tumači razlikama u veličinama molekula. Molekuli acetamida su dosta veći od molekula vode, pa kada su nitratni i amonijumovi joni solvatisani pretežno acetamidom, njihova pokretljivost a time i provodljivost će biti manja. Zamenom molekula acetamida manjim molekulima vode pokretljivost jona se povećava, a samim tim i provodljivost u takvim sistemima. Na veću pokretljivost jona i veću provodljivost u sistemima sa više vode verovatno utiče i manja viskoznost ovih rastopa.

Tabela 4.8. Parametri jednačine 4.4. za smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ za temperaturni interval 298 – 360 K

$\kappa / \text{mS cm}^{-1} = a - bT + cT^2$			
z	$a / \text{mS cm}^{-1}$	$b / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c \cdot 10^{-3} / \text{mS cm}^{-1}\text{K}^{-2}$
0,00	253,38	2,03	4,01
0,61	147,26	1,62	3,95
1,11	153,95	1,99	5,32
1,61	-211,89	0,0865	3,54
2,11	-777,27	-3,01	0,525

Povećanje provodljivosti sa povećanjem molskog udela vode, prikazano je i na Slici 4.7. na nekoliko temperatura.



Slika 4.7. Promena specifične provodljivosti sa udelom H_2O u sistemu $NH_4NO_3 \cdot (2,61-z)CH_3CONH_2 \cdot zH_2O$

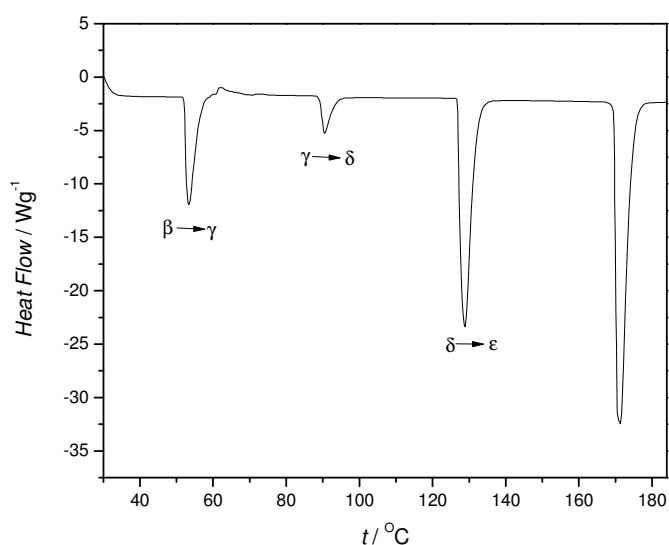
IV.1.3. TERMIČKA MERENJA

IV.1.3.1. TERMIČKA ISPITIVANJA AMONIJUM-NITRATA

U cilju dobijanja potpuniye informacije o termičkim osobinama sistema dimetilsulfoksid – amonijum-nitrat, izvršena je i karakterizacija pojedinih komponenti smeše i same smeše.

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 definisani²⁴⁷, mada su od izuzetnog značaja za optimizaciju i kontrolu proizvodnih procesa.

Na Slici 4.8. prikazan je DSC termogram amonijum-nitrata²⁴⁸, dobijen pri zagrevanju uzorka pri brzini od $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Slika 4.8. DSC kriva uzorka NH_4NO_3 , $v = 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Na Slici 4.8. se vide četiri jasno istaknuta pika, nastala zagrevanjem uzorka u temperaturskom intervalu od 30 do $190\text{ }^{\circ}\text{C}$. Amonijum-nitrat ima pet kristalnih modifikacija²⁴⁹ označene grčkim slovima α , β , γ , δ i ϵ .

Prva modifikacija postojana je na nižoj temperaturi od one na kojoj su izvedena merenja i nije prikazana na Slici 4.8. Ta tetragonalna α -modifikacija na temperaturi od $18\text{ }^{\circ}\text{C}$

prelazi u rombičnu modifikaciju β . Ova modifikacija ima faznu transformaciju u intervalu od nekoliko stepeni. Tako su *Rasulić* i saradnici²⁵⁰ dobili vrednosti temperatura za tu faznu transformaciju između 43 °C i 50 °C, a vrednost koja je ovde određena iznosi 53,4 °C. Slična vrednost temperature faznog prelaza $\beta \rightarrow \gamma$ od 49,9 °C dobijena je DTA merenjima²¹⁴. Naredni fazni prelaz $\gamma \rightarrow \delta$ je manje izražen na termogramu i odigrava se na temperaturi od 90,5 °C.

Promena iz rombične γ u tetragonalnu δ -strukturu praćena je znatnim smanjenjem zapremine amonijum-nitrata. Poslednji fazni prelaz $\delta \rightarrow \epsilon$ je okarakterisan oštrim pikom na temperaturi od 128,9 °C. Iznad ove temperature stabilna je samo ϵ -modifikacija koja se topi na temperaturi od 171,3 °C.

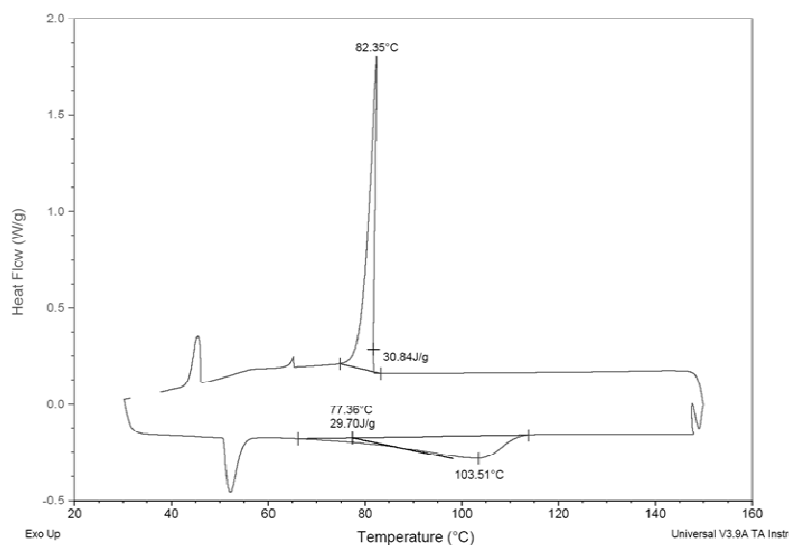
IV.1.3.2. TERMIČKA ISPITIVANJA SMEŠE AMONIJUM-NITRAT – DIMETILSULFOKSID

Pošto smo reakcije kobalta(II) sa halogenidima pručavali u smešama amonijum-nitrat – dimetil-sulfoksid snimljeni su i DSC termogrami za ove smeše. U svim ispitivanim sistemima sa većim udelom DMSO, na termogramima nisu uočene nikakve energetske i temperaturne promene. Međutim, smeše sa molskim udelom amonijum-nitrata većim od 3 pokazuju na termogramima pikove karakteristične za čist amonijum-nitrat, što znači da takvi sistemi nisu mešljivi u potpunosti. Međutim, mi smo naša merenja izvodili u rastopima u kojima je molski udeo NH_4NO_3 iznosio najviše 0,5. Radi ilustracije, na Slici 4.9. prikazan je termogram za smešu $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$.

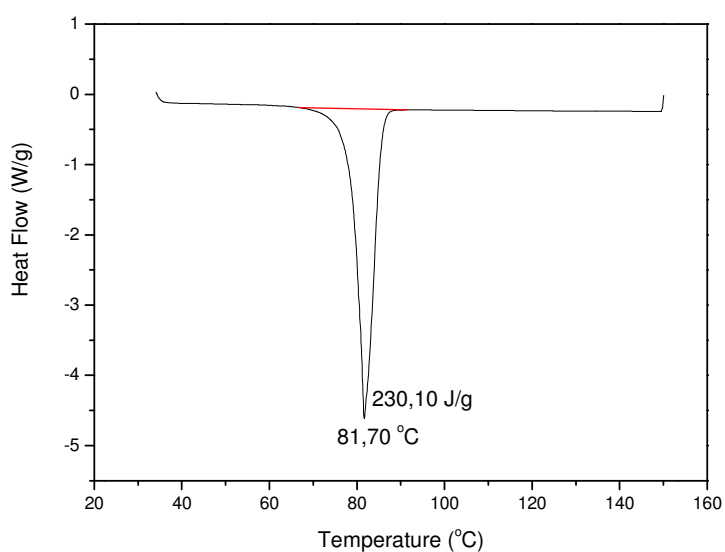
IV.1.3.3. TERMIČKA ISPITIVANJA ACETAMIDA I SMEŠE AMONIJUM-NITRAT –ACETAMID

DSC termogram za čist acetamid, prikazan na Slici 4.10. pokazuje jedan izražen pik na temperaturi od 81,70 °C što odgovara tački topljenja stabilne trigonalne modifikacije acetamida. U literaturi postoje podaci koji govore o tački topljenja od 81 °C²⁵¹. Metastabilna modifikacija sa nešto nižom tačkom topljenja koja se kreće u intervalu od 69 do 73 °C po literaturi²⁵², nije uočljiva na ovom termogramu. Osim ovoga, snimljeni su i termogrami za smeše acetamida i amonijum-nitrata pri njihovom različitom odnosu. Na Slici 4.11. prikazan je DSC termogram dobijen za smešu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$ pri brzini snimanja od 5 °C/min.

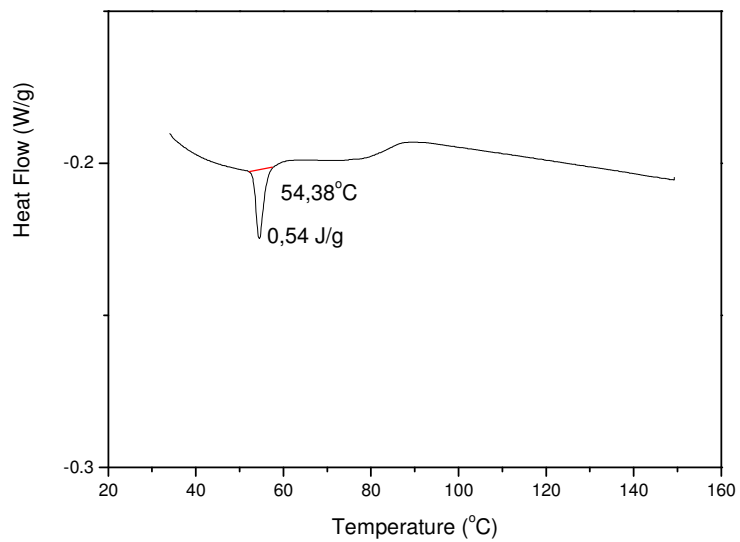
Snimljena su dva ciklusa i u prvom je detektovan veoma slab pik na 54,38 °C sa malom energetskom promenom od samo 0,54 J/g. Ovaj pik potiče od $\beta \rightarrow \gamma$ faznog prelaza amonijum-nitrata, dok u drugom ciklusu nema tog pika tj. sistem postaje potpuno mešljiv. Termogram za eutektičku smešu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ne pokazuje nikakve energetske i temperaturne promene što ukazuje na to da je tačka topljenja ove smeše ispod 30 °C, odnosno najniže temperature do koje je bilo moguće izvoditi merenje na DSC- uređaju. Iz iskustva autora je poznato da se eutektička smeša $\text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ kada je jednom istopljena ostaje tečna čak i na 0 °C.



Slika 4.9. DSC termogram za smešu $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$, $\nu = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Slika 4.10. DSC termogram za čist CH_3CONH_2 , $\nu = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$



Slika 4.11. DSC termogram za smešu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2$, $v = 5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$

IV. 2. APSORPCIONI SPEKTRI

Apsorpcione spektre kobalt(II)-nitrata, kobalt(II)-hlorida i kobalt(II)-bromida u odsustvu i prisustvu hloridnih ili bromidnih jona snimili smo u rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0, 1,61$ i $2,61$) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ($z = 1, 2, 3, 4, 5$ i 6) različitog sastava na različitim temperaturama ($35, 45, 55, 65$ °C). Ukupno je obrađeno 9 sistema različitog sastava. U svakom sistemu, na svakoj temperaturi snimljeno je oko 30 spektara hloridnih i isto toliko bromidnih rastopa. Radi ilustracije dobijenih rezultata u ovom poglavlju biće predstavljeni samo odabrani reprezentativni spektri, dok je celokupan eksperimentalni materijal (spektri ukupno 1467 rastvora različitog sastava) dat u Prilogu VIII.2.

IV.2.1. UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA I TEMPERATURE NA APSORPCIONE SPEKTRE

IV.2.1.1. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

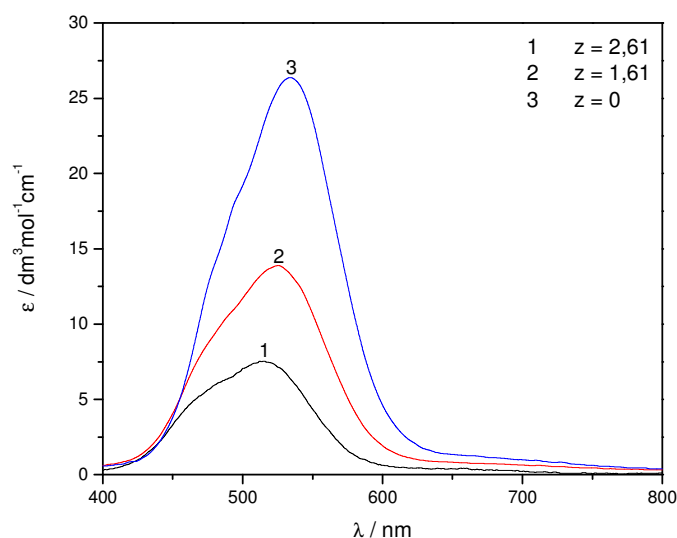
Za svaki ispitivani sistem prvo je snimljen spektar rastvora kobalta(II) poznate koncentracije. Na Slici 4.12. predstavljeni su apsorpcioni spektari kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0, 1,61, 2,61$) na 60 °C. Na spektrima su predstavljeni prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti definisani kao:

$$\varepsilon = A l^{-1} c_{\text{Co}}^{-1} \quad (4.5.)$$

u funkciji talasne dužine, λ . U jednačini (4.5.) ε je prosečni molarni apsorpcioni koeficijent, A apsorbanacija, l dužina optičkog puta, a c_{Co} stehiometrijska koncentracija jona kobalta(II).

Spektar polaznog rastvora kobalt(II)-nitrata (bez dodatka halogenida) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$ (1) pokazuje apsorpcioni maksimum na 514 nm, što je veoma blisko vrednosti od 510 nm dobijenoj za oktaedarski heksakoordinovani kobalt(II) – akva-kompleks u vodenim rastvorima²⁵³. U rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$ (2) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ (3) apsorpcioni maksimumi se javljaju na 522 odnosno 538 nm. Ove vrednosti se nalaze između vrednosti dobijene u vodenom rastvoru i 545 nm u čistom acetamidu¹⁶⁸ odnosno 550 nm u eutektičkoj smeši (K, Li) NO_3 ¹¹⁶. Položaji apsorpcionih maksimuma spektra, kao i male vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenta ($7,6 - 26,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

ukazuju na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II), kao što je ranije već pokazano^{113 114 138 254}.



Slika 4.12. Apsorpcioni spektri kobalta(II) u $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ na 60°C

Tabela 4.9. Položaj apsorpcionih maksimuma i intenzitet apsorpcije rastvora kobalta(II) u različitim sistemima

Sistem	Temperatura/ K	λ_{max} / nm	ϵ_{max} / $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Referenca
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$	333	534	26,3	ovaj rad
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$	333	525	13,9	ovaj rad
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$	333	515	7,6	ovaj rad
CH_3CONH_2	363	545	26,0	168
$0,8\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0,2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	313	525	15,1	169
$0,7\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 0,3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$	365	525	17,0	138
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	316	513	5,9	138, 254
H_2O	298	513	4,8	255

U vodenim rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$ nije bilo razlike u spektrima inicijalnih rastvora kobalta(II) pripremljenih iz anhidrovanog kobalt(II)-halogenida CoX_2 i iz $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pošto je koncentracija hloridnih, odnosno bromidnih

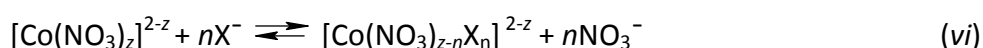
jona iz CoCl_2 , odnosno CoBr_2 bila zanemarljivo mala u odnosu na veliku koncentraciju nitratnog jona. Isto tako, količina vode koja se unosila u sistem u vidu $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bila je zanemarljivo mala u odnosu na ukupnu količinu vode u rastopu i nije uticala na oblik spektra. Zbog toga možemo pretpostaviti da i u anhidrovanim rastopima spektar polaznog rastvora kobalta(II) potiče od nitratnog kompleksa.

U Tabeli 4.9. prikazani su položaji apsorpcionih maksimuma i intenzitet apsorpcije rastvora kobalta(II) u različitim sistemima. Na osnovu datih vrednosti, uočava se da sa povećanjem sadržaja vode u sistemu apsorpcioni maksimumi se javljaju pri manjim vrednostima talasnih dužina, a vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenta se smanjuju. Mali pomak vrednosti λ_{max} u rastopima koji sadrže vodu u odnosu na nevodeni rastop ukazuje na to da se u ovim rastopima za kobalt(II) istovremeno koordinuju i nitratni joni i molekuli vode. Kao što se sa Slike 4.12. vidi, vrednost prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta je najveća u bezvodnom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$, i opada sa porastom sadržaja vode, što pokazuje da se molekuli vode i nitratni joni jače koordinuju od acetamida. Do istog zaključka se može doći i upoređivanjem prosečne molarne apsorpcije u $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ($26,3 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na 333 K) sa vrednošću dobijenoj u čistom acetamidu¹⁶⁸ ($26 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na 363 K). Zbog male verovatnoće koordinacije acetamida, u bezvodnom rastopu je veća verovatnoća koordinacije nitratnog jona i stoga je veća vrednost prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta.

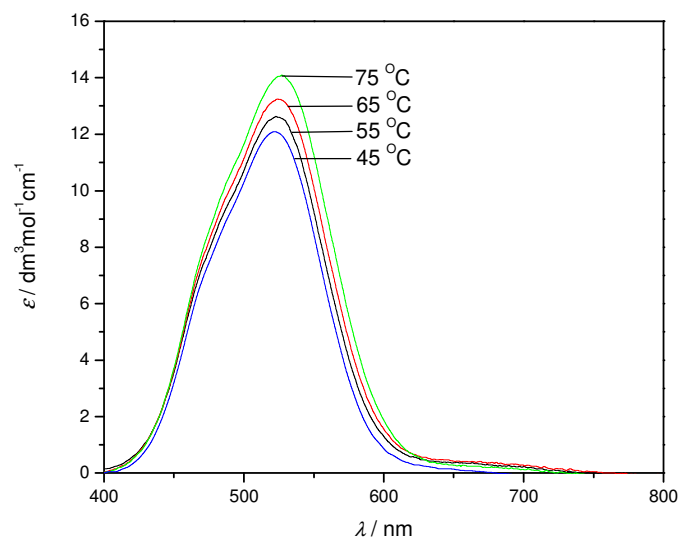
Apsorpcioni spektri inicijalnog rastvora kobalt(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ snimani su na temperaturama od 45 do 75 °C. Na Slici 4.13. predstavljeni su apsorpcioni spektri u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$ na različitim temperaturama.

Kao što se vidi sa Slike 4.13., prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti rastu sa povećanjem temperature, što se i očekuje za oktaedarsku koordinaciju kobalta(II). Isti trend se javlja i u ostalim ispitivanim sistemima.

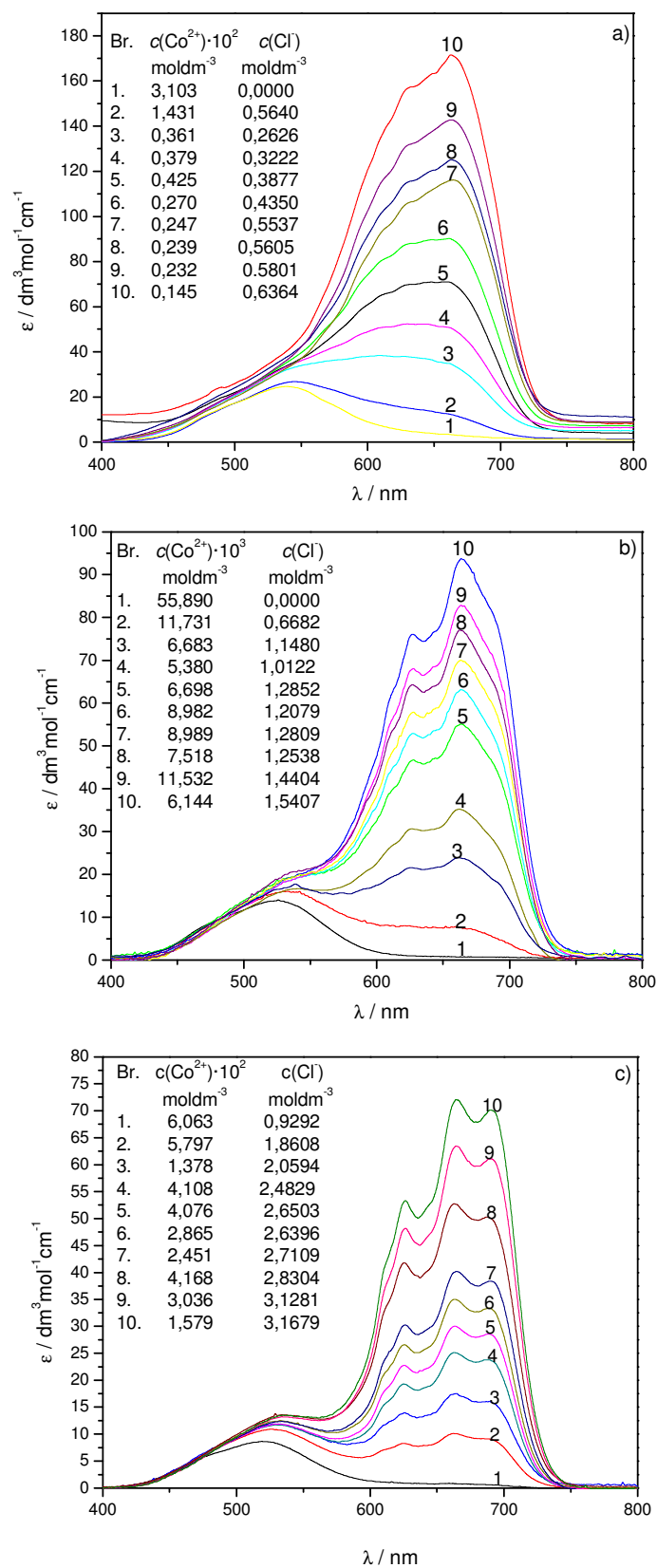
Dodatkom amonijum-hlorida ili amonijum-bromida dolazi do zamene nitratnih jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) sa halogenidnim jonima i obrazovanja novih kompleksnih vrsta:



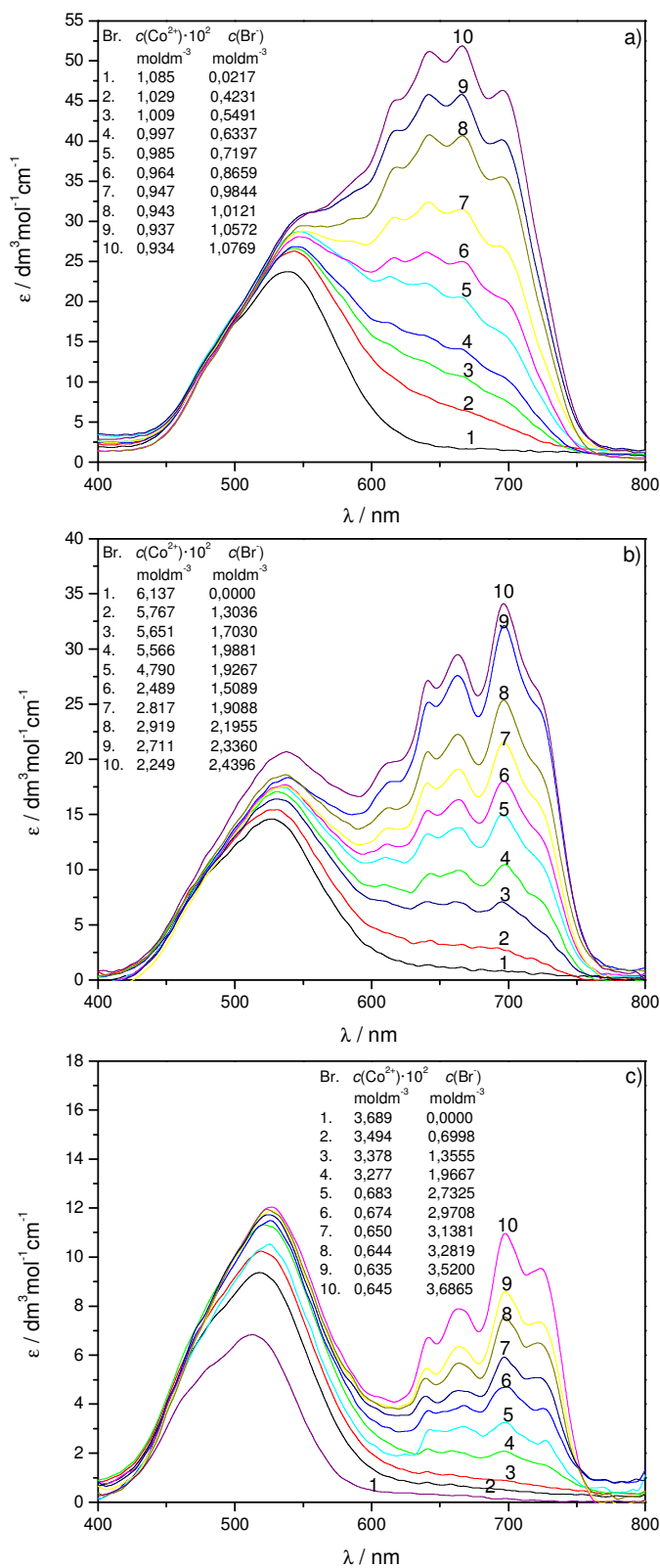
Ovaj proces izmene liganada u koordinacionoj sferi kobalt(II)-jona dovodi do promene u apsorpcionim spektrima i kod hloridnih i kod bromidnih kompleksa, što je prikazano na slikama 4.14. i 4.15.



Slika 4.13. Apsorpcioni spektri kobalt(II)-nitrata u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$ $m_s(\text{Co}^{2+}) = 4,937 \cdot 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 4.14. Promena spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije hloridnih jona u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, na 60 °C, a) $z = 0$, b) $z = 1,61$ i c) $z = 2,61$



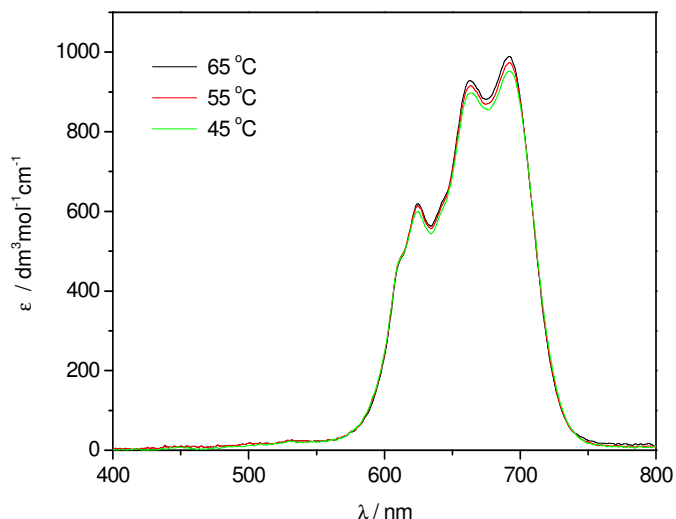
Slika 4.15. Promena spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije bromidnih jona u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, na 65°C , a) $z = 0$, b) $z = 1,61$ i c) $z = 2,61$

Dodatak amonijum-hlorida ili amonijum-bromida u rastope koji sadrže određenu koncentraciju kobalta(II) dovodi do pomeranja apsorpcionih maksimuma ka nižim energijama i porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom koncentracije halogenidnih jona. To je direktna posledica izmene nitratnih i halogenidnih jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) (jednačina vi), odnosno građenja halogenidnih kompleksa sa kobalt(II)-jonom i promene u geometriji nagrađenih kompleksa^{106 107 253}. Kao posledica toga, dolazi do pojave novih apsorpcionih maksimuma.

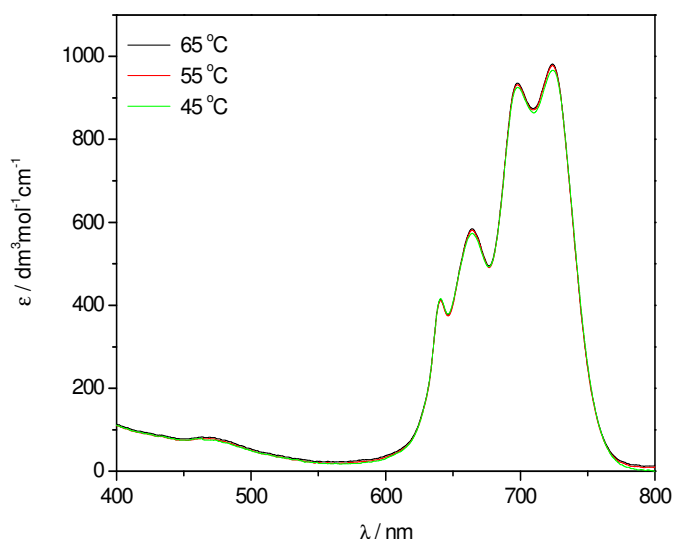
Kao što se sa Slika 4.14. i 4.15. vidi, sa povećanjem koncentracije amonijum-hlorida ili amonijum-bromida raste i intenzitet oktaedarskog maksimuma. Razlog može biti nastajanje još neke oktaedarske čestice koja ima apsorpcioni maksimum pri istoj talasnoj dužini ili je posledica građenja mešovitih kompleksa sa nitratnim i hloridnim, odnosno bromidnim jonima. U koncentrovanim vodenim rastvorima hlorida ili bromida (Slike 4.16. i 4.17.) oktaedarski maksimum se gubi jer oktaedarski $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ prelazi u tetraedarski $[\text{CoX}_4]^{2-}$.

U slučaju građenja hloridnih kompleksa, pored oktaedarskog maksimuma na 514-538 nm, apsorpcioni maksimumi se javljaju na 664 nm u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$, 627 i 665 nm u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$, odnosno 627, 665 i 688 nm u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$. Sa povećanjem odnosa koncentracija hloridnih jona i jona kobalta(II) dolazi do porasta prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta. Položaj i oblik ovog višestrukog maksimuma potpuno odgovara spektru dobijenom u koncentrovanom vodenom rastvoru ($15,6 \text{ mol kg}^{-1}$) HCl (Slika 4.16.) koji prema literaturi^{110, 253, 256, 257} potiče od tetraedarskog $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ - jona što je potvrđeno i difrakcijom X-zraka²⁵⁶. „Tetraedarski“ maksimumi na Slikama 4.14. i 4.15. javljaju se pri nešto manjoj talasnoj dužini nego u anhidrovanom rastopu $\text{AlCl}_3 - \text{KCl}$ ¹¹⁰, ali pri istoj talasnoj dužini kao i u eutektičkoj smeši $\text{KNO}_3 - \text{LiNO}_3$ ¹⁰⁶. Ovo ukazuje na to da se pored hloridnih jona sa kobaltom(II) koordinuju i nitratni joni.

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 642, 663, 696 i 724 nm. Položaj i oblik ovog višestrukog maksimuma odgovara spektru $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -jona snimljenom u 47 %-nom vodenom rastvoru HBr (Slika 4.17.). Apсорpcioni spektri su veoma slični spektrima kobalt(II)-bromida dobijenim u vodenom rastopu kalcijum-nitrat – amonijum-nitrat¹³⁸, kao i u anhidrovanom rastopu $\text{LiNO}_3 - \text{KNO}_3$ ¹⁰⁷.

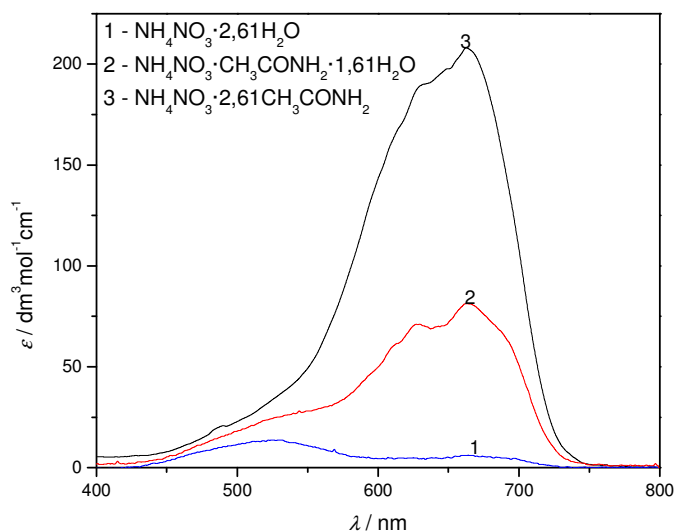


Slika 4.16. Apsorpcioni spektri kobalt(II)-hlorida na različitim temperaturama u koncentrovanom vodenom rastvoru HCl, $m_s(\text{Co}^{2+}) = 0,0006190 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_s(\text{HCl}) = 15,62 \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 4.17. Apsorpcioni spektri kobalt(II)-bromida na različitim temperaturama u koncentrovanom vodenom rastvoru HBr, $m_s(\text{Co}^{2+}) = 0,0009807 \text{ mol kg}^{-1}$, $m_s(\text{HBr}) = 10,98 \text{ mol kg}^{-1}$

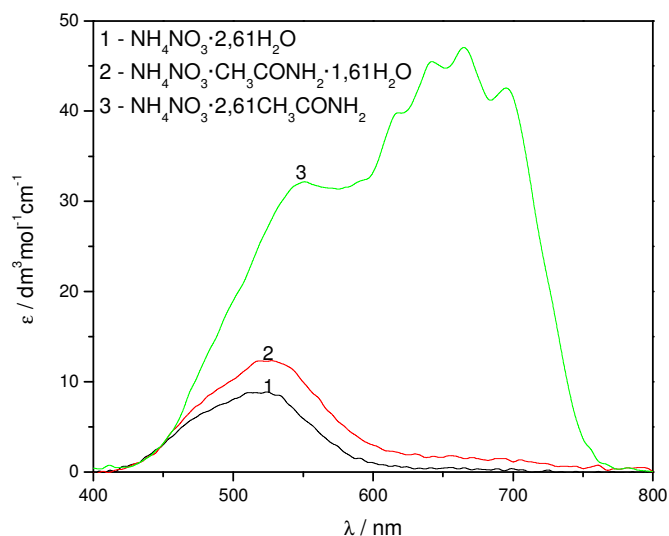
Položaj apsorpcionog maksimuma na 724 nm se veoma dobro slaže sa položajem maksimuma na 720 nm dobijenim za tetraedarski kobalt(II)-bromid u anhidrovanom rastopu bromida alkalnih metala²⁵⁸, što ukazuje na tetraedarsku koordinaciju kobalt(II)-jona sa bromidnim jonima u našim rastopima.



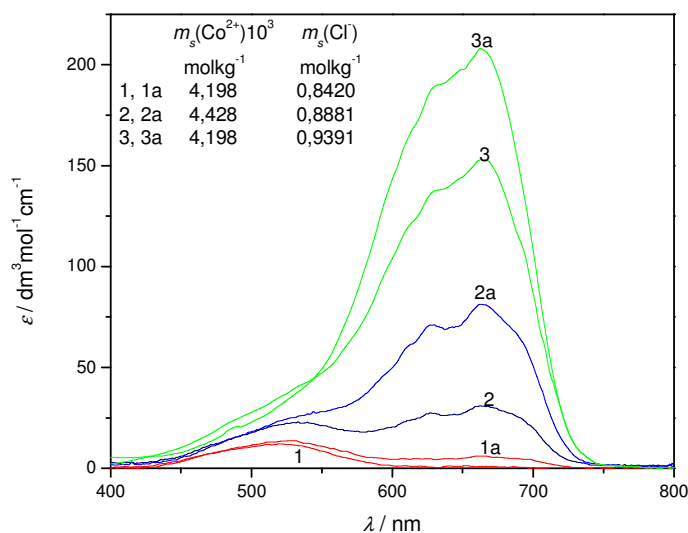
Slika 4.18. Promena spektara sa promenom sastava sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{Cl}$ na 65°C . $c(\text{Co}^{2+}) = 5,514 \cdot 10^{-3} \text{ moldm}^{-3}$, $c(\text{Cl}^-) = 1,106 \text{ moldm}^{-3}$

Sa Slika 4.18. i 4.19. se vidi da vrednost prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta opada sa porastom sadržaja vode u sistemu, kako u slučaju hloridnih, tako i u slučaju bromidnih rastvora. Da bi smo dobili jasniju sliku o uticaju sastava rastvarača na apsorpcione spektre hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II), merena je apsorbcija u različitim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ koji su sadržavali istu koncentraciju kobalta(II) i hlorida, odnosno bromida (Slike 4.18. i 4.19.). U oba slučaja sa povećanjem sadržaja vode dolazi do opadanja vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata tetraedarskog maksimuma. Na osnovu toga se može zaključiti da tendencija građenja halogenidnih kompleksa opada sa porastom sdržaja vode u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. To, opet, pokazuje da se molekuli vode jače koordinuju za kobalt(II) od acetamida, smanjujući verovatnoću da se koordinuju halogenidni joni.

U cilju proučavanja uticaja temperature na građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) snimljeni su spektri u svim sistemima sa različitim odnosom koncentracija halogenidnih jona i jona kobalta(II) na različitim temperaturama. Promene apsorpcionih spektara hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) sa temperaturom u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ prikazane su na Slikama 4.20. i 4.21. Sa slika uočavamo da su najmanje promene u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$ što se može tumačiti jačim solvacionim efektom molekula vode i njihovom koordinacijom sa jonima kobalta(II) od molekula acetamida.

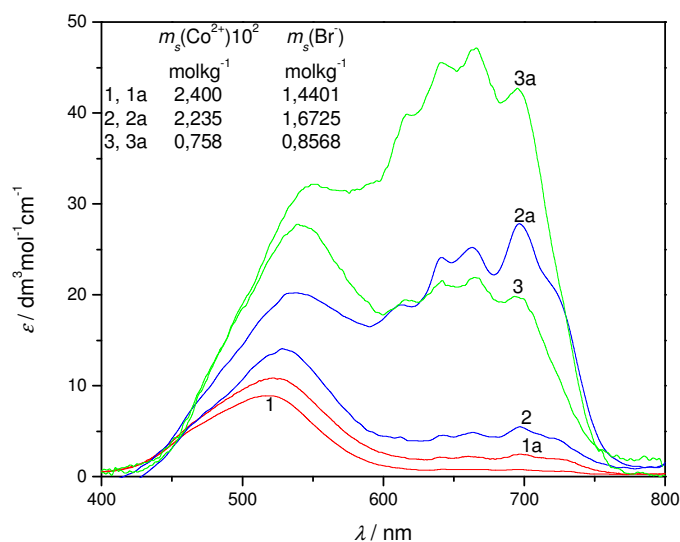


Slika 4.19. Promena spektara sa promenom sastava sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{Br}$ na 65°C , $c(\text{Co}^{2+}) = 0,009105 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Br}^-) = 1,0983 \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 4.20. Apsorpcion spektri kobalta(II) u hloridnim rastvorima 1, 1a - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$; 2, 2a - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$; 3, 3a - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ na temperaturama 45 (1, 2, 3) i 65°C (1a, 2a, 3a)

Sa povećanjem temperature dolazi do porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata i u slučaju hloridnih i u slučaju bromidnih kompleksa. Najveći porast se javlja u anhidrovanom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ i delimično vodenom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$, a najmanji u vodenom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$.



Slika 4.21. Apsorpcioni spektri kobalta(II) u bromidnim rastvorima

1, 1a - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$; 2, 2a - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$; 3, 3a - $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$
na temperaturama 45 (1, 2, 3) i 65 °C (1a, 2a, 3a)

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 4.16. i 4.17.) što je uobičajeno za tetraedarske komplekse. 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 temperature¹³⁹.

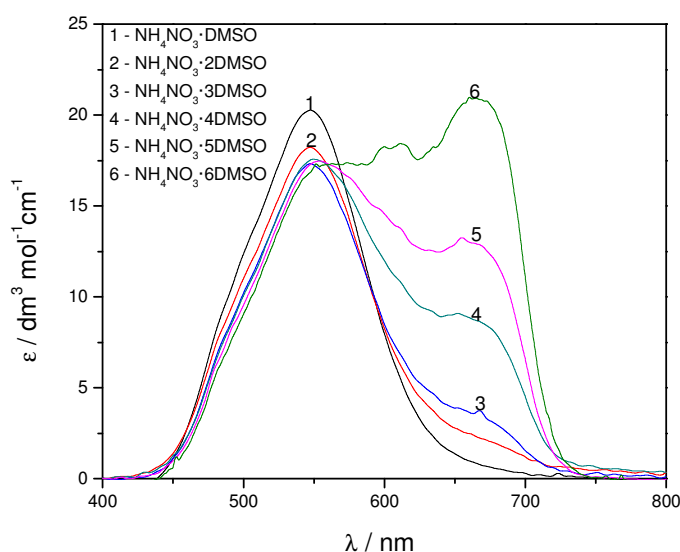
Na osnovu položaja apsorpcionih maksimuma i vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta maksimuma može da se pretpostavi da je kobalt(II) u hloridnim i bromidnim sistemima koordinovan tetraedarski, ali zbog porasta prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom, tetraedarska struktura je verovatno veoma deformisana, ili se spektri mogu pripisati i veoma deformisanoj oktaedarskoj strukturi^{114, 138}.

Značajan porast prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom u našem sistemu po dodatku hloridnih ili bromidnih jona može poticati i od deformisanih oktaedarskih mešovitih kompleksa sa halogenidnim i nitratnim jonima¹⁶⁹. Porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta može da bude posledica i veće stabilnosti kompleksa na višoj temperaturi. O ovim pojavama biće reči kasnije.

IV.2.1.2. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$

Spektri polaznog rastvora kobalt(II)-hlorida (bez dodatih halogenidnih jona) u svim rastvaračima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ prikazani su na Slici 4.22. i pokazuju apsorpcioni maksimum na 550 nm. Dobijena vrednost je identična onoj dobijenoj u eutektičkoj smeši $(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$ ¹⁰⁷.

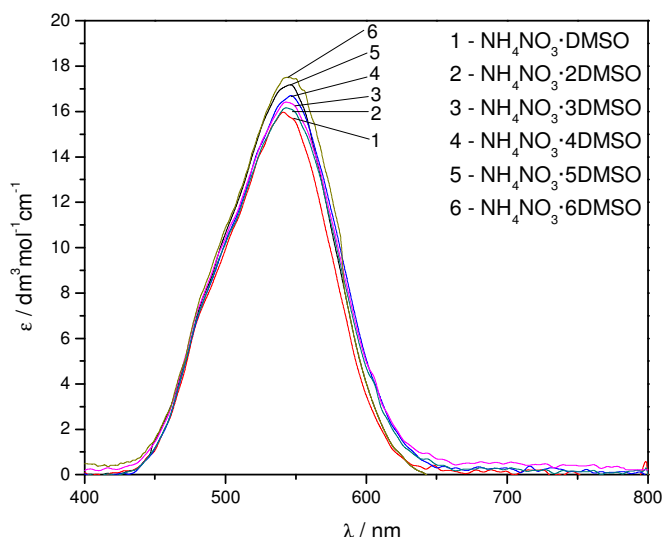
Polozicija apsorpcionih maksimuma i vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata ($17,3 \leq \epsilon_{\text{max}} / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \leq 21,0$) i u ovom slučaju ukazuju na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II)^{114, 138, 259}. Ovi maksimumi najverovatnije potiču od kobalt(II) nitratnih kompleksa koji mogu imati koordinovane i molekule DMSO. Vrednost ϵ_{max} naglo opadne kada molski odnos $\text{DMSO}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ poraste od 1 do 2, ali promene postaju mnogo manje pri daljem povećanju sadržaja DMSO. Međutim, kod molskih odnosa većih od 2, javlja se nova apsorpciona traka sa maksimumom na 655 nm. Vrednost prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta nove apsorpcione trake povećava se sa povećanjem sadržaja DMSO u sistemu.



Slika 4.22. Apсорpcioni spektar inicijalnog rastvora kobalt(II)-hlorida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C , $c(\text{CoCl}_2) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

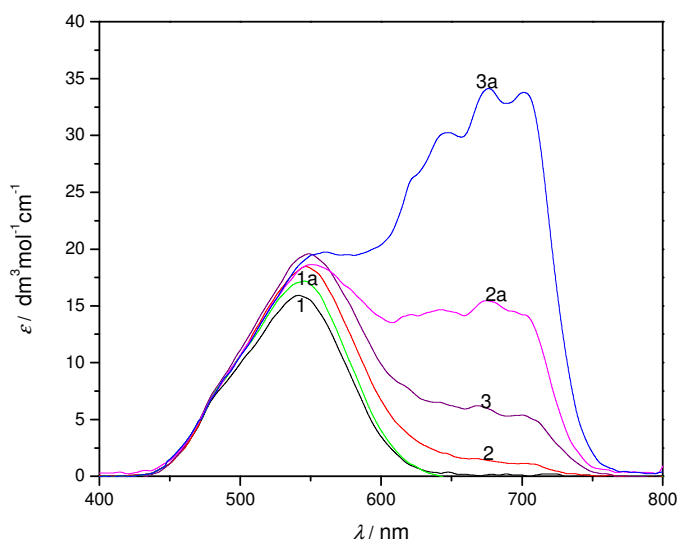
Pojava i porast intenziteta novih apsorpcionih maksimuma sa povećanjem sadržaja DMSO je verovatno posledica nastajanja mešovutih kompleksa kobalta(II) sa nitratnim i hloridnim jonima, odnosno molekulima DMSO.

Apсорpcioni spektri polaznog rastvora kobalt(II)-bromida, $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ prikazani su na Slici 4.23.



Slika 4.23. Apsorpcioni spektri osnovnog rastvora kobalt(II)-bromida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C , $c(\text{CoBr}_2) = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

U ovom slučaju se apsorpcioni maksimum javlja u intervalu od 540 do 545 nm, pri nešto nižim vrednostima talasnih dužina nego u slučaju kobalt(II)-hlorida iste koncentracije. Pri koncentraciji kobalt(II)-bromida od $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, za razliku od spektara kobalt(II)-hlorida, pojavljuje se samo jedan apsorpcioni maksimum u svim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$.

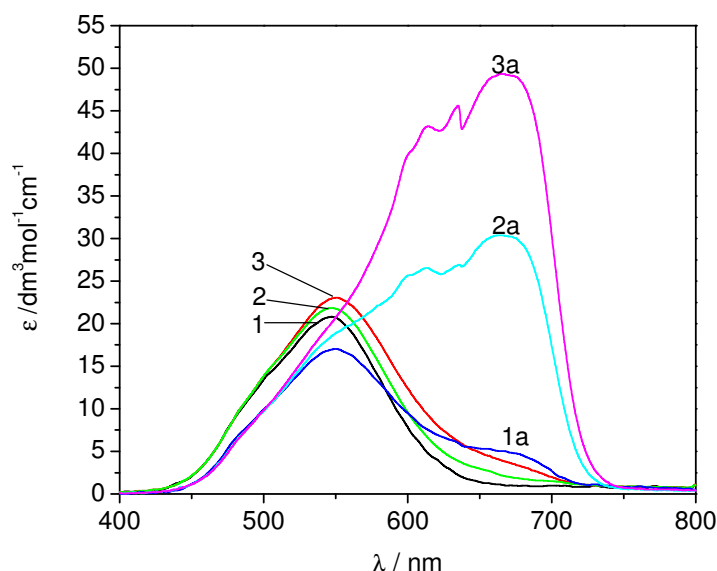


Slika 4.24. Promena spektra kobalta(II) sa koncentracijom kobalt(II)-bromida u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ (1,2,3) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ (1a,2a,3a). $c(\text{CoBr}_2)/\text{mol dm}^{-3}$: $2,00 \cdot 10^{-2}$ (1, 1a), $5,00 \cdot 10^{-2}$ (2, 2a) i $10,00 \cdot 10^{-2}$ (3, 3a) na 65°C

Međutim, pri većim koncentracijama se i u slučaju kobalt(II)-bromida javljaju novi apsorpcioni maksimumi, od kojih je najintenzivniji onaj na 675 nm. Na Slikama 4.24. i 4.25.

prikazana je promena u apsorpcionim spektrima sa povećanjem koncentracije kobalt(II)-bromida, odnosno kobalt(II)-hlorida u sistemima sa molskim odnosom DMSO/NH₄NO₃ 1 i 5.

Uočava se da sa su u sistemima sa većim molskim odnosom DMSO/NH₄NO₃ nove apsorpcione trake intenzivnije, što ide u prilog pretpostavci da se grade mešoviti kompleksi u kojima učestvuju i molekuli DMSO. Intenzitet novog maksimuma povećava se i sa povećanjem koncentracije kobalt(II)-halogenida u sistemu, a zapaža se i blagi crveni pomak maksimuma kao rezultat povećanja koncentracije CoX₂, odnosno molskog odnosa halogenid/nitrat, što, takođe, ukazuje na građenje mešoviti kompleksa. Opisane spektralne promene sa promenom koncentracije su izraženije u sistemima sa većim sadržajem DMSO pri istoj koncentraciji kobalt(II)-hlorida.

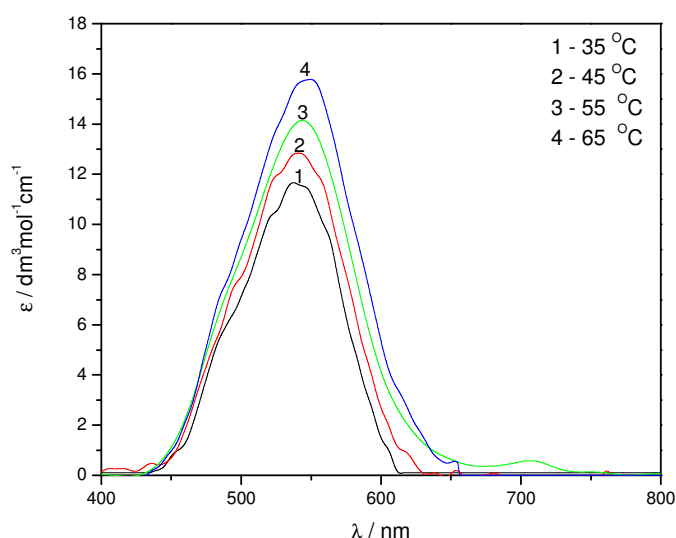


Slika 4.25. Promena spektra kobalta(II) sa koncentracijom kobalt(II)-hlorida u sistemu NH₄NO₃·DMSO (1,2,3) i NH₄NO₃·5DMSO (1a,2a,3a).
 $c(\text{CoCl}_2)/\text{mol dm}^{-3}$: $1,00 \cdot 10^{-2}$ (1, 1a), $3,00 \cdot 10^{-2}$ (2, 2a) i $4,00 \cdot 10^{-2}$ (3, 3a) na 65 °C

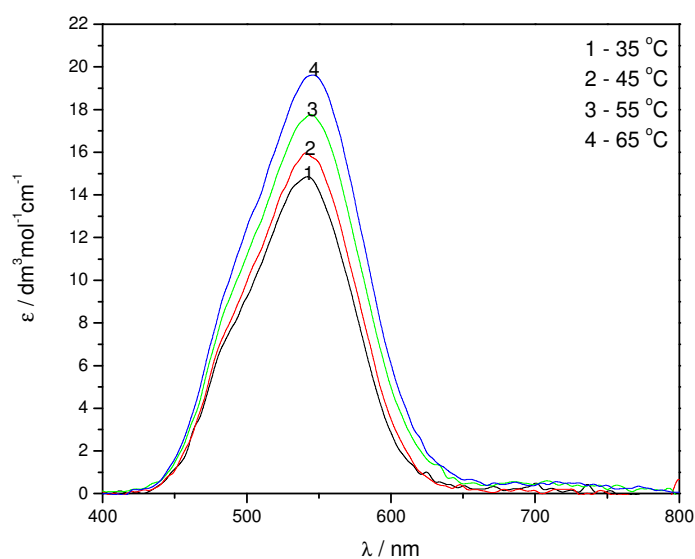
Činjenica da se pojava novih apsorpcionih traka u slučaju kobalt(II)-bromida javlja pri većim koncentracijama u odnosu na kobalt(II)-hlorid može se tumačiti pretpostavkom o manjoj stabilnosti bromidnih u odnosu na hloridne komplekse kobalta(II). Međutim, analizom spektara rastvora sa malim koncentracijama kobalt(II)-hlorida i kobalt(II)-bromida na slikama 4.22. – 4.25. i njihovim poređenjem sa spektrima kobalta(II) u nitratnim rastopima¹⁰⁶ i kobalt(II)-perhlorata u čistom DMSO¹⁸² može se zaključiti da je i u hloridnim i u bromidnim rastvorima pri malim koncentracijama kobalt(II)-halogenida prisutan oktaedarski koordinovan kobalt(II) najverovatnijeg sastava [Co(NO₃)₂(DMSO)₂]. Pri većim

koncentracijama kobalt(II)-halogenida, prema literaturnim podacima¹⁸⁰, pored oktaedarskog, prisutan je i pseudo-tetraedarski kompleks $[\text{CoX}_3\text{DMSO}]^-$.

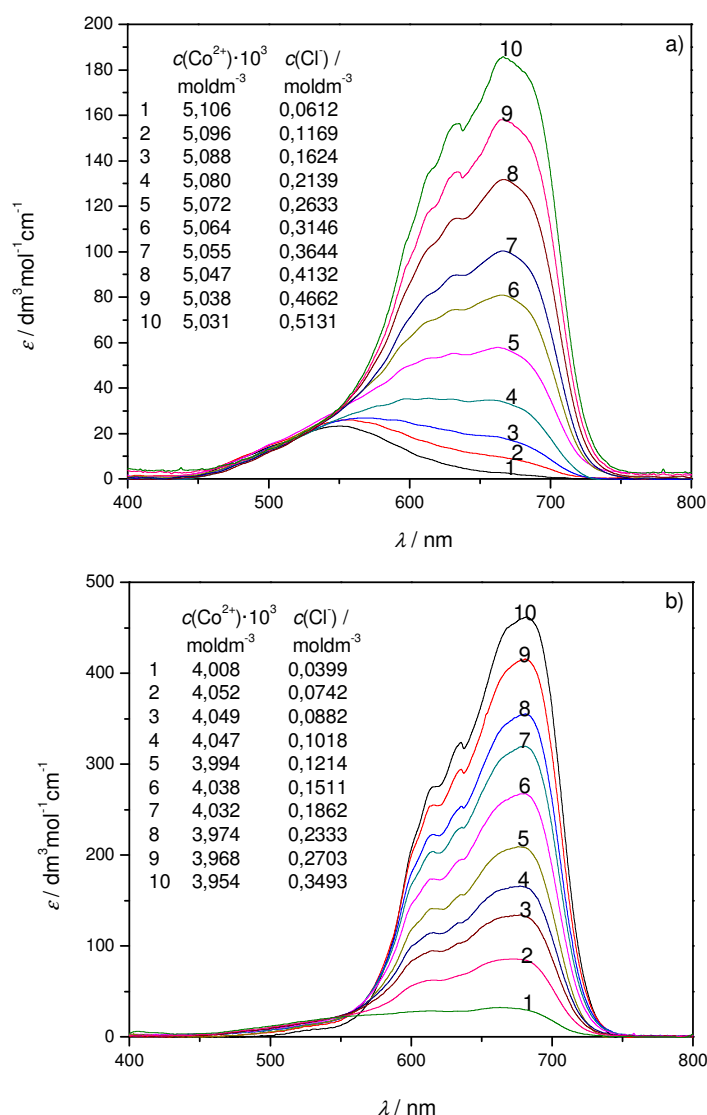
Na Slikama 4.26. i 4.27. prikazane su promene apsorpcionih spektara polaznih rastvora kobalt(II)-hlorida, odnosno kobalt(II)-bromida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO}$ sa povećanjem temperature. U oba slučaja se uočava porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa povećanjem temperature, što je u saglasnosti sa osobinama oktaedarskih kompleksa kobalta(II).



Slika 4.26. Apсорpcioni spektri kobalt(II)-hlorida u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO}$
 $m(\text{CoCl}_2) = 0,04721 \text{ mol kg}^{-1}$



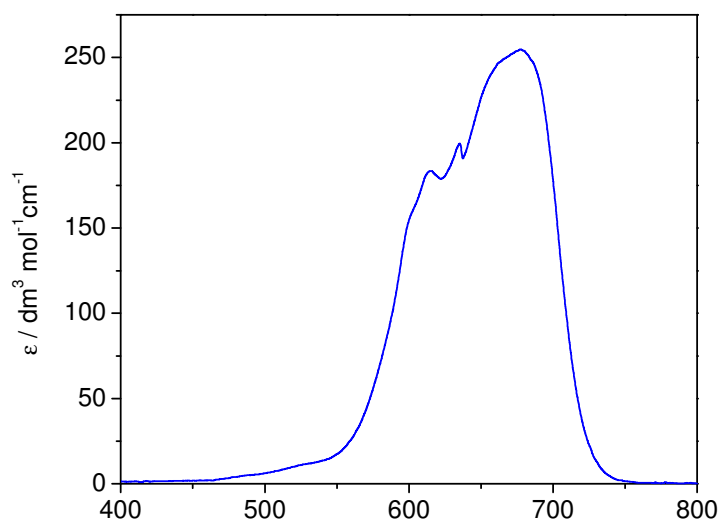
Slika 4.27. Apсорpcioni spektri kobalt(II)-bromida u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO}$
 $m(\text{CoBr}_2) = 9,982 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 4.28. Promena spektra kobalta(II) sa koncentracijom hlorida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C , a) $z = 1$, b) $z = 5$

Dodatkom amonijum-hlorida, odnosno amonijum-bromida u inicijalni rastvor kobalt(II)-hlorida tj. kobalta(II)-bromida dolazi do promene u apsorpcionim spektrima i pojave novih apsorpcionih traka. Spektri dobijeni u različitim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ se praktično nisu razlikovali. Stoga, kao primer apsorpcionih spektara hloridnih rastvora, na Slici 4.28. prikazani su spektri samo u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ pri različitim koncentracijama hloridnih jona. Na spektrima u svim sistemima se uočava jedan novi intenzivni maksimum između 675 i 680 nm, jedan manji na 635 nm i jedno rame na 615 nm. Jedini izuzetak je sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$, gde se glavni apsorpcioni maksimum pojavljuje

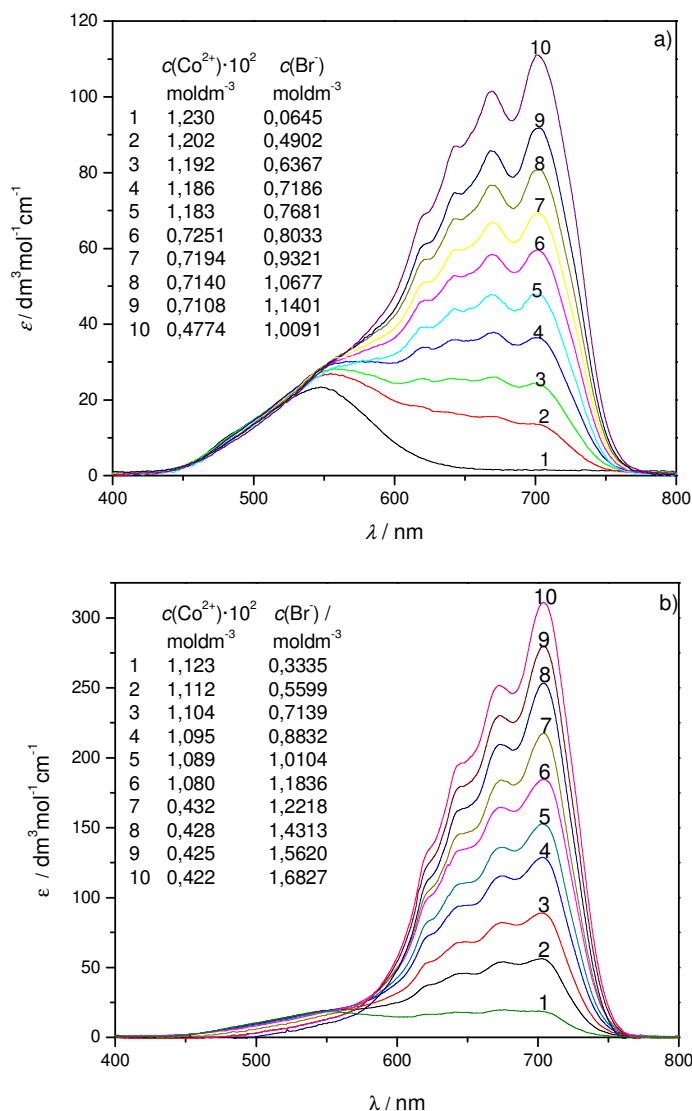
na 667 nm. Međutim, u svim sistemima oblik spektra pri višim koncentracijama hlorida je veoma sličan spektru kobalt(II)-hlorida dobijenim u čistom DMSO (Slika 4.29.).



Slika 4.29. Apsorpcioni spektar kobalt(II)-hlorida u čistom DMSO na 65°C.
 $c(\text{CoCl}_2) = 8,987 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

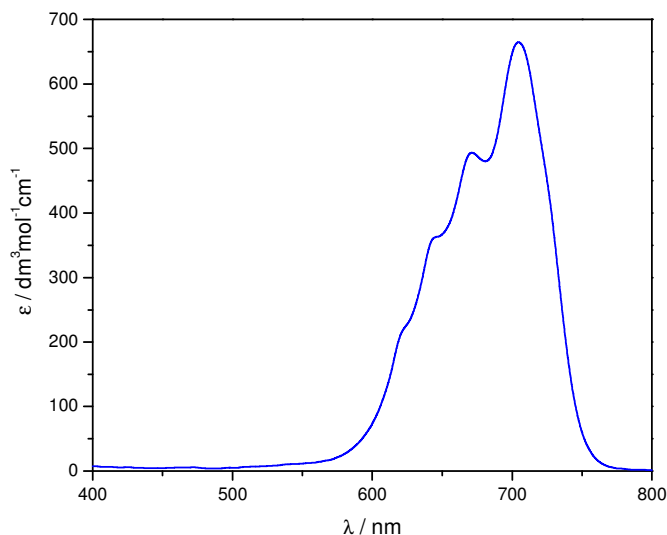
Ova spektralna oblast je karakteristična za apsorpciju kobalta(II) u tetraedarskom okruženju, i stoga pretpostavljamo da nagrađeni kompleksi imaju tetraedarsku strukturu. Kao što se vidi sa Slike 4.28., sa porastom koncentracije hlorida značajno raste inenzitet tetraedarskog maksimuma. Tetraedarski maksimum na 680 nm je pri nešto manjoj talasnoj dužini nego u anhidrovanom hloridnom rastopu (695 nm)¹¹⁰, što ukazuje na eventualnu koordinaciju nitratnog jona ili DMSO zajedno sa hloridnim jonima ili na deformisanost tetraedraske strukture.

Promenu spektra bromidnih rastvora sa promenom koncentracije bromida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ilustruje Slika 4.30. Dodatkom amonijum-bromida u osnovni rastvor kobalt(II)-bromida, kao i kod građenja hloridnih kompleksa, uočava se pojava novih apsorpcionih traka i znatan porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom koncentracije bromida. Vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata su manje nego kod hloridnih kompleksa kobalta(II) i umesto dva pojavljuju se tri maksimuma, na 643, 672 i 705 nm i jedno rame na 621 nm. Veći broj maksimuma na spektrima bromidnih rastvora ukazuje na istovremeno prisustvo dva kompleksa u približno istim koncentracijama, što je posledica manje razlike u stabilnosti nagrađenih kompleksa. Ovakav odnos stabilnosti kompleksa je potvrđen u anhidrovanim nitratnim rastopima¹¹⁴, kao i u vodenim rastopima $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁹ i $x\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - (1-x)\text{NH}_4\text{NO}_3$ ^{140, 260}.



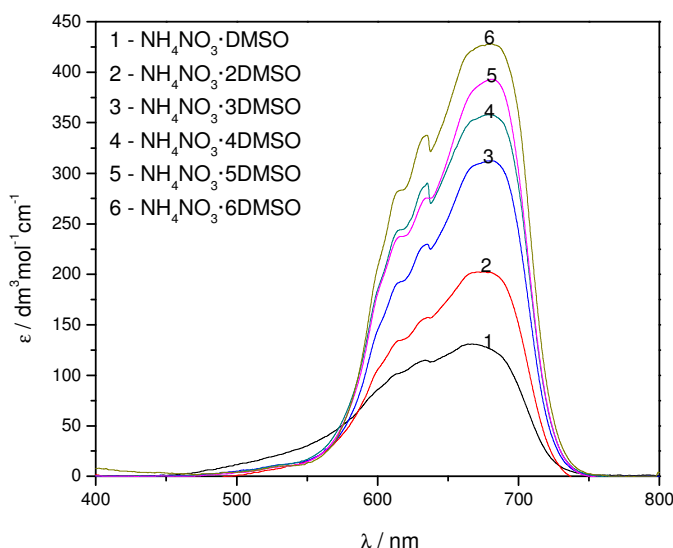
Slika 4.30. Promena spektra kobalta(II) sa koncentracijom bromida u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C , a) $z = 1$, b) $z = 5$

Spektri pri najvišim koncentracijama bromida potiču, najverovatnije od tetraedarski koordinovanog kobalata(II) i veoma su slični spektru CoBr_2 u nitratnim rastopima^{108, 114} i u čistom DMSO pri molskom odnosu $c_{\text{Br}}/c_{\text{Co}} = 1185$ (Slika 4.31.). Apsorpcioni maksimum na 705 nm je pri nešto nižoj talasnoj dužini nego onaj u anhidrovanom rastopu bromida (720 nm)²⁵⁶, što opet ukazuje na moguću koordinaciju nitratnog jona ili DMSO. „Tetraedarski“ apsorpcioni maksimumi mogu poticati i od veoma deformisanih oktaedarskih čestica, jer se prilikom zamene jona ili molekula u koordinacionoj sferi kobalta(II) halogenidnim jonima pre nastajanja tetraedarskih čestica može očekivati građenje intermedijernih oktaedarskih čestica, kao što je sugerisano od nekih autora²⁶¹.

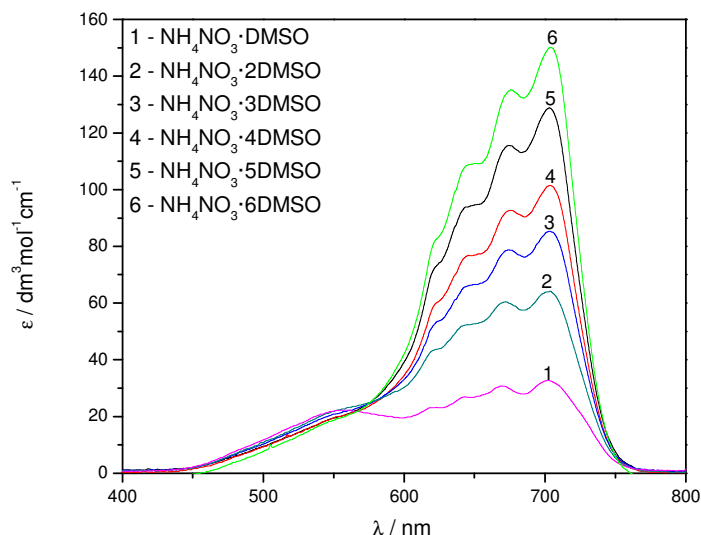


Slika 4.31. Apsorpcioni spektar kobalt(II)-bromida u čistom DMSO na 65°C, $c(\text{Co}^{2+}) = 2,246 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Br}^-) = 2,6608 \text{ mol dm}^{-3}$

U cilju istraživanja uticaja DMSO na građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II), snimljeni su apsorpcioni spektri rastvora sa istom koncentracijom kobalt(II)-hlorida, odnosno kobalt(II)-bromida, u rastopima sa različitim molskim odnosima DMSO/ NH_4NO_3 . Dobijeni spektri prikazani su na Slikama 4.32. i 4.33. Očigledno je da se prosečni molarni apsorpcioni koeficijent povećava sa povećanjem molskog udela DMSO u sistemu, ali je položaj apsorpcionih maksimuma nezavisan od sastava rastvarača. Ovo je u skladu sa ponašanjem spektara tetraedarskih kompleksa, koji ne zavise od rastvarača.

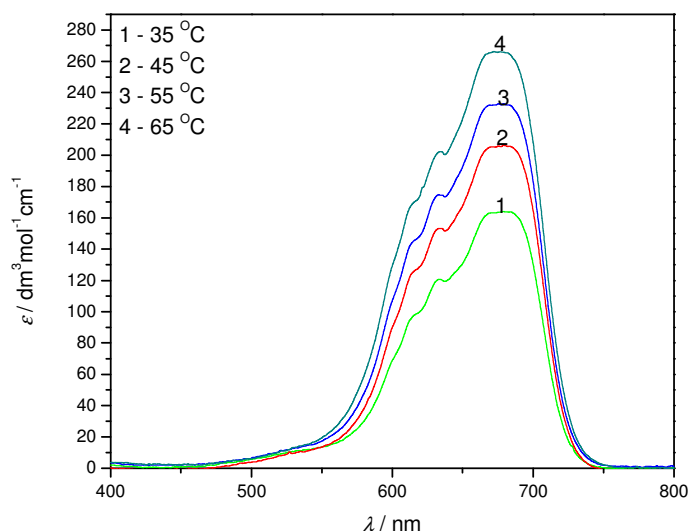


Slika 4.32. Promena spektra kobalta(II) sa promenom sadržaja DMSO u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65 °C, $c(\text{Co}^{2+}) = 5,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{Cl}^-) = 0,407 \text{ mol dm}^{-3}$



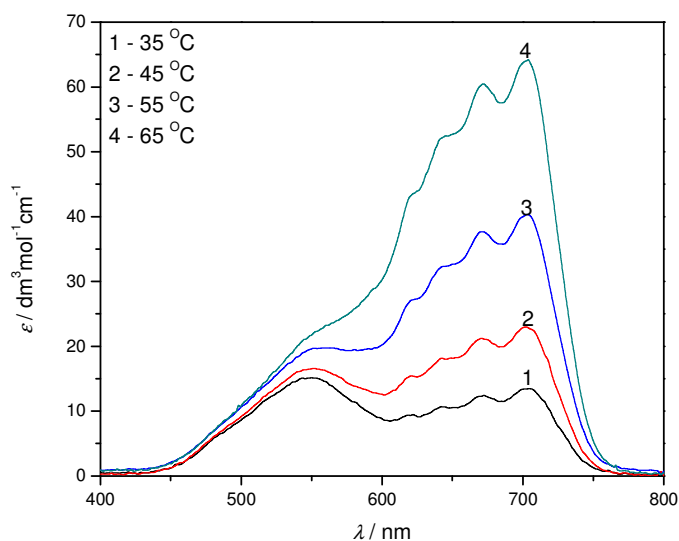
Slika 4.33. Promena spektra kobalta(II) sa promenom sadržaja DMSO u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C , $c(\text{Co}^{2+}) = 9,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ $c(\text{Br}^-) = 0,676 \text{ mol dm}^{-3}$

Promena spektara rastvora koji sadrže hloridne ili bromidne jone u višku sa promenom temperature prikazana je na Slikama 4.34. i 4.35. Kao što se sa slika vidi, prosečni molarni apsorpcioni koeficijent „tetraedarskih“ maksimuma raste sa porastom temperature. Ovo je u suprotnosti sa očekivanim ponašanjem tetraedarskih kompleksa. Uzrok povećanja vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom temperature je najverovatnije građenje oktaedarskih ili jako deformisanih oktaedarskih mešovityh kompleksa sa halogenidnim i nitratnim jonima⁵⁸.

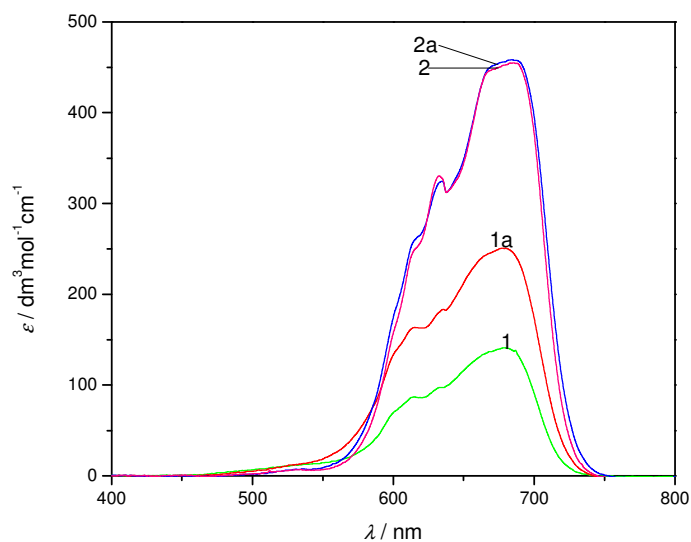


Slika 4.34. Promena spektra sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO} \cdot \text{Co(II)} \cdot \text{Cl}$ $m_s(\text{Co}^{2+}) = 4,4834 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $m_s(\text{Cl}^-) = 0,4270 \text{ mol kg}^{-1}$

Međutim, povećanje prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa povećanjem temperature nije jednako pri svim koncentracijama, tačnije pri svim vrednostima odnosa $[X^-]/[Co^{2+}]$. Na Slici 4.36. predstavljena je promena spektra za dva rastvora sa različitim odnosom $[Cl^-]/[Co^{2+}]$. Sa Slike 4.36. se vidi da je promena prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom znatna u slučaju kada je odnos $[Cl^-]/[Co^{2+}] = 30,4$ (spektri 1 i 1a), a da je zanemarljivo mala kada je ovaj odnos 178 (2, 2a). Isto zapažanje se uočava i u ostalim sistemima kako sa hloridnim tako i sa bromidnim jonima. Drugim rečima, povećanje prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa povećanjem temperature izraženije je pri manjim koncentracijama halogenidnih jona u sistemu. Ovakvo ponašanje spektra može se objasniti promenom odnosa koncentracije pojedinih kompleksa: kako odnos $[X^-]/[Co^{2+}]$ ($X = Cl$ ili Br) raste, raste udeo tetraedarskih kompleksa, a smanjuje se udeo mešovitih kompleksa koji su, najverovatnije, odgovorni za porast intenziteta apsorpcije. Uzrok ovakvom ponašanju može biti i veća stabilnost tetraedarskih halogenidnih kompleksa kobalta(II) na višim temperaturama²⁶².



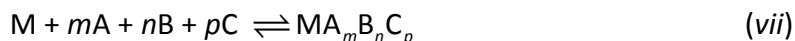
Slika 4.35. Promena spektra sa temperaturom u sistemu $NH_4NO_3 \cdot 2DMSO-Co(II)-Br^-$
 $m_s(Co^{2+}) = 9,1611 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $m(Br^-) = 0,8719 \text{ mol kg}^{-1}$



Slika 4.36. Promena spektra sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$. 35°C (1,2) i 65°C (1a,2a.). (1, 1a) $m_s(\text{Co}^{2+}) = 3,5207 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $m_s(\text{Cl}^-) = 0,1070 \text{ mol kg}^{-1}$; (2, 2a) $m_s(\text{Co}^{2+}) = 3,4256 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$; $m_s(\text{Cl}^-) = 0,6094 \text{ mol kg}^{-1}$

IV.3. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI KOMPLEKSA

U hemijskim procesima veoma je čest slučaj da jedan centralni jon gradi komplekse sa više različitih liganada. Naši rastvarači čine smeše više potencijalnih liganada koji zajedno sa hloridnim i bromidnim jonima učestvuju u reakciji koordinacije sa kobaltom(II). U sistemima sa više liganada građenje kompleksa se može opisati jednačinom:



a bruto konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa su definisane izrazom:

$$\beta_{mnp} = \frac{[MA_mB_nC_p]}{[M][A]^m[B]^n[C]^p} \quad (4.6.)$$

Upoređenjem naših spektara sa spektrima hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) u sličnim sistemima i na osnovu koordinacije kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u drugim rastvaračima, zaključili smo da se grade samo monocentrični kompleksi i da je koordinacioni broj kobalta(II) četiri.

Da bi smo utvrdili broj i vrstu stvarno nagrađenih kompleksa i izračunali njihove konstante stabilnosti, koristili smo programski paket STAR (*STability constants by Absorbance Readings*)²⁶³. Ovaj program omogućava izračunavanje konstanti stabilnosti višejezgričnih kompleksa i kompleksa sa mešanim ligandima. Velika prednost programa STAR u odnosu na ranije programe 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 apsorbancija dobijenih eksperimentalnim putem i računskim putem na osnovu postavljenog modela, $U = \sum (A_{\text{rač}} - A_{\text{eksp}})^2$. U slučaju dobro postavljenog modela, razlike tih vrednosti treba da se pokoravaju normalnoj

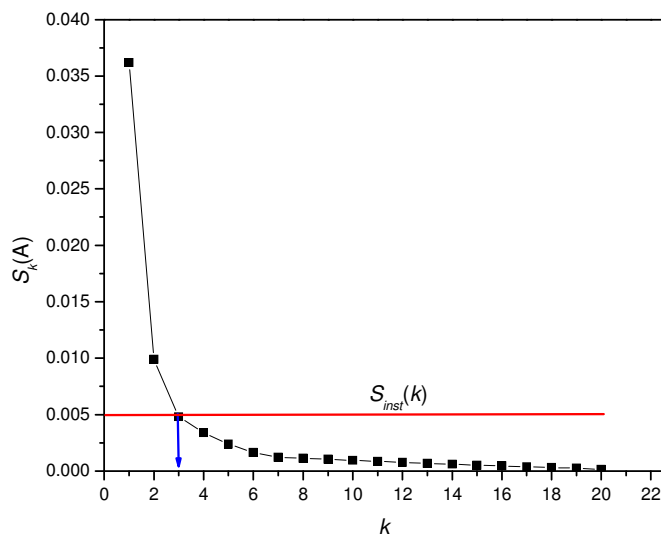
raspodeli. Program daje nekoliko rezultata obrade razlika eksperimentalnih i izračunatih vrednosti, odnosno odstupanja, kao što su aritmetička sredina tih odstupanja (koja bi trebala za slučaj Gausove raspodele da bude jednaka nuli), standardna devijacija odstupanja (trebalo bi da bude slična greški 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).

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 apsorbcija. Minimalni broj apsorbujućih čestica u nekoj smeši jednak je rang matrice apsorbcija. 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 apsorbcije dobijena faktor-analizom matrice, k je rang matrice, a $s_{inst}(A)$ pokazuje grešku instrumenta (spektrofotometra). Na Slici 4.37. greška očitavanja apsorbcije (greška instrumenta) je obeležena crvenom 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. Na primeru datom na Slici 4.37., ispitivani sistem sadrži najmanje tri apsorbujuće čestice.

U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ postoje, nitratni i halogenidni joni, kao potencijalni ligandi, stoga je potrebno postaviti najrelevantniji hemijski model, odnosno pretpostaviti koji su apsorbujući kompleksi prisutni. Programom STAR/FA ustanovili smo da se u rastopu koji sadrži jone kobalta(II) i halogenide grade tri apsorbujuće kompleksne

čestice. Nakon velikog broja pokušaja, poređenjem parametara za procenu pouzdanosti rezultata za različite hemijske modele i poznatih literaturnih podataka, zaključeno je da se formiraju sledeće kompleksi: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$, gde je X = Cl odnosno Br.



Slika 4.37. Određivanje broja apsorbujućih čestica primenom programa STAR/FA za hloridne komplekse kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$ na 60°C

Iz literature je poznato da DMSO može kao ligand da se koordinuje sa jonima metala, stoga u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ pored nitratnih i halogenidnih jona za koordinaciju sa kobaltom kao potencijalni ligand javlja se i DMSO. Pomoću kompjuterskog programa STAR/FA ustanovili smo da se grade dva mešana kompleksa sastava: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$, kao i jedan halogenidni $[\text{CoX}_4]^{2-}$.

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 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ prikazan je na Slici 4.38.

Co-Cl na 45 C	
u 6dimetilsulfoksidu-amonijumnitratu	
species	spec. log β

1 Co(1)	NA 0.000
2 Cl(1)	NA 0.000
3 NO3(1)	NA 0.000
4 DMSO(1)	NA 0.000
5 Co(1)NO3(2)DMSO(2)	US 5.005
6 Co(1)Cl(2)NO3(2)	US 8.999
7 Co(1)Cl(4)	US 10.960
Mean of absorbance values = 0.311328682	
Sum of squared residuals = 0.6741971	
Standard d. of residuals = 0.024128991	
Mean residual = 0.014949538	
Residual mean = -0.001053427	
Chi-squared test = 47.4294574	
Hamilton R-factor(%) = 4.2873767	
Skewness = -0.4244416	
Kurtosis = 6.1890032	
Spectral range : 448.0 to 784.0 nm	
Last constants refined were :	
=====	
log(beta)	Standard deviation
-----	-----
5 5.0046	0.0764
6 8.9992	0.0459
7 10.9596	0.0587

Slika 4.38. Ispis na displeju računara nakon izračunavanja konstanti stabilnosti, sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$ na 45 °C.

NA - non absorbing species, US – unknown spectrum

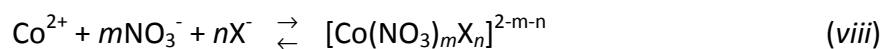
Na osnovu dobijenih vrednosti konstanti stabilnosti pojedinih apsorbujućih kompleksa, program računa vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata za svaku apsorbujuću česticu u funkciji talasnih dužina (Slika 4.39.). Predstavljanjem izračunatih vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata u funkciji talasne dužine dobijaju se izvedeni spektri za svaki kompleks.

Molar absorbances :							
=====							
Co(1)NO3(2)DMSO(2) (calculated)							
2.4	3.6	4.5	6.1	7.6	9.3	10.3	11.6
12.6	13.5	15.4	16.2	16.2	15.8	14.3	12.3
9.0	5.6	0.8	0.0	0.0	0.0	0.3	1.8
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
5.4	5.4	3.4	2.1	1.9	1.8	0.7	1.4
1.6	1.4	0.6					
Co(1)Cl(2)NO3(2) (calculated)							
0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.2	2.1	3.8
5.9	7.7	9.0	10.1	13.5	18.0	24.9	35.2
51.1	71.6	101.8	136.5	143.5	139.8	126.1	129.0
149.8	180.0	191.0	184.0	191.7	201.2	180.0	120.5
59.3	22.2	8.5	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	0.0	0.0					
Co(1)Cl(4) (calculated)							
8.3	8.3	7.7	7.8	7.9	8.9	9.3	10.1
10.3	11.6	12.9	13.0	12.0	13.7	17.3	25.9
43.0	72.1	123.1	188.7	238.2	277.8	299.4	342.6
338.8	365.0	417.2	475.4	494.6	503.2	505.0	463.9
346.0	197.7	93.2	40.4	17.0	8.6	5.2	4.7
4.2	4.0	3.5	5.5	6.1			

Slika 4.39. Primer izračunatih vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih apsorbujućih kompleksa $[Co(NO_3)_mCl_n(DMSO)_p]^{2-m-n}$ u sistemu $NH_4NO_3 \cdot 6DMSO$ na $65^\circ C$

IV.3.1. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Kao što je rečeno u prethodnom poglavlju, u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ grade se kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$. Reakcija kobalt(II)-jona sa nitratnim i halogenidnim jonima kao ligandima mogu se predstaviti jednačinom:



Ravnotežne konstante građenja ovih kompleksa definisane su jednačinom:

$$\beta_{mn} = \frac{[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{X}_n]^{2-m-n}}{[\text{Co}^{2+}][\text{NO}_3^-]^m[\text{X}^-]^n} \quad (4.7.)$$

Ukupna koncentracija jona kobalta(II) (c_{Co}) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ je

$$c_{\text{Co}} = [\text{Co}^{2+}] \sum_{m,n=0}^N \beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n \quad m+n=N \quad (4.8.)$$

a ukupna koncentracija liganda (c_L)

$$c_L = [\text{L}] + [\text{Co}^{2+}] \sum_{x=0}^N x \beta_{mn} [\text{L}]^x \quad (4.9.)$$

gde je $\text{L} = \text{NO}_3^-$ ili X^- , a $x = m$ ili n

Konstante stabilnosti se izračunavaju na osnovu izmerenih vrednosti apsorpcija i početne koncentracije liganda, c_L i kobalta(II), c_{Co} . Potrebno je napomenuti da hloridni, bromidni i nitratni joni kao i DMSO, 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 4.8.

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

$$\varepsilon = \left(\sum_{mn=0}^N \varepsilon_{mn} \beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n \right) \left(\sum_{mn=0}^N \beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n \right)^{-1} \quad (4.10.)$$

Konstante stabilnosti za hloridne sisteme izračunate su u anhidrovanom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ i vodenom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$, a za bromidne sisteme samo u anhidrovanom rastopu. U ostalim slučajevima nisu dobijene konvergencije ka pozitivnim vrednostima konstanti $\log \beta_{mn}$ pomoću programa STAR. Razlog tome je verovatno u malim vrednostima apsorbanacija, a samim tim i većim greškama određivanja u rastopima koji sadrže vodu. Rezultati su dati u Tabeli 4.10.

Tabela 4.10. $\log \beta$ ($[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{X}_n]^{2-m-n}$) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ na različitim temperaturama

t / °C	X	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$	$[\text{CoX}_4]^{2-}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$				
45	Cl ⁻	2,42 ± 0,05	4,47 ± 0,07	5,83 ± 0,06
60		2,50 ± 0,08	4,61 ± 0,10	6,14 ± 0,08
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$				
45	Cl ⁻	2,49 ± 0,09	3,69 ± 0,18	5,45 ± 0,02
60		2,55 ± 0,08	3,82 ± 0,12	5,79 ± 0,11
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61 \text{CH}_3\text{CONH}_2$				
45	Br ⁻	2,28 ± 0,16	4,35 ± 0,11	5,44 ± 0,10

Kao što se iz tabele vidi, sa porastom temperature konstante stabilnosti svih nagrađenih kompleksa rastu, što je karakteristika halogenidnih kompleksa kobalta(II) i u drugim rastvorima i rastopima. Porast stabilnosti kompleksa može da bude jedno od objašnjenja porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom.

Upoređujući vrednosti konstanti stabilnosti za hloridne i bromidne komplekse kobalta(II) možemo da zaključimo da su pri istom sastavu sistema, na istoj temperaturi, hloridni kompleksi stabilniji od odgovarajućih bromidnih kompleksa. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u vodenim rastopima nitratnih soli^{139, 171} i anhidrovanim rastopima¹¹⁶.

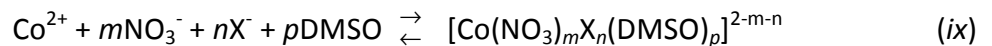
Vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ su praktično iste u anhidrovanom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ i vodenom rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$, ali za komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ one su manje u vodenom rastopu nego u anhidrovanom rastopu. Prema tome, možemo zaključiti da se zamenom acetamida molekulima vode u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ konstanta stabilnosti kompleksa smanjuje. Iako konstante stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ i $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ u rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$ nisu određene, poređenje spektara i

vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata u anhidrovanim i vodenim rastopima pri približno istom odnosu koncentracija $[\text{Br}^-]/[\text{Co}^{2+}]$ upućuje na to da i u slučaju bromidnih kompleksa stabilnost kompleksa opada sa porastom sadržaja vode. To se može objasniti sposobnošću vode da solvatiše jone kobalta(II), dok je solvaciona sposobnost acetamida mala. Sa povećanjem sadržaja vode u sistemu povećava se i verovatnoća koordinacije molekula vode za jone kobalta(II) u konkurentskoj reakciji sa nitratnim i hloridnim jonima, a samim tim i otežano formiranje kompleksa.

Interesantno je uporediti vrednosti konstante stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ dobijenih iz hloridnih i bromidnih sistema. U principu, vrednost ove konstante treba da je nezavisna od vrste halogenidnog liganda. Kao što se iz Tabele 4.10. vidi, razlika između vrednosti dobijene iz hloridnih sistema u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ na $45\text{ }^\circ\text{C}$ i vrednosti dobijene iz bromidnih sistema u istom rastopu, na istoj temperaturi je unutar eksperimentalne greške. To potvrđuje da je dobro izabran model kompleksiranja, tj. da se sa velikom verovatnoćom može tvrditi da se grade upravo navedeni kompleksi.

IV.3.2. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$

Reakcije formiranja kompleksnih čestica u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ mogu se opisati jednačinom



Bruto konstante nagrađenih kompleksa date su izrazom

$$\beta_{mnp} = \frac{[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{X}_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}}{[\text{Co}^{2+}][\text{NO}_3^-]^m[\text{X}^-]^n[\text{DMSO}]^p} \quad (4.11.)$$

Ukupna koncentracija jona kobalta(II) je

$$c(\text{Co}^{2+}) = [\text{Co}^{2+}] \sum_{m,n=0}^N \beta_{mnp} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n [\text{DMSO}]^p \quad m+n+p=N \quad (4.12.)$$

a ukupna koncentracija liganda

$$c_L = [L] + [\text{Co}^{2+}] \sum_{x=0}^N x \beta_{mnp} [L]^x \quad (4.13.)$$

gde je $L = \text{NO}_3^-$, DMSO ili X^- , a $x = m$, n ili p

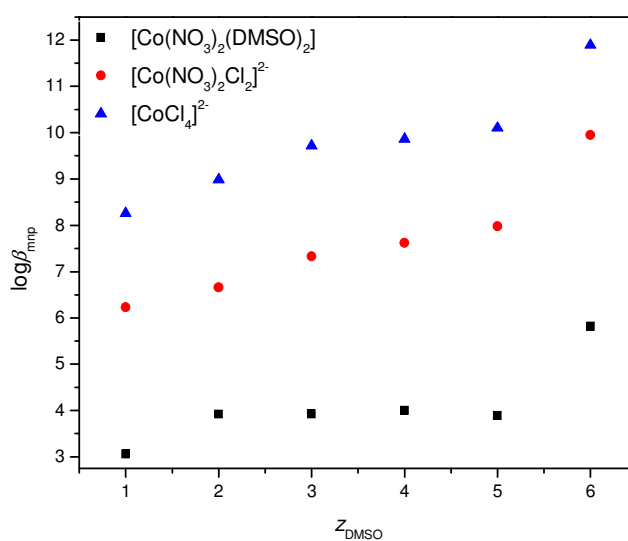
Korelacija između molarnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih kompleksa ϵ_{mnp} i eksperimentalno određenog prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta data je jednačinom

$$\epsilon = \left(\sum_{mnp=0}^N \epsilon_{mnp} \beta_{mnp} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n [\text{DMSO}]^p \right) \left(\sum_{mnp=0}^N \beta_{mnp} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n [\text{DMSO}]^p \right)^{-1} \quad (4.14.)$$

Rezultati izračunavanja dati su u Tabelama 4.11. i 4.12. Konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa, $[\text{CoX}_4]^{2-}$ i mešovityh kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ u svim sistemima rastu sa temperaturom. Porast stabilnosti kompleksa može da bude jedno od objašnjenja porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom.

Tabela 4.11. $\log \beta$ ($[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Cl}_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$) u sistemima NH_4NO_3 -zDMSO na različitim temperaturama

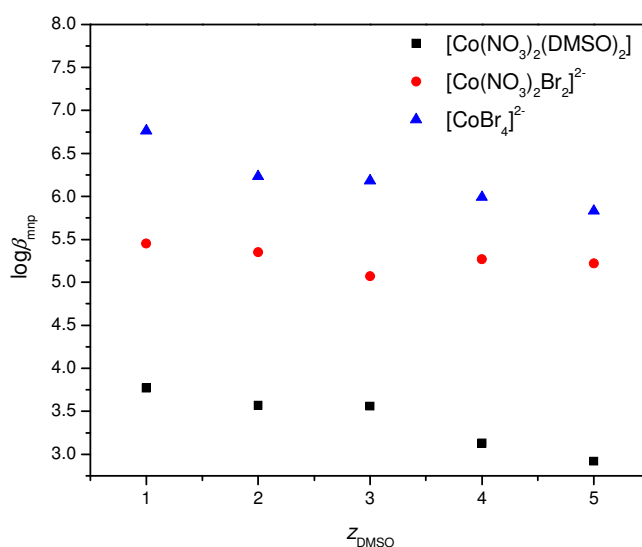
z	t / °C	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
1	45	3,02 ± 0,06	6,12 ± 0,04	7,51 ± 0,04
	65	3,06 ± 0,05	6,23 ± 0,04	8,26 ± 0,03
2	35	3,10 ± 0,07	6,09 ± 0,05	8,08 ± 0,04
	45	3,28 ± 0,04	6,25 ± 0,03	8,36 ± 0,03
	55	3,33 ± 0,10	6,65 ± 0,07	8,68 ± 0,08
3	65	3,92 ± 0,22	6,66 ± 0,21	8,98 ± 0,21
	35	3,15 ± 0,03	6,09 ± 0,02	8,18 ± 0,01
	45	3,18 ± 0,06	6,26 ± 0,06	8,46 ± 0,06
4	55	3,49 ± 0,06	6,68 ± 0,05	8,88 ± 0,06
	65	3,93 ± 0,02	7,33 ± 0,01	9,72 ± 0,01
	35	3,12 ± 0,09	6,21 ± 0,09	8,28 ± 0,09
5	45	3,21 ± 0,36	6,44 ± 0,36	8,50 ± 0,36
	55	3,70 ± 0,04	7,18 ± 0,04	9,38 ± 0,04
	65	4,00 ± 0,49	7,62 ± 0,49	9,86 ± 0,49
6	35	2,18 ± 0,08	6,05 ± 0,08	8,11 ± 0,08
	45	2,89 ± 0,09	6,55 ± 0,06	8,59 ± 0,06
	55	3,54 ± 0,08	7,46 ± 0,06	9,56 ± 0,06
6	65	3,89 ± 0,08	7,98 ± 0,05	10,10 ± 0,07
	35	4,56 ± 0,06	8,61 ± 0,07	10,48 ± 0,05
	45	5,00 ± 0,08	9,00 ± 0,08	10,96 ± 0,06
6	55	5,44 ± 0,06	9,46 ± 0,05	11,42 ± 0,07
	65	5,82 ± 0,04	9,95 ± 0,05	11,89 ± 0,05



Slika 4.40. Zavisnost konstanti stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ od sastava sistema na 65 °C

Tabela 4.12. $\log \beta$ ($[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{Br}_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na različitim temperaturama

z	t / °C	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$
1	45	$3,52 \pm 0,15$	$5,12 \pm 0,17$	$6,50 \pm 0,15$
	55	$3,49 \pm 0,04$	$5,48 \pm 0,03$	$6,68 \pm 0,03$
	65	$3,76 \pm 0,04$	$5,67 \pm 0,04$	$6,97 \pm 0,04$
2	45	$3,22 \pm 0,10$	$4,99 \pm 0,09$	$6,02 \pm 0,10$
	55	$3,41 \pm 0,04$	$5,20 \pm 0,05$	$6,14 \pm 0,05$
	65	$3,57 \pm 0,05$	$5,35 \pm 0,04$	$6,23 \pm 0,04$
3	45	$3,01 \pm 0,10$	$5,02 \pm 0,13$	$5,58 \pm 0,10$
	55	$3,29 \pm 0,06$	$5,01 \pm 0,05$	$5,88 \pm 0,06$
	65	$3,56 \pm 0,05$	$5,07 \pm 0,05$	$6,18 \pm 0,04$
4	45	$3,00 \pm 0,07$	$5,07 \pm 0,04$	$5,13 \pm 0,03$
	55	$3,06 \pm 0,03$	$5,18 \pm 0,03$	$5,27 \pm 0,02$
	65	$3,13 \pm 0,03$	$5,36 \pm 0,03$	$5,99 \pm 0,02$
5	35	$2,29 \pm 0,74$	$4,71 \pm 0,72$	$4,72 \pm 0,69$
	45	$2,40 \pm 0,09$	$4,99 \pm 0,04$	$5,11 \pm 0,04$
	55	$2,88 \pm 0,04$	$5,04 \pm 0,02$	$5,49 \pm 0,02$
	65	$2,92 \pm 0,04$	$5,22 \pm 0,02$	$5,83 \pm 0,02$
6	35	$4,49 \pm 0,06$	$5,64 \pm 0,06$	$5,19 \pm 0,06$
	45	$4,92 \pm 0,16$	$7,38 \pm 0,10$	$7,01 \pm 0,10$



Slika 4.41. Zavisnost konstanti stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Br})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ od sastava sistema na 65 °C

Rezultati prikazani u Tabeli 4.11. i Slici 4.40. pokazuju da se vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ malo menjaju sa sadržajem DMSO u sistemu, a da

se konstante stabilnosti povećavaju sa povećanjem sadržaja DMSO u sistemu u slučaju građenja hloridnih kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Sličan trend rasta stabilnosti kompleksa sa povećanjem sadržaja DMSO primećen je prilikom formiranja AgCl u rastopu $\text{LiNO}_3\text{-DMSO}^{264}$ i CdCl_2 u $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-DMSO}^{186}$. Hloridni i bromidni kompleksi $[\text{CoX}_4]^{2-}$ stabilniji su u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot z\text{DMSO}$ nego u vodi. Slično se ponašaju halogenidni kompleksi kadmijuma i cinka koji su stabilniji u dimetil-sulfoksidu nego u vodi²⁴⁶. Veća stabilnost u DMSO se može objasniti solvatacijom halogenidnih liganada, kao što pokazuju istraživanja Ahrlanda i saradnika²⁶⁵: u vodenom rastvoru halogenidni joni su jako solvatisani što umanjuje njihovu sposobnost koordinacije za metalni jon, a sposobnost DMSO da solvatiše anjone je zanemarljivo mala, što je razlog veće stabilnosti kompleksa u DMSO nego u vodi.

Vrednosti $\log \beta_{004}$ za kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ prikazane u Tabeli 4.11. dobro se slažu sa vrednošću 9,05 dobijenom u čistom DMSO na 25 °C²⁶⁷. Međutim, prema našem saznanju, u literaturi ne postoje podaci za konstante stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ u smešama neorganske soli i DMSO niti u čistom DMSO. Naši rezultati za $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ mogu se uporediti sa onima dobijenim u rastopima kalcijum-nitrata tetrahidrata²⁵⁸, kalcijum-nitrata tetrahidrata–amonijum–nitrata-vode¹⁴⁰, kalcijum-nitrata tetrahidrata–acetamida¹⁶⁹ i amonijum-nitrata–acetamida¹⁷⁵. Konstante stabilnosti su uvek veće u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot z\text{DMSO}$ nego u vodenim rastopima i rastopima koji sadrže acetamid „sličan vodi”. To je u skladu sa pomenutom solvatacijom jona halogena: zbog izrazitih sposobnosti građenja vodonične veze, voda i acetamid su u stanju da solvatišu jone hlorida i umanje interakcije kobalt(II)- jona i halogenida što dovodi do manjih konstanti stabilnosti kompleksa u rastopima koji sadrže vodu ili acetamid u odnosu na one u $\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot z\text{DMSO}$.

U slučaju građenja bromidnih kompleksa, (Tabela 4.12. i Slika 4.41.) konstante stabilnosti opadaju sa povećanjem sadržaja DMSO do odnosa $n(\text{DMSO})/n(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 5$, da bi od odnosa 5 počele da rastu, a promene su mnogo manje nego kod hloridnih kompleksa. Razlog povećanja konstanti stabilnosti nagrađenih kompleksa, kada je $z \approx 6$ može da se objasni time da su nitratni joni i amonijum-joni solvatisani sa 6 molekula DMSO, a samim tim je olakšano građenje bromidnih kompleksa. Kod sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot 6\text{DMSO}$, uočeno je da su

konstante stabilnosti kompleksa $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ manje od odgovarajućih konstanti za kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ što kod ostalih sistema nije slučaj.

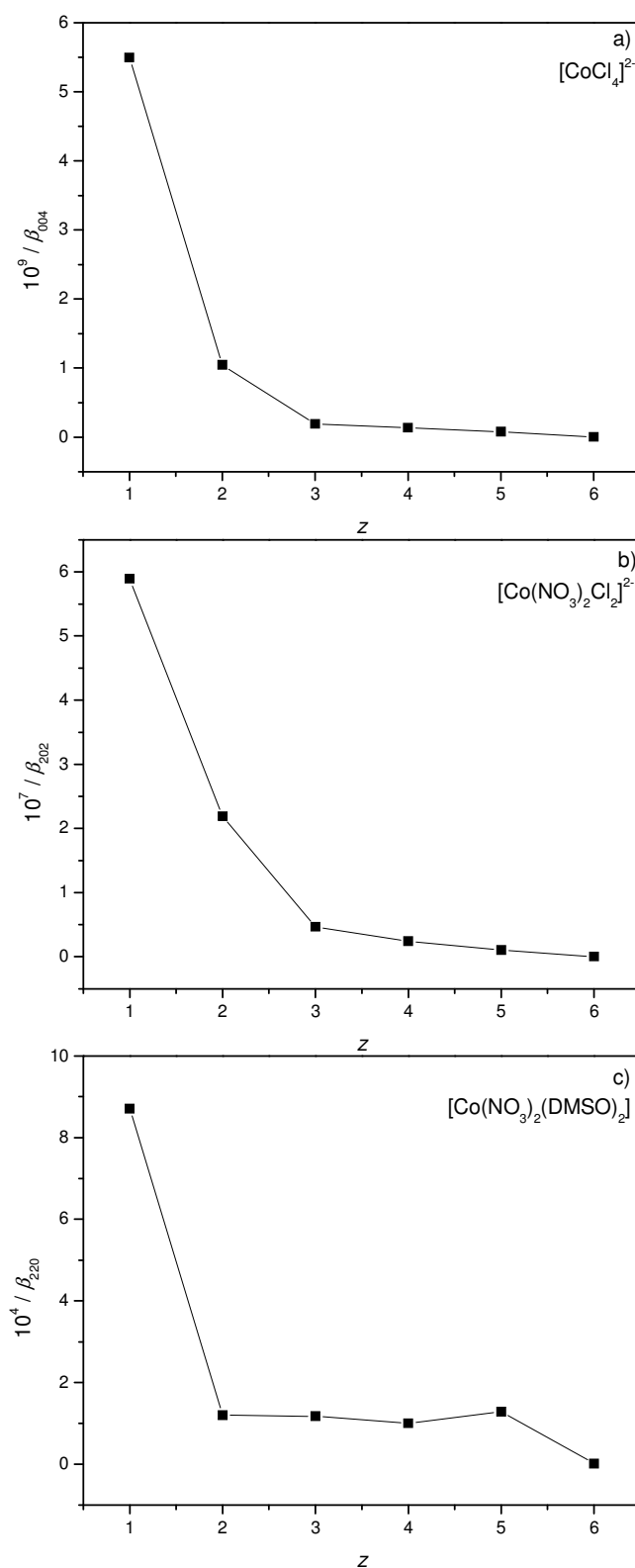
Rezultati u Tabelama 4.11. i 4.12. pokazuju da su hloridni i mešani hlorido-nitratni kompleksi stabilniji od odgovarajućih bromidnih kompleksa, što se i moglo očekivati.

Razmotrimo konstante stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ dobijenih u hloridnim i bromidnim sistemima. Konstanta stabilnosti ovog kompleksa, kao što je rečeno, treba da je nezavisna od tipa halogenidnog liganda, jer se odnosi na rastvor bez halogenida. Poređenjem vrednosti konstanti stabilnosti u Tabelama 4.11. i 4.12. vidi se da vrednosti dobijene za hloridne i bromidne rastvore pri istom sastavu na istoj temperaturi relativno dobro slažu, izuzev u rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$. Ovo relativno dobro slaganje rezultata dobijenih nezavisno jedni od drugih iz dva različita sistema (hloridnog i bromidnog) i u ovom slučaju potvrđuje pretpostavku o nezavisnosti konstanti stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ od vrste halogenidnog liganda i pokazuje ispravnost izbora modela kompleksiranja.

Kao što je rečeno u teorijskom delu, prilikom proučavanja građenja kompleksa u vodenim rastopima soli i u smešama neorganskih soli sa organskim rastvaračima i provere teoriskih modela^{122, 126} koji predviđaju zavisnost ravnotežnih konstanti asocijacije od sastava rastvarača, često se predstavlja zavisnost prve konstante asocijacije ili njene recipročne vrednosti od molskog odnosa molekulskog rastvarača i neorganske soli. Iako za interpretaciju zavisnosti viših i mešanih konstanti kompleksiranja ne postoje odgovarajući teorijski modeli, može biti veoma korisna analiza promena vrednosti naših konstanti stabilnosti u funkciji molskog odnosa $\text{DMSO}/\text{NH}_4\text{NO}_3$.

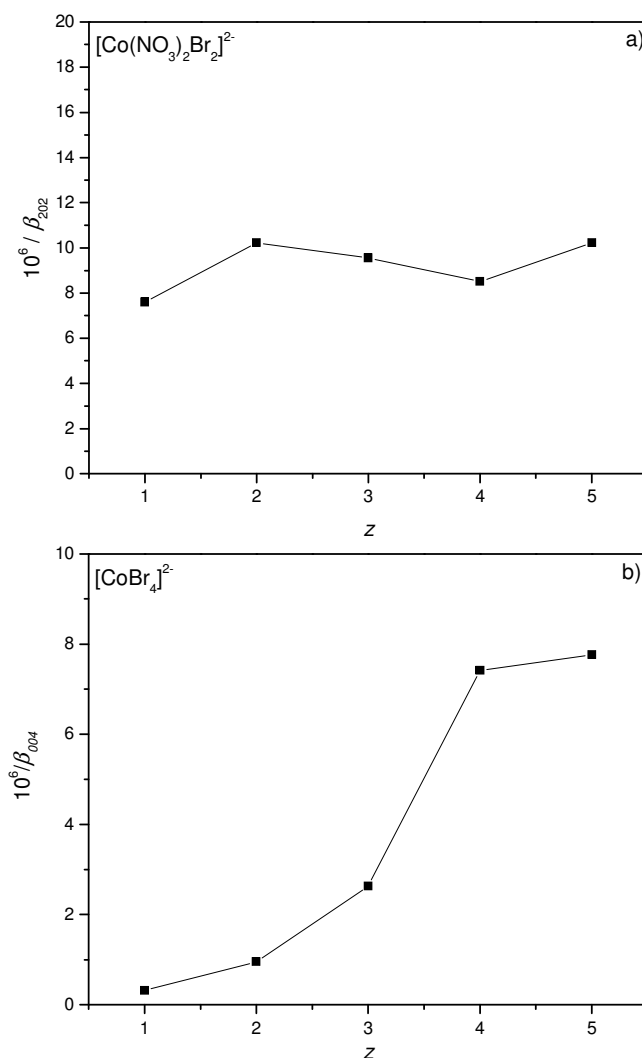
Na Slici. 4.42. prikazana je zavisnost $1/\beta_{mnp}$ od odnosa $z = (n_{\text{DMSO}}/n_{\text{NH}_4\text{NO}_3})$. Kao što se vidi, vrednosti $1/\beta_{mnp}$ za sva tri kompleksa naglo se smanjuju kada se z menja od 1 do 2 i posle toga je promena mnogo manja ili je skoro nema sa povećanjem z . Ovaj fenomen se može uslovno objasniti solvatacijom NH_4^+ -jona. NMR studije¹²⁶ su pokazale da je amonijum-jon koordinovan sa dva molekula dimetil-sulfoksida. Tako, dok je molski odnos $\text{DMSO}/\text{NH}_4^+$ manji od 2, skoro sav prisutan DMSO u rastvaraču je koordinovan sa amonijum jonima. U sistemima u kojima sadržaj DMSO nije dovoljan da se solvatišu svi katjoni, postoji konkurencija između Co^{2+} i NH_4^+ jona za DMSO. U slučaju kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ to

znači da se u rastopu sa $z \leq 2$ zbog jake solvatacije NH_4^+ - jona smanjuju interakcije kobalt(II) – DMSO što rezultira manjom stabilnošću kompleksa.



Slika 4.42. Zavisnost $1 / \beta_{mnp}$ kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ od z u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C

Što se tiče kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, nagli pad vrednosti $1/\beta_{mnp}$, pri $z \approx 2$, može se objasniti kompeticijom između molekula ili jona rastvarača i kobalt(II) - jona za ligande i gore navedene solvatacije amonijum-jona sa dva molekula DMSO. Dimetil-sulfoksid je aprotičan rastvarač i samim tim ima veoma malu sposobnost za solvataciju hloridnog jona. Sa druge strane, zbog velike tendencije ka građenju vodonične veze, NH_4^+ -jon može da solvatiše hloridne jone. Zbog toga, postoji konkurencija između Co^{2+} i NH_4^+ - jona za hloridne jone. Zbog jake solvatacije amonijum-jona sa DMSO kada je $z > 2$, lakše se grade kompleksi kobalta(II) sa hloridnim jonima. Kada je $z \approx 6$, pored amonijum-jona potpuno su solvatisani i nitratni joni te je još veća mogućnost da joni kobalta(II) i hloridni joni grade komplekse čime se tumači porast vrednosti konstanti stabilnosti.



Slika 4.43. Zavisnost $1/\beta_{mnp}$ kompleksa a) $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{Br})_2]^{2-}$ i b) $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ od z u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 45°C

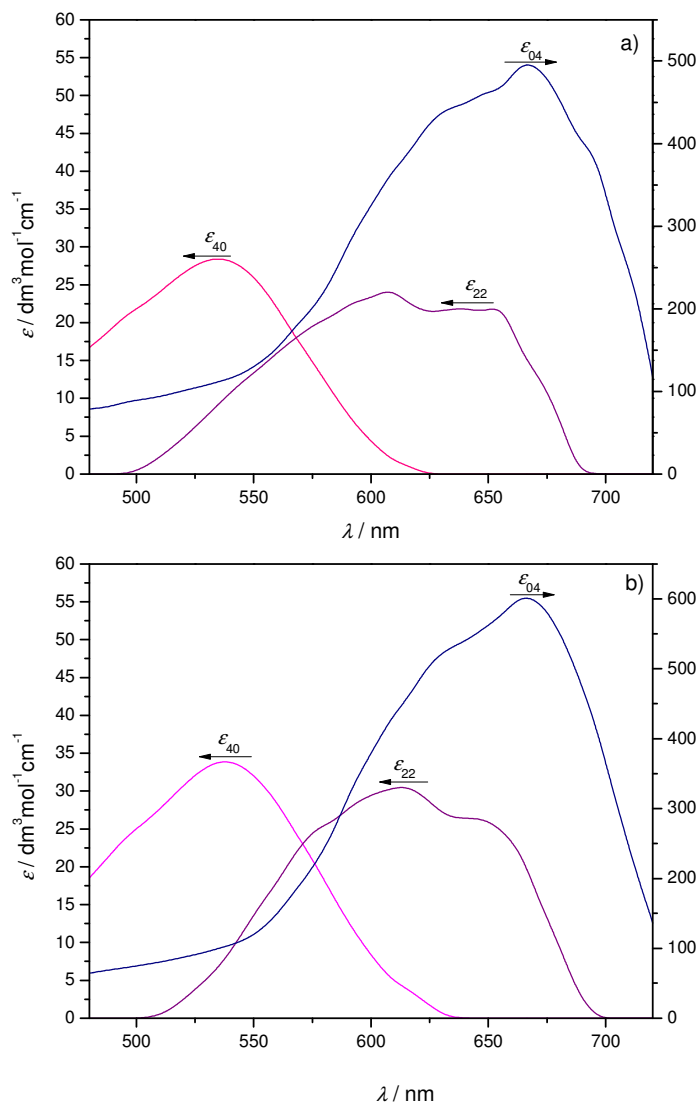
Zavisnost $1/\beta_{mnp}$ od sadržaja DMSO za komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ i $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ (Slika 4.43.) ima obrnuti smer u odnosu na hloridne komplekse. U slučaju kompleksa $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ (Slika 4.37a) vrednost $1/\beta_{004}$ blago raste sa porastom sadržaja DMSO do $z = 3$, a zatim naglo raste. Ovakvo ponašanje kompleksa $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ se ne može objasniti gore opisanom solvatacijom jona. Međutim, treba istaći da se kompleks CdBr_2 u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ¹⁸⁶ ponaša skoro identično. Kvalitativno se ovakav trend može objasniti u svetlu rezultata obimne studije Ahrlanda i saradnika o stabilnosti kompleksa metala sa halogenidnim ligandima u vodi i dimetil-sulfoksidu²⁶⁵. Prema toj studiji slabi „b“-akceptorski karakter prelaznih metala grupe 12 PSE u vodi prelazi u „a“-akceptorski karakter u DMSO. Na osnovu toga može se pretpostaviti da kobalt(II)-jon, koji u vodi i pothlađenom tečnom NH_4NO_3 čini granični slučaj između akceptora klase „a“ i klase „b“, u DMSO prelazi u „a“ akceptor. Sa povećanjem sadržaja DMSO u rastopu raste „a“-akceptorski karakter kobalta(II) i zbog toga opada stabilnost kompleksa sa „b“ donorskim Br^- -jonom. Ovo ujedno daje objašnjenje veće stabilnosti hloridnih od bromidnih kompleksa.

Što se tiče kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$, vrednosti $1/\beta_{202}$ u opšte uzev, takođe, raste sa promenom vrednosti z . I ako je ova promena nepravilna, i u ovom slučaju se porast vrednosti konstante β_{202} sa molskim odnosom $\text{DMSO}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ može objasniti promenom akceptorskog karaktera kobalta(II).

Vrednosti $\log \beta_{004}$ za kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ prikazane u Tabeli 4.11. dobro se slažu sa vrednošću 9,05 dobijenom u čistom DMSO na 25°C ²⁶⁷. Međutim, prema našem saznanju, u literaturi ne postoje podaci za konstante stabilnosti kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ u smešama neorganske soli i DMSO niti u čistom DMSO. Naši rezultati za $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ mogu se uporediti sa onima dobijenim u rastopima kalcijum-nitrata tetrahidrata¹³⁹, kalcijum-nitrata tetrahidrata–amonijum–nitrata-vode¹⁴⁰, kalcijum-nitrata tetrahidrata–acetamida¹⁶⁹ i amonijum-nitrata–acetamida¹⁷⁵. Konstante stabilnosti su uvek veće u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ nego u vodenim rastopima i rastopima koji sadrže acetamid „sličan vodi“. To je u skladu sa pomenutom solvatacijom jona halogena: zbog izrazitih sposobnosti građenja vodonične veze, voda i acetamid su u stanju da solvatišu jone hlorida i umanje interakcije kobalt(II)- jona i halogenida što dovodi do manjih konstanti stabilnosti kompleksa u rastopima koji sadrže vodu ili acetamid u odnosu na one u $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$.

IV.4. 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.

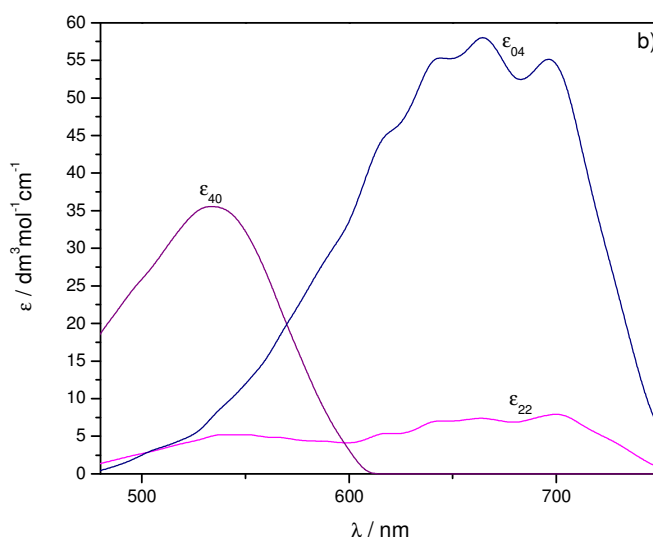


Slika 4.44. Izvedeni spektri hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ na a) 45°C i b) 60°C izračunati pomoću konstanti u tabeli 4.10. upotrebom programa STAR

Spektri izračunati pomoću konstanti stabilnosti datih u Tabeli 4.10. u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$, na 45 i 60°C prikazani su na Slici 4.44. Položaj i oblik spektra kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ je identičan onom kod spektara dobijenih eksperimentalno za inicijalni rastvor kobalata(II), (Slike 4.12. i 4.13.) što potvrđuje da eksperimentalni spektar

potiče upravo od ovog kompleksa. Položaj i oblik izvedenog spektra kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ dobro se slaže sa spektrom tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ dobijenog u koncentrovanom rastvoru HCl^{253} i u dimetilformamidu²⁶⁸. S druge strane, molarni apsorpcioni koeficijent raste sa povećanjem temperature, što je karakteristika oktaedarskih kompleksa kobalta(II). Pored toga izvedeni spektri za $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ na slici 4.38. se odlično slažu sa spektrom CoCl_2 koji su dobili Øye i Gruen u rastopu AlCl_3^{110} . Prema njihovom modelu Co^{2+} -jon je okružen sa šest hloridnih jona u oktaedarskoj simetriji. U skladu sa tim, može se pretpostaviti i da ovaj kompleks ima veoma deformisanu oktaedarsku strukturu.

U slučaju mešanog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$ vrednosti molarnog apsorpcionog koeficijenta su suviše male i netačne, pa se ne može izvući zaključak o strukturi ovog kompleksa.

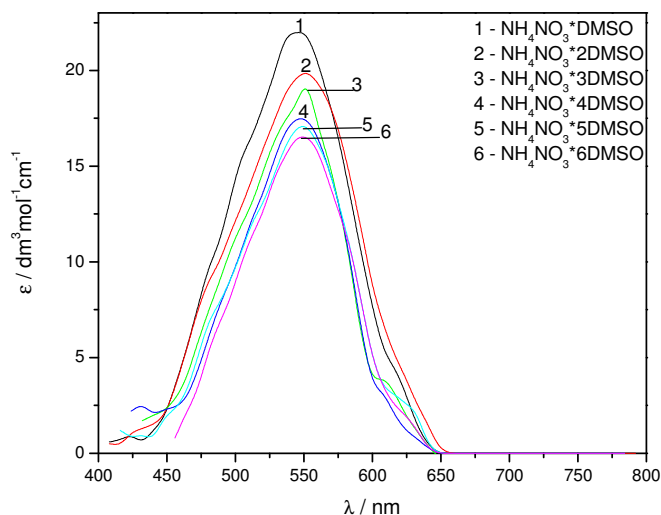


Slika 4.45. Izvedeni spektri bromidnih kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ na 45°C izračunati pomoću konstanti u tabeli 4.10. upotrebom programa STAR

Slika 4.45. pokazuje izračunate spektre u slučaju građenja bromidnih kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ na 45°C . Spektar za kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ dobijen računskim putem je identičan sa onim dobijenim u sistemu bez dodatih bromidnih jona, čime je potvrđeno da eksperimentalno dobijeni spektar u rastopima bez dodatog bromida potiče od ovog kompleksa. Dobijeni spektri za komplekse $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$ i $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ imaju male i suviše netačne vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta pa se teško mogu izvoditi zaključci o njihovim strukturama. Međutim spektar ϵ_{04} je veoma sličan

spektu tetraedarskog $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ u rastopu alkalnih bromida, pa možemo zaključiti da kompleks sa četiri koordinovanih bromidnih jona ima tetraedarsku strukturu.

Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ koji su dobijeni na osnovu konstanti u rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ predstavljeni su na Slici 4.46.



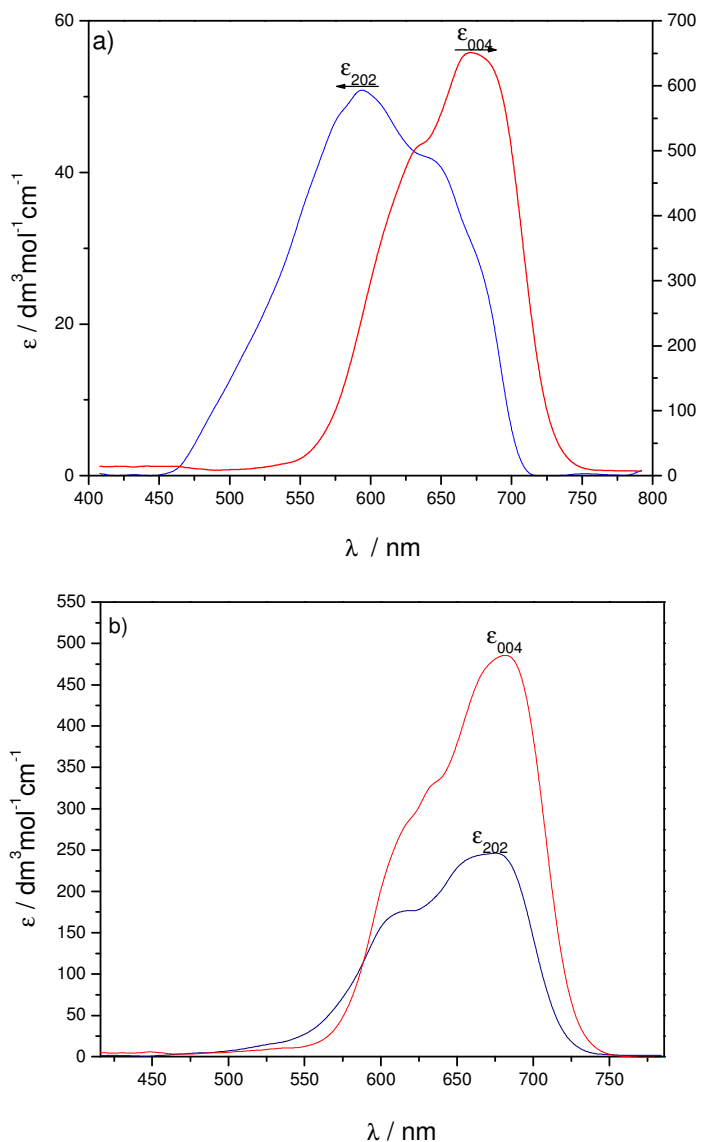
Slika 4.46. Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ na 65°C izračunati pomoću konstanti prikazanih u tabeli 4.11. upotrebom programa STAR

Spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ u svim sistemima su praktično isti kao oni dobijeni u početnom rastvoru kobalta(II) i veoma podsećaju na oktaedarski heksasolvatisani $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ²⁵³, iako je vrednost $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ bliža vrednosti dobijenoj u anhidrovanom rastopu $(\text{Li},\text{K})\text{NO}_3$ ^{106, 116} i u $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ¹⁷⁵ za dodekaedarski $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ ²⁶⁹. Međutim mali pomak apsorpcionog maksimuma ne mora da podrazumeva promenu strukture, nego to može da bude posledica jonskog okruženja i temperature. Intenzitet apsorpcije raste sa temperaturom, što je i očekivano za oktaedarsku koordinaciju. Sa Slike 4.46. se uočava da se sa povećanjem udela DMSO u sistemu smanjuju vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata.

Na Slikama 4.47. i 4.48. prikazani su izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$ u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ na 65°C , a na slikama 4.49. i 4.50. promena spektara svih kompleksnih čestica sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMSO}$.

Sa slika 4.47. i 4.48. se vidi da se sa povećanjem udela DMSO u sistemu smanjuju vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata spektara koji odgovaraju kompleksima

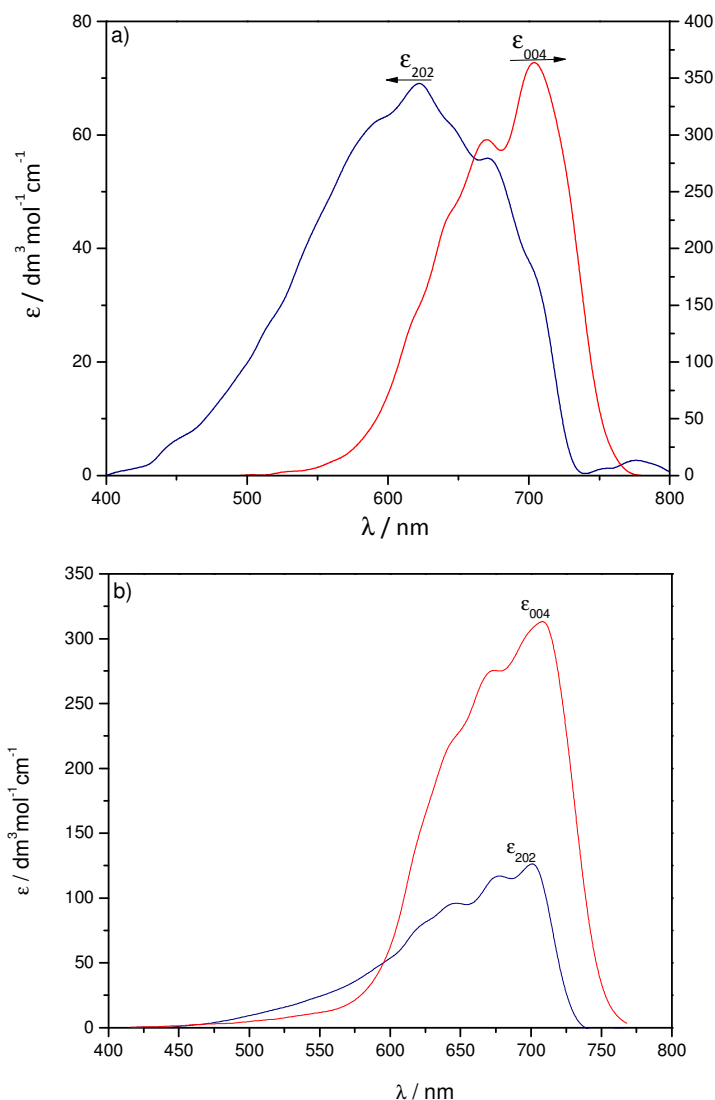
$[\text{CoX}_4]^{2-}$ dok se njihov položaj znatno ne menja. Suprotno tome, spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ pokazuju znatno povećanje molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom sadržaja DMSO, a menja se i njihov položaj. Ovo može biti jedno od objašnjenja povećanja prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa povećanjem udela DMSO u sistemu (Slike 4.32. i 4.33.).



Slika 4.47. Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{DMSO})_n\text{Cl}_p]^{2-m-p}$ u $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ (a) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ (b) na 65°C

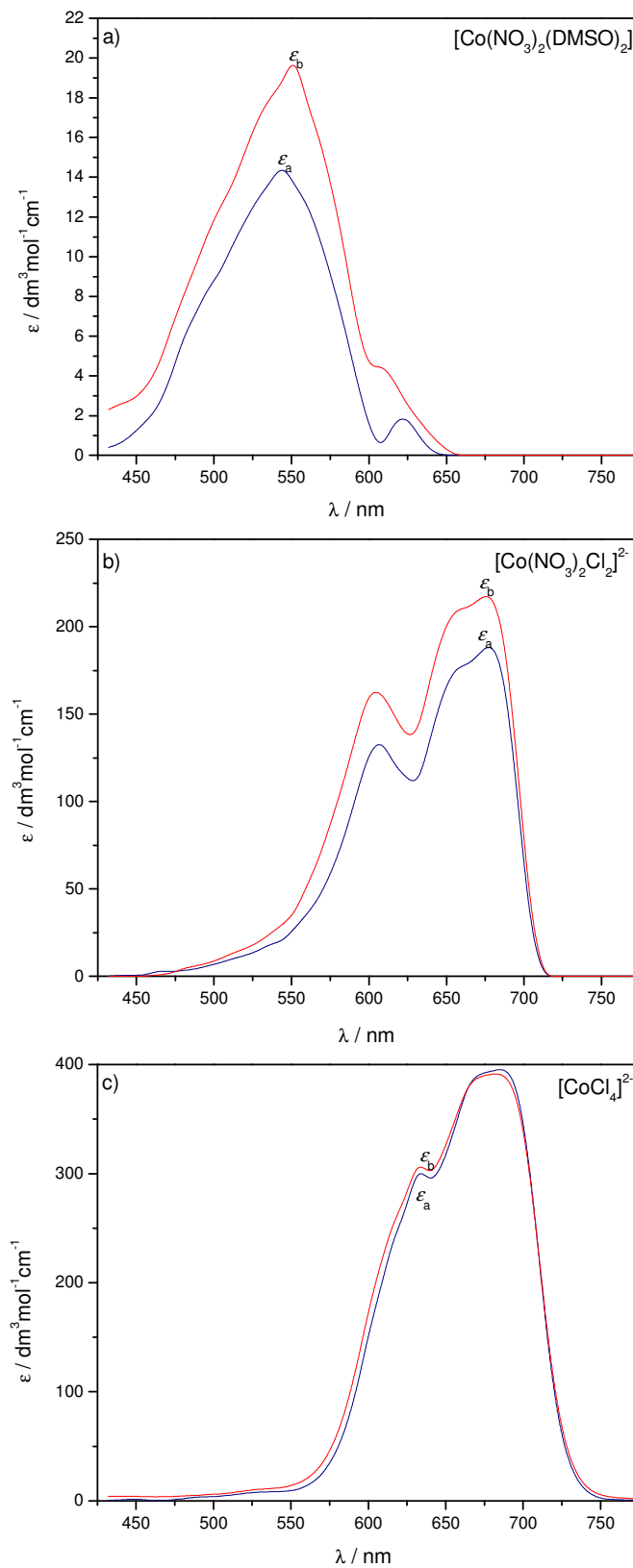
Spektri ϵ_{004} za kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se dobro slažu sa spektrima kobalt(II)-hlorida dobijenim u koncentrovanom rastvoru HCl, dimetilformamidu¹¹⁶ i rastopu $\text{AlCl}_3\text{-KCl}$ ¹¹⁰. Kao što se sa slike 4.49. vidi, vrednost ϵ_{max} praktično ne zavisi od temperature. Sve to potvrđuje tetraedarsku strukturu ovog kompleksa. Položaj apsorpcionog maksimuma i visoka vrednost

ϵ_{\max} , koji se malo menja sa temperaturom (Slika 4.50.) ukazuju na to da je struktura kompleksa $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, takođe, tetraedarska.

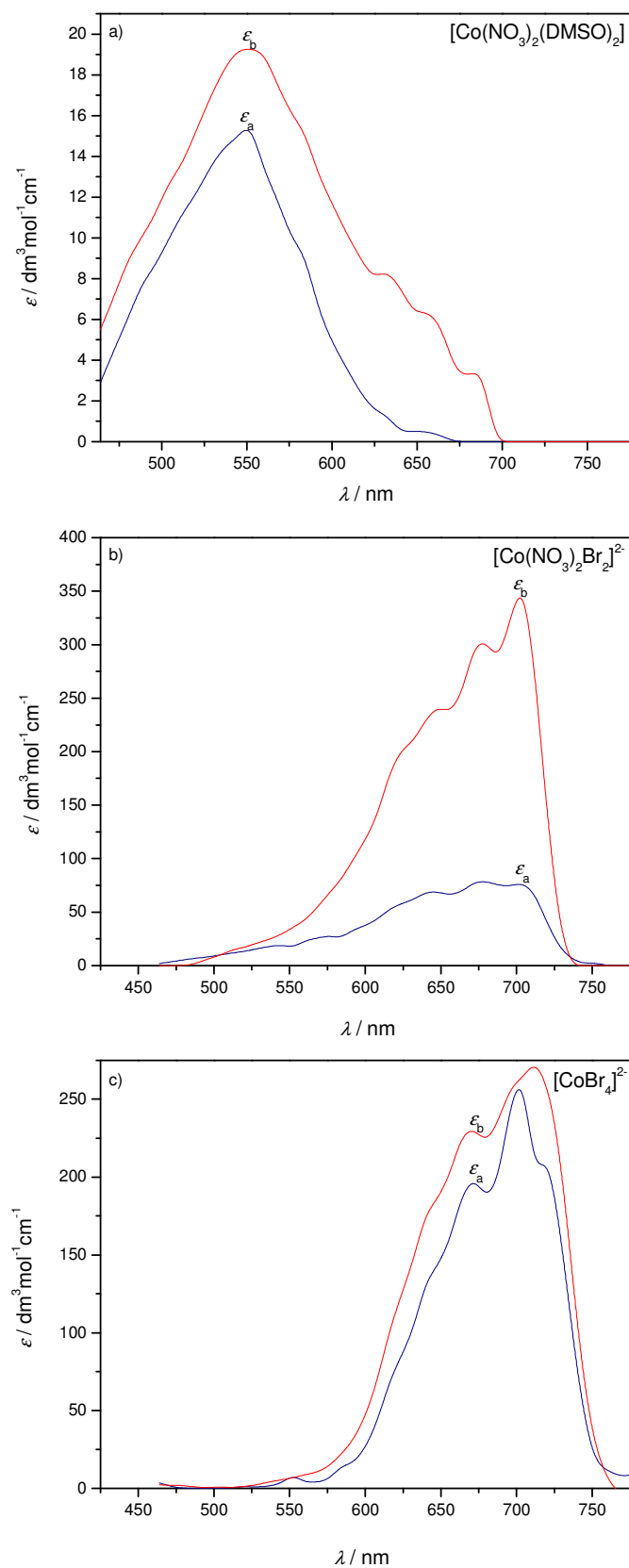


Slika 4.48. Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{DMSO})_n\text{Br}_p]^{2-m-p}$ u $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ (a) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ (b) na 65°C .

Molarni apsorpcioni koeficijenti $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ (ϵ_{220}) rastu sa temperaturom, što se i očekuje za oktaedarsku koordinaciju, o čemu je već ranije bilo reči. Spektri mešovitih kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ pokazuju znatan porast molarnih apsorpcionih koeficijenata (ϵ_{202}) sa temperaturom. Pretpostavlja se da ovi kompleksi imaju veoma deformisane oktaedarske strukture koje jako zavise od temperature^{116,169, 270}. Prema tome, možemo pretpostaviti da je porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom na eksperimentalno dobijenim spektrima posledica prisustva ovih mešovitih kompleksa.



Slika 4.49. Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMSO}$ na 45°C (ϵ_a) i 65°C (ϵ_b)



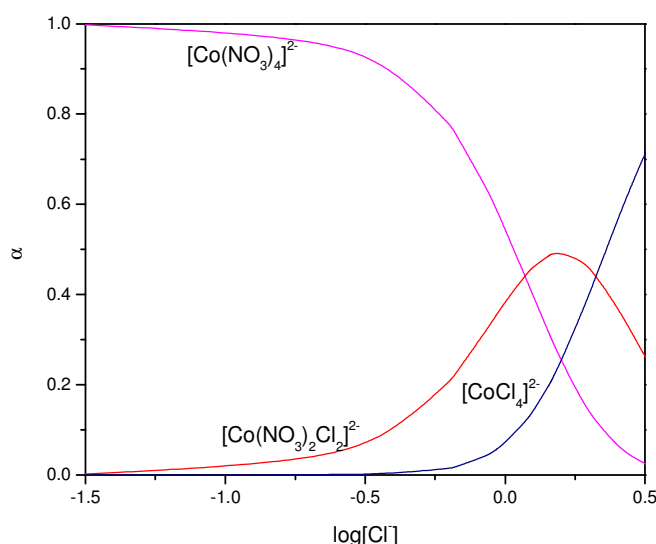
Slika 4.50. Izvedeni spektri kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Br})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMSO}$ na 45°C (ϵ_a) i 65°C (ϵ_b)

IV.5. DIJAGRAMI RASPODELE KOMPLEKSNIH ČESTICA

Koristeći vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa, izračunati su dijagrami raspodele, tj. molski udeli (α) nagrađenih kompleksa. U sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, kao što smo videli, grade se kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m\text{X}_n]^{2-m-n}$, pa je molski udeo pojedinih kompleksa:

$$\alpha_{mn} = \frac{\beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n}{1 + \sum \beta_{mn} [\text{NO}_3^-]^m [\text{X}^-]^n} \quad (4.15.)$$

Na Slici 4.51. predstavljena je raspodela kobalta(II) u pojedinim kompleksima u funkciji $\log([\text{Cl}^-] / \text{mol dm}^{-3})$ za hloridne komplekse u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$.



Slika 4.51. Udeo kobalta(II) u različitim kompleksima $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n]^{2-}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$ na 60°C

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

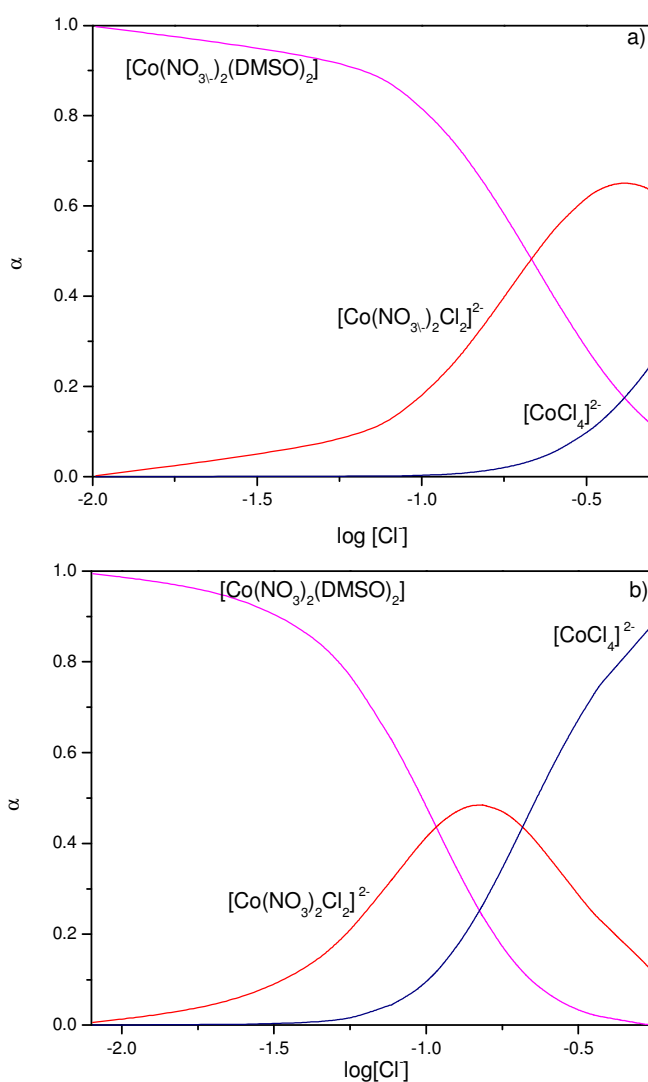
Kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ su intermedijeri između nitratnog i halogenidnog kompleksa i nastaju zamenom nitratnog jona u koordinacionoj sferi kobalta(II) halogenidnim jonima. Povećavanjem koncentracije halogenida ovaj kompleks postepeno prelazi u $[\text{CoX}_4]^{2-}$, ali zbog

ograničene rastvorljivosti NH_4Cl i NH_4Br ne može se postići dovoljno velika koncentracija halogenidnog liganda za kvantitativni prelaz u $[\text{CoX}_4]^{2-}$.

U sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$, dijagrame raspodela, odnosno molske udele pojedinih kompleksnih čestica izračunati su pomoću jednačine 4.15.:

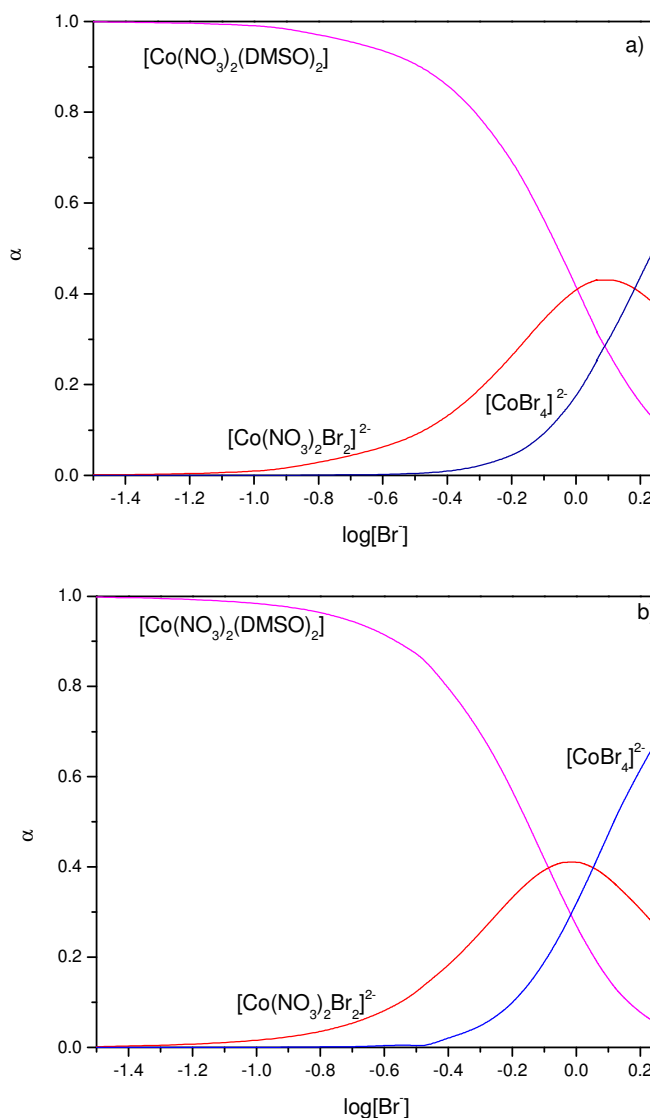
$$\alpha_{m,n,p} = \frac{\beta_{m,n,p} [\text{NO}_3^-]^m [\text{DMSO}]^p [\text{X}^-]^n}{1 + \sum \beta_{m,n,p} [\text{NO}_3^-]^m [\text{DMSO}]^p [\text{X}^-]^n} \quad (4.16.)$$

Na Slikama 4.52. i 4.53. prikazani su dijagrami raspodela u slučaju građenja hloridnih, odnosno bromidnih kompleksa kobalta(II) u rastopima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ na 65°C .



Slika 4.52. Udeo kobalta(II) u različitim kompleksima $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Cl})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ u rastopima a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ i b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ na 65°C

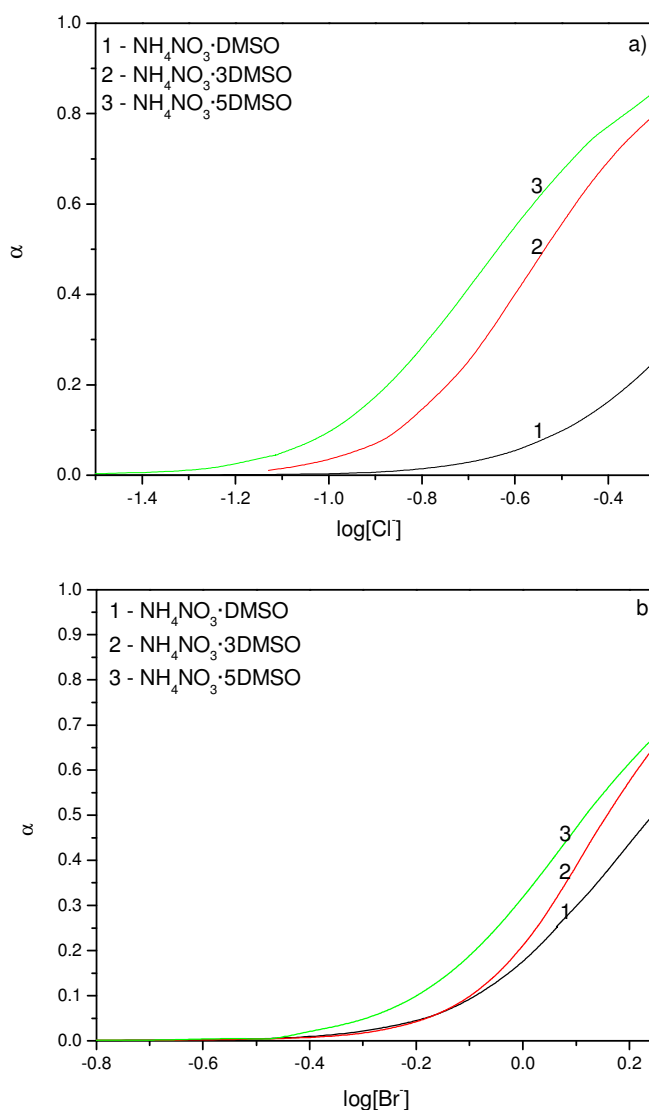
Sa prikazanih slika zapaža se da se sa povećanjem udela DMSO u sistemu smanjuje udeo oktaedarskog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, a povećava udeo tetraedarskog kompleksa $[\text{CoX}_4]^{2-}$.



Slika 4.53. Udeo kobalta(II) u različitim kompleksima $[\text{Co}(\text{NO}_3)_m(\text{Br})_n(\text{DMSO})_p]^{2-m-n}$ u rastopima a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$ i b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ na 65°C

Povećanje molskog udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ilustruje Slika 4.54. U slučaju drugog mešanog kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ maksimalni udeo se javlja pri manjim koncentracijama halogenidnih jona u sistemu sa većim udelom DMSO, ali njihov udeo se malo menja sa sastavom, naročito u slučaju $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$. Pri manjim koncentracijama halogenidnih jona praktično postoje samo dve kompleksne čestice $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ i $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$, dok se kompleks $[\text{CoX}_4]^{2-}$ formira tek pri većim koncentracijama halogenidnih

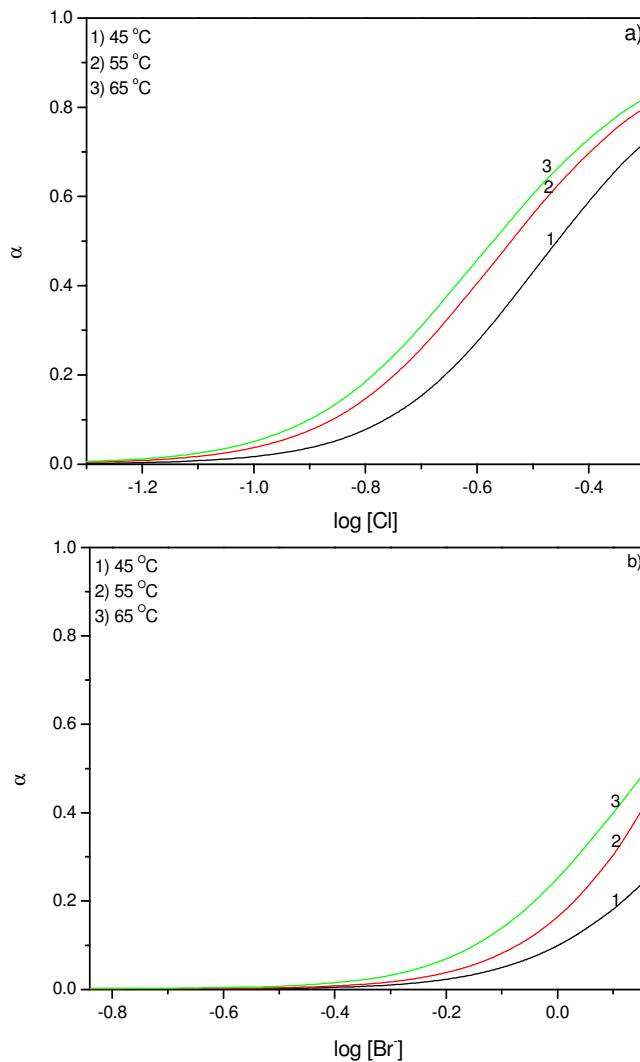
jona u sistemu i tada istovremeno postoje sve tri kompleksne čestice. Bromidni kompleks $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ nastaje tek pri veoma velikom višku bromidnih jona. Tako, na primer, u rastopu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$ na 65°C pri maksimalnoj koncentraciji hlorida od $0,56 \text{ mol dm}^{-3}$ udeo kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ iznosi oko 89 % (Slika 4.52. b), a pri maksimalnoj koncentraciji bromida od $1,70 \text{ mol dm}^{-3}$ udeo kompleksa $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ je oko 65 % (Slika 4.53. b).



Slika 4.54. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoX}_4]^{2-}$ sa sadržajem DMSO na 65°C : a) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, b) $[\text{CoBr}_4]^{2-}$

Sa povećanjem temperature se, takođe, povećava udeo tetraedarskog kompleksa, kao što se vidi sa Slike 4.55.

Analizom dijagrama raspodele i apsorpcionih spektara možemo zaključiti da je transformacija oktaedarskih kompleksa u tetraedarske favorizovana porastom temperature, koncentracije halogenida i sadržaja DMSO u rastopu.



Slika 4.55. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoX}_4]^{2-}$ sa promenom temperature u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{DMSO}$, a) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, b) $[\text{CoBr}_4]^{2-}$

IV.6. TERMODINAMIČKI PARAMETRI 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:

$$\Delta G_{mn}^\circ = -2.303RT \log \beta_{mn} \quad (4.17.)$$

Promena standardne entalpije data je izrazom:

$$\Delta H^\circ = -R \left(\frac{d \ln \beta}{d(1/T)} \right) \quad (4.18.)$$

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

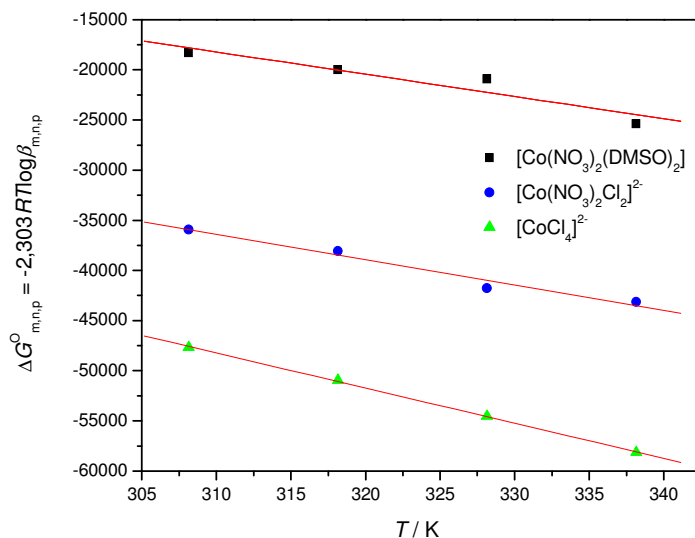
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.19.)$$

ΔH° zavisi od temperature, ali u malim temperaturnim intervalima može se smatrati konstantnom vrednošću. Zbog toga se ΔH° i ΔS° mogu izračunati iz jednačine

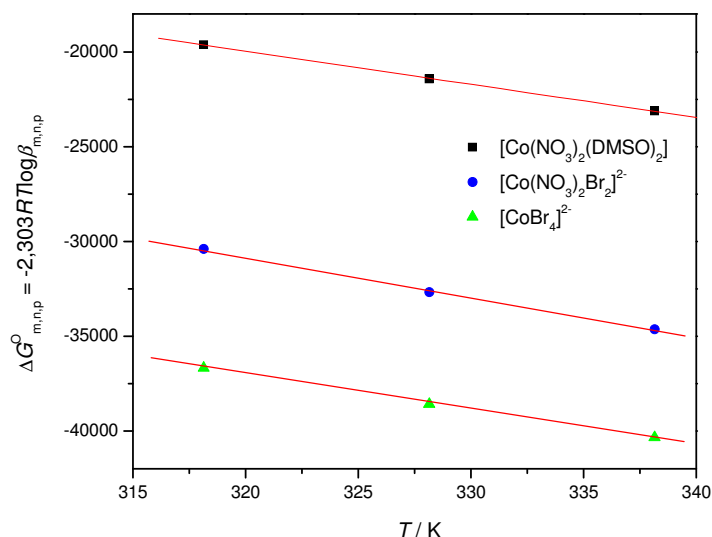
$$2,303RT \log \beta_{mn} = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (4.20.)$$

Predstavljanjem zavisnosti ΔG° u funkciji temperature (Slike 4.56. i 4.57.), dobijaju se linearne zavisnosti, čiji odsečci na ordinati daju vrednosti $-\Delta H^\circ$, a nagibi pravih predstavljaju vrednosti ΔS° . Sa Slike 4.546 i 4.57. 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 konstante nezavisne od temperature u celom ispitivanom temperaturnom intervalu.

Izračunate vrednosti ovih termodinamičkih parametara u različitim sistemima date su Tabelama 4.13. – 4.15.



Slika 4.56. Zavisnost $\Delta G_{mnp}^o = -2,303RT\log \beta_{mnp}$ od temperature za $[Co(NO_3)_m(Cl)_n(DMSO)_p]^{2-m-n}$ u sistemu $NH_4NO_3 \cdot 2DMSO$



Slika 4.57. Zavisnost $\Delta G_{mnp}^o = -2,303RT\log \beta_{mnp}$ od temperature za $[Co(NO_3)_m(Br)_n(DMSO)_p]^{2-m-n}$ u sistemu $NH_4NO_3 \cdot 2DMSO$

Pošto su konstante za komplekse u sistemu $NH_4NO_3 \cdot (2,61-z)CH_3CONH_2 \cdot zH_2O$, za hloridne komplekse u $NH_4NO_3 \cdot DMSO$ i za bromidne komplekse u $NH_4NO_3 \cdot 6DMSO$ izračunate samo na dve temperature, termodinamički parametri nisu izračunati na opisani način, već primenom jednačine 4.18. te iz tog razloga nisu date vrednosti standardnih devijacija. Na osnovu ove jednačine, za male temperaturske intervale, može se napisati:

$$\Delta H^o = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (4.21.)$$

gde su β_1 i β_2 konstante stabilnosti na temperaturama T_1 i T_2 .

Vrednost ΔS° se onda može izračunati pomoću jednačine (4.19.).

Tabela 4.13. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ u temperaturnom intervalu 45 – 65 °C

Kompleks	$\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	10,8	80,4
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	18,9	145,1
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	41,9	243,5
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	8,1	73,2
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	17,6	125,9
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	46,0	248,9

Tabela 4.14. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ u temperaturnom intervalu 35 – 65 °C

z	Kompleks	$\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
1	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	4,1	70,8
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	11,3	152,8
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	77,2	389,6
2	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$50,6 \pm 17,2$	$222,1 \pm 53,1$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$42,0 \pm 9,9$	$252,8 \pm 30,6$
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$60,3 \pm 2,0$	$350,0 \pm 6,12$
3	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$53,4 \pm 14,1$	$231,4 \pm 43,6$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$83,3 \pm 16,8$	$384,2 \pm 52,0$
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$101,3 \pm 20,2$	$482,7 \pm 62,6$
4	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$62,8 \pm 11,2$	$261,6 \pm 34,8$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$99,5 \pm 14,1$	$439,7 \pm 43,5$
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$112,6 \pm 17,9$	$521,1 \pm 55,5$
5	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$115,0 \pm 9,9$	$416,1 \pm 30,6$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$133,8 \pm 11,7$	$548,8 \pm 36,2$
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$138,7 \pm 13,7$	$603,67 \pm 42,3$
6	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$84,2 \pm 0,9$	$360,5 \pm 2,9$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]^{2-}$	$89,6 \pm 4,9$	$454,8 \pm 15,2$
	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$93,64 \pm 1,6$	$504,4 \pm 4,9$

Tabela 4.15. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja bromidnih kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ u temperaturnom intervalu 45 – 65 °C

z	Kompleks	$\Delta H^\circ / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
1	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$28,1 \pm 14,2$	$154,4 \pm 43,2$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$46,5 \pm 6,5$	$241,4 \pm 19,8$
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$46,5 \pm 8,6$	$266,5 \pm 26,1$
2	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$36,0 \pm 1,2$	$175,0 \pm 3,5$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$27,0 \pm 2,9$	$212,1 \pm 8,9$
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$21,6 \pm 1,4$	$183,2 \pm 4,3$
3	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$56,6 \pm 0,4$	$235,7 \pm 1,2$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$52,2 \pm 4,3$	$112,3 \pm 13,0$
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$61,8 \pm 1,1$	$301,1 \pm 3,3$
4	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$13,4 \pm 0,8$	$99,5 \pm 2,5$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$20,6 \pm 0,8$	$161,8 \pm 2,5$
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$67,6 \pm 37,5$	$312,7 \pm 114,2$
5	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$42,2 \pm 11,6$	$196,6 \pm 35,9$
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	$31,4 \pm 5,6$	$192,9 \pm 17,3$
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$74,0 \pm 0,5$	$330,6 \pm 1,5$
6	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	80,7	345,0
	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{Br}_2]^{2-}$	326,6	1167,9
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	341,6	1190,5

Pozitivne vrednosti promena standardnih entalpija u Tabelama 4.13. – 4.15. pokazuju da je formiranje svih kompleksa endotermni proces.

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 IV.2.1 i IV.3. Ovo je potvrđeno i termodinamičkim proračunima reakcija građenja ovih kompleksa. Iz Tabela 4.13. – 4.15. se vidi da su vrednosti standardne promene entalpije i entropije za reakcije građenja kompleksa $[\text{CoX}_4]^{2-}$ veće od vrednosti za $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, odnosno da građenje tetraedarskih halogenidnih kompleksa kobalta(II) u našem sistemu ide na račun povećanja entropije. Visoke vrednosti standardne entalpije nastajanja kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ olakšava transformaciju oktaedarskih u tetraedarske komplekse. Ovo se može objasniti jačim elektrostatičkim privlačenjem između halogenidnih jona i jona kobalta(II) u odnosu na nitratne jone i molekule DMSO.

V. IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavano je građenje kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i bromidnim jonima u rastopima koji sadrže jednu neorgansku so i jedno organsko jedinjenje i/ili vodu pri različitom sastavu sistema i na različitim temperaturama. Jedan od sistema je amonijum-nitrat – acetamid – voda sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0,0, 1,61$ i $2,61$), a drugi sistem je amonijum–nitrat – dimetil-sulfoksid (DMSO) sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ($z = 1 - 6$).

Cilj ovog istraživanja je bio određivanje stabilnosti kompleksa kobalta koji se grade sa sa halogenidnim jonima i komponentama rastvarača, pronalaženje kvalitativne i kvantitativne zavisnosti konstanti stabilnosti kompleksa kobalta(II) sa halogenidnim jonima od temperature i molskog odnosa komponenti sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ odnosno $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$, kao i promena koordinacije kobalta(II) usled građenja kompleksa.

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 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) u vidljivoj oblasti spektra (400 – 800 nm) pri promenljivoj koncentraciji kobalta(II) i halogenida (6 sistema, ukupno oko 300 spektara). Analizom spektara izvedeni su zaključci o geometriji nagrađenih kompleksa. Na osnovu položaja apsorpcionog maksimuma ($\lambda_{\text{maks}} = 514 - 538$ nm) i vrednosti prosečnog molarog apsorpcionog koeficijenta ($\epsilon = 7,6 - 26,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na 60°C) zaključeno je da se u odsustvu halogenida grade čestice sa oktaedarskom koordinacijom kobalta(II). Dodatak

halogenida prouzrokuje pomeranje apsorpcionog maksimuma ka manjim energijama ($\lambda_{\text{maks}} = 665 \text{ nm}$ za hloridne, $\lambda_{\text{maks}} = 696 \text{ nm}$ za bromidne sisteme) i veliki porast prosečnog apsorpcionog koeficijenta, što upućuje na građenje kompleksa tetraedarske simetrije. Analiziran je uticaj temperature, sastava sistema 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.

U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO} - \text{Co}^{2+} - \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) istom metodom obrađeno je 12 sistema na četiri temperature (oko 1200 spektara). Spektri polaznog rastvora kobalta(II) (bez dodatih halogenidnih jona) u svim rastvaračima $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ pokazuju apsorpcioni maksimum na 550 nm (u slučaju kobalt(II)-hlorida), odnosno 540-545 nm (u slučaju kobalt(II)-bromida). Njihov položaj i vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata i u ovom slučaju ukazuju na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II). Dodatkom amonijum-hlorida, odnosno amonijum-bromida apsorpcioni maksimumi se pomeraju ka većim talasnim dužinama ($\lambda_{\text{maks}} = 680 \text{ nm}$ za hloridne, $\lambda_{\text{maks}} = 705 \text{ nm}$ za bromidne sisteme) i zapaža se veliki porast vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata.

2. Analizom rezultata spektrofotometrijskih merenja pomoću pogodnog kompjuterskog programa zaključeno je da se u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ grade kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$, dok se u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ obrazuju kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ i $[\text{CoX}_4]^{2-}$. Određene su konstante stabilnosti ovih kompleksa u navedenim sistemima na različitim temperaturama. Pri istom sastavu sistema, na istoj temperaturi hloridni kompleksi su stabilniji od odgovarajućih bromidnih kompleksa. Analiziran je uticaj sastava sistema i temperature na vrednosti konstanti stabilnosti. Konstante stabilnosti svih kompleksa u svim sistemima rastu sa temperaturom.

U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ stabilnost kompleksa opada sa zamenom acetamida molekulima vode, dok se stabilnost kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ praktično ne menja. U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ stabilnost hloridnih kompleksa raste, a stabilnost bromidnih kompleksa opada sa porastom sadržaja DMSO. Ova pojava se može objasniti solvatacijom liganda i promenom "b" akceptorskog karaktera kobalta(II) u "a" akceptorski karakter sa porastom sadržaja DMSO.

3. Pomoću izračunatih konstanti stabilnosti i eksperimentalno dobijenih apsorpcionih spektara izvedeni su spektri za svaki kompleks. Na osnovu ovih spektara zaključeno je da kompleksi $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ imaju 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 sistema.

5. Komponente sistema, CH_3CONH_2 , NH_4NO_3 , DMSO , kao i njihove smeše okarakterisane su kalorimetrijskim (DSC) i konduktometrijskim merenjima.

VI. ABSTRACT

In the present dissertation the complex formation between cobalt(II) and chloride and bromide ions in melts of different composition consisting of an inorganic salt and an organic compound and/or water has been studied at different temperatures. Two molten salt systems have been investigated: ammonium nitrate-acetamide-water of the type $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0,0 \text{ } 1,61 \text{ } 2,61$) and ammonium nitrate-dimethyl sulfoxide of the type $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ($z = 1 - 6$).

The purpose of the investigation was to determine the stability of the complexes of cobalt(II) formed with the halide ions and the components of the solvents, to discover the qualitative and quantitative relationships between the stability constants of the complexes and of the melt composition, as well as the changes in the cobalt(II) coordination upon complex formation.

Our results can be summarized as follows.

1. The complex forming equilibria of cobalt(II) have been investigated by the spectrophotometric method. Absorption spectra of the system $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) were recorded in the wavelength range 400 – 800 nm (6 systems with about 300 spectra). The position of the absorption maximum ($\lambda_{\text{max}} = 514 - 538 \text{ nm}$) and the value of the overall molar absorption coefficient ($\epsilon = 7,6 - 26,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ at $60 \text{ }^\circ\text{C}$) indicate that in the absence of halide ions octahedral complexes of cobalt(II) were formed. Addition of halide ions caused a shift of the absorption maximum toward higher wavelengths ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ for chloride, $\lambda_{\text{max}} = 696 \text{ nm}$ for bromide systems) and a significant increase of the overall molar absorption coefficient with increasing chloride concentration, indicating change from octahedral to tetrahedral coordination. In the

presence of halide the melts exhibit a thermochromic effect, i.e. an increase of absorbance with increasing temperature.

In the system $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO} - \text{Co}^{2+} - \text{X}^-$ at four temperatures about 1200 spectra were examined. The spectra of the initial cobalt(II) solutions (without added halide) in each solvent $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ show absorption maximum at 550 nm in the case of CoCl_2 and 540-545 nm in case of CoBr_2 , indicating octahedral coordination of cobalt(II)

2. From an analysis of the results of spectrophotometric measurements by means of a suitable computer program it was concluded that in the melt $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ the complexes $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ and $[\text{CoX}_4]^{2-}$, and in $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ the complexes $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ and $[\text{CoX}_4]^{2-}$ were formed. The overall formation constants of these complexes and the corresponding resolved species spectra for each complex species have been calculated at different temperatures.

A comparison of the stability constants of cobalt(II) chloride and bromide complexes revealed that the chloride complexes are more stable than the corresponding bromide complexes. Values of stability constants both for chloride and bromide complexes in all systems increase with temperature.

In the system $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ the stability of the complexes $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ and $[\text{CoX}_4]^{2-}$ decreases with the replacement of acetamide by water, while the stability of $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ remains practically unchanged. In the melt of $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ the stability of the chloride complexes increases, and the stability of the bromide complexes decreases with the increasing DMSO content. This phenomenon has been explained on the basis of the solvation of the ligands and by the change of the "b"-acceptor character of Co^{2+} to "a"-acceptor character with the increasing DMSO content.

3. On the basis of the resolved spectra for each complex species it was concluded that the complexes $[\text{CoX}_4]^{2-}$ have tetrahedral, $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ and $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$ octahedral, and $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_2]^{2-}$ severely distorted octahedral geometry.

4. From the temperature variation of the stability constants the standard thermodynamic parameters have been calculated. It was found that the formation of all complexes is endothermic. Because of the large positive entropies, the octahedral-tetrahedral transformation is favoured by an increase of temperature.

5. The components of the solvents and their mixtures have been characterized by calorimetric and conductometric measurements.

VII. LITERATURA

- ^a R. Yang, L. Cui, Y. Zheng, *Mat. Sci. Eng.* **438**, 1133 (2006).
- ² S. Zhao, Q. Li, L. Wang, Y. Zhang, *Mater. Lett.* **60**, 425 (2006).
- ³ Y. Saito, H. Takao, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4085 (2007).
- ⁴ Z. Li, S. Zhang, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3407 (2007).
- ⁵ Z. Zhou, B. Cheng, Y. Li, X. Dong, *Mater. Chem. Phys.* **104**, 225 (2007).
- ⁶ Z. Li, S. Zhang, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3201 (2007).
- ⁷ D.D. Jayaseelan, S. Zhang, S. Hashimoto, W.E. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4745 (2007).
- ⁸ C.Y. Xu, L. Zhen, L. Yang, K. He, W.Z. Shao, L.C. Qin, *Ceram. Int.* **34(2)**, 435 (2008).
- ⁹ X. Li, G. Yuan, A. Brown, A. Westwood, R. Brydson, B. Rand, *Carbon* **44**, 1699 (2006).
- ¹⁰ Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, *Mat. Sci. Eng. B* **130**, 277 (2006).
- ¹¹ Y. Wang, J. Ma, J. Tao, X. Zhu, J. Zhou, Z. Zhao, L. Xie, H. Tian, *Ceram. Int.* **33**, 693 (2007).
- ¹² Y.Z. Zheng, M.L. Zhang, *Mater. Lett.* **61**, 3967 (2007).
- ¹³ T. Uda, T.H. Okabe, Y. Waseda, Y. Awakura, *Sci. Technol. Adv. Mat.* **7**, 490 (2006).
- ¹⁴ S.M. Jeong, H.Y. Yoo, J.M. Hur, C.S. Seo, *J. Alloys Comp.* **452(1)**, 27 (2008).
- ¹⁵ I. Park, T. Abiko, T.H. Okabe, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 410 (2005).
- ¹⁶ L. Jun, L. Bing, *Rare Metals* **26**, 74 (2007).
- ¹⁷ H. Ebe, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Electrochim. Acta* **53**, 100 (2007).
- ¹⁸ K. Nitta, S. Inazawa, K. Okada, H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta* **53**, 20 (2007).
- ¹⁹ V.V. Grinevitch, S.A. Kuznetsov, A.A. Arakcheeva, T.V. Olyunina, A. Schønleber, M. Gaune-Escard, *Electrochim. Acta* **51**, 6563 (2006).
- ²⁰ J. Híveš, M. Benová, K. Bouzek, V.K. Sharma, *Electrochem. Commun.* **8**, 1737 (2006).
- ²¹ R. Suzuki, K. Tatemoto, H. Kitagawa, *J. Alloys Comp.* **385**, 173 (2004).
- ²² M. Au, *Mat. Sci. Eng.* **454-455**, 564 (2007).
- ²³ S. Fukada, A. Morisaki, *J. Nucl. Mater.* **358**, 235 (2006).
- ²⁴ H. Matsuura, H. Numata, R. Fujita, H. Akatsuka, *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 439 (2005).

- ²⁵ Z. Chen, M.L. Zhang, W. Han, Z.Y. Hou, Y.D. Yan, *J. Alloys Comp.* **464(1-2)**, 174 (2008).
- ²⁶ D. Yamada, T. Murai, K. Moritani, T. Sasaki, I. Takagi, H. Moriyama, K. Kinoshita, H. Yamana, *J. Alloys Comp.* **444-445**, 557 (2007).
- ²⁷ J. Serp, P. Lefebvre, R. Malmbeck, J. Rebizant, P. Vallet, J.P. Glatz, *J. Nucl. Mater.* **340**, 266 (2005).
- ²⁸ R.M. Nikolić, J. Tripković, D.H. Kerridge, *Thermochim. Acta* **146**, 353 (1989).
- ²⁹ R.M. Nikolić, G. Ristić, M. Todorović, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **28**, 59 (1992).
- ³⁰ M. Marinković, R.M. Nikolić, J. Savović, S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **51**, 401 (1998).
- ³¹ X.Z. Lan, Z.C. Tan, Q. Shi, C.G. Yang, *Thermochim. Acta* **463**, 18 (2007).
- ³² S. Canbazoglu, A. Şahinaslan, A. Ekmemyapar, Ý.G. Aksoy, F. Akarsu, *Energ. Buildings* **37**, 235 (2005).
- ³³ H. Hasuike, Y. Yoshizawa, A. Suzuki, Y. Tamaura, *Sol. Energy* **80**, 1255 (2006).
- ³⁴ J. Uhlíř, *J. Nucl. Mater.* **360**, 6 (2007).
- ³⁵ C.L. Brun, *J. Nucl. Mater.* **360**, 5 (2007).
- ³⁶ D. Muñoz-Rojas, J.B. Leriche, C. Delacourt, P. Poizot, M.R. Palacín, J.M. Tarascon, *Electrochem. Commun.* **9**, 708 (2007).
- ³⁷ R.A. Guidotti, P. Masset, *J. Power Sources* **161**, 1443 (2006).
- ³⁸ P. Masset, R.A. Guidotti, *J. Power Sources* **164**, 397 (2007).
- ³⁹ P. Masset, *J. Power Sources* **160**, 688 (2006).
- ⁴⁰ B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta* **49**, 4583 (2004).
- ⁴¹ G.E. Blomgren, *J. Power Sources* **119-121**, 326 (2003).
- ⁴² K.S. Tan, M.V. Reddy, I G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *J. Power Sources* **147**, 241 (2005).
- ⁴³ Z. Wang, Y. Hu, L. Chen, *J. Power Sources* **146**, 51 (2005).
- ⁴⁴ J. Tripković, R. Nikolić and D.H. Kerridge, *J. Serb. Chem. Soc.* **54**, 527 (1989).
- ⁴⁵ C.A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1224 (1965).
- ⁴⁶ J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **71**, 3402 (1967).
- ⁴⁷ H.S. Frank, P.T. Thompson, *The Structure of Electrolytic Solutions*, W.J. Hammer (Ed.), John Wiley, New York (1959).
- ⁴⁸ C.A. Kraus, *J. Chem. Educ.* **35**, 324 (1958).
- ⁴⁹ R.M. Nikolić, M. Marinković, I.J. Zsigrai, *Molten Salt Forum* **5-6**, 521 (1998).
- ⁵⁰ R. M. Nikolić, J. Savović, M. Marinković, I.J. Zsigrai, *Molten Salt Forum* **5-6**, 621 (1998).
- ⁵¹ I. Zsigrai, S. Gadzuric, and R. Nikolic, *Thermal Energy Storage For Passive Solar Heating*, Proc. 8th Symposium on Analytical and Environmental Problems, 1. October 2001, Szeged, Hungary, Ed. Z. Galbács, p.p. 183-187.
- ⁵² E.R. van Arstdalen, *J. Phys. Chem.* **60**, 172 (1956).
- ⁵³ F.R. Duke, M.L. Iverson, *J. Phys. Chem.* **62**, 417 (1958).
- ⁵⁴ R.A. Ostergang, J.D. Van Norman, J.H. Christie, "A Study of Complex Ions in Fused Salt Systems", AECU-4499 (1959).

- 55 H.M. Garfinkel, F.R. Duke, *J. Phys. Chem. Soc.* **65**, 1629 (1961).
- 56 F.R. Duke, H.M. Garfinkel, *J. Phys. Chem. Soc.* **65**, 1627 (1961).
- 57 J.H. Christie, R.A. Ostergang, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1841 (1962).
- 58 J. Braunstein, M. Blander, R. M. Lindgren, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1529 (1962).
- 59 D.L. Maning, R. Bansal, J. Braunstein, M. Blander, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2028 (1962).
- 60 J. Braunstein, R.M. Lindgren, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1534 (1962).
- 61 D.L. Maning, J. Braunstein, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **66**, 2069 (1962).
- 62 D.L. Maning, M. Blander, J. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2**, 345 (1963).
- 63 J. Braunstein, A.S. Minano, *Inorg. Chem.* **3**, 218 (1964).
- 64 C. Thomas, J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **68**, 947 (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 J. Braunstein, J.D. Brill, *J. Phys. Chem.* **70**, 1261 (1966).
- 69 T.P. Flaherty, J. Braunstein, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 335 (1967).
- 70 D.G. Hill, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **65**, 1866 (1961).
- 71 H.C. Gaur, N.P. Bansal, *Trans Faraday Soc.* **76**, 1368 (1971).
- 72 R.K. Gupta, H.C. Gaur, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **78**, 7 (1982).
- 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.* **42**, 373 (1973).
- 84 C.E. Vallet, J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **77**, 2672 (1973).
- 85 G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **63**, 221 (1975).
- 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, *Acta Chem. Scan.* **34**, 421 (1980).
- 90 B. Holmberg, G. Thomé, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **77**, 101 (1981).
- 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, *Inorg. Chem.* **7**, 133 (1968).
- ¹⁰⁰ M. Zangen, *Inorg. Chem.* **7**, 138 (1968).
- ¹⁰¹ M. Zangen, *Inorg. Chem.* **7**, 1202 (1968).
- ¹⁰² M. Zangen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 867 (1969).
- ¹⁰³ M. Liquornik, J.W. Irvine, *Inorg. Chem.* **9**, 1330 (1970).
- ¹⁰⁴ D. Inman, J.O`M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 2308 (1961).
- ¹⁰⁵ S.J. Ballhausen, A.D. Leibr, *J. Mol. Spectr.* **2**, 342 (1958).
- ¹⁰⁶ I.V. Tananaev, B.F. Dzhurinskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **134** 1374 (1960).
- ¹⁰⁷ I.V. Tananaev, B.F. Dzhurinskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **135**, 94 (1960).
- ¹⁰⁸ D.M. Gruen, R.L. McBeth, *Pure Appl. Chem.* **6**, 23 (1963).
- ¹⁰⁹ H.A. Øye, D.M. Gruen, *Inorg. Chem.* **3**, 836 (1964).
- ¹¹⁰ H.A. Øye, D.M. Gruen, *Inorg. Chem.* **4**, 1173 (1965).
- ¹¹¹ C.A. Angell, D.M. Gruen, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **29**, 2243 (1967).
- ¹¹² D.H. Kerridge, I.A. Sturton, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 13 (1974).
- ¹¹³ F.A. Cotton, J.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2941 (1964).
- ¹¹⁴ J.A. Duffy, M.D. Ingram, *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 544 (1968).
- ¹¹⁵ P. Pacák, I. Sláma, *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **36**, 2988 (1971).
- ¹¹⁶ S. Hemmingsson, B. Holmberg, *Inorg. Chem.* **19** 2242 (1980).
- ¹¹⁷ D.H. Kerridge, N. Carthey, *Thermochim. Acta* **55**, 327 (1982).
- ¹¹⁸ P.J. Tumidajski, M. Blander, *J. Phys. Chem.* **99**, 9992 (1995).
- ¹¹⁹ J.C. M. Hess, J. Braunstein, H. Braunstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 811 (1964).
- ¹²⁰ I.J. Gal, *Inorg. Chem.* **7**, 1611 (1968).
- ¹²¹ J. Braunstein, *Inorg. Chim. Acta* **2**, 19 (1968).
- ¹²² J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **71**, 3402 (1967).
- ¹²³ J. Braunstein, H. Braunstein, *Chem. Comm.* 565 (1971).
- ¹²⁴ H. Braunstein, J. Braunstein, P.T. Hardesty, *J. Phys. Chem.* **77**, 1907 (1973).
- ¹²⁵ J. Braunstein, H. Braunstein, *Inorg. Chem.* **8**, 1528 (1969).
- ¹²⁶ I.J. Gal, R.M. Nikolić, G. Heraković, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 104 (1976).
- ¹²⁷ I.J. Zsigrai, K.M. Szécsényi, *Bull. Soc. Chim.* **48**, 731 (1983).
- ¹²⁸ I.J. Zsigrai, L.J. Bjelica, K.M. Szécsényi, *Bull. Soc. Chim.* **49**, 633 (1984).
- ¹²⁹ R. Nikolić, D. Stojić, *Electrochim. Acta* **25**, 165 (1980).
- ¹³⁰ L. Bengtsson, B. Holmberg, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **85**, 317 (1989).
- ¹³¹ M. Blander, *J. Phys. Chem.* **34**, 432 (1961).
- ¹³² I.J. Zsigrai, M.R. Mićović, I.J. Gal, *Croat. Chem. Acta* **54**, 321 (1979).
- ¹³³ I.J. Zsigrai, K.M. Szécsényi, *Zbornik radova PMF-a, serija za hemiju* **16**, 29, (1986).
- ¹³⁴ I.J. Zsigrai, K.M. Szécsényi, *J. Serb. Chem. Soc.* **55**, 291 (1990).
- ¹³⁵ I.J. Zsigrai, Z. Novakov, *J. Serb. Chem. Soc.* **59**, 829 (1994).
- ¹³⁶ I.J. Zsigrai, Z. Novakov, *Sci. Int. (Lahore)* **3**, 203 (1991).

- ¹³⁷ C. A. Angell, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.* **5192** (1966).
- ¹³⁸ D. H. Kerridge, R. Nikolić, D. Stojić, *J. Chem. Dalton Trans.* **1663** (1986).
- ¹³⁹ Zsigrai, S. Gadzuric, R. Nikolic, L. Nagy, *Z. Naturforsch.* **59a**, 602 (2004).
- ¹⁴⁰ M. Vraneš, S. Gadžurić, I.J. Zsigrai, *J. Mol. Liq.* **135**, 135 (2007).
- ¹⁴¹ P. Pan, N.J. Susak, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 327 (1989).
- ¹⁴² S. Guiot, B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.* **18**, 261 (1968).
- ¹⁴³ G. Winkler, "Chemie in Nichtwäßrigen Ionisierenden Lösungsmitteln", ed. G. Jander, H. Spandau and C.A. Addison, Vol. IV, part 3, Interscience, 1963.
- ¹⁴⁴ G. Jander, G. Winkler, *J. Inorg. Chem.* **9**, 24 (1959).
- ¹⁴⁵ D.H. Kerridge, *Chem. Soc. Rev.* **17**, 181 (1988).
- ¹⁴⁶ F. Senti, D. Harker, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2008 (1640).
- ¹⁴⁷ W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **18**, 866 (1965).
- ¹⁴⁸ W. A. Denne, R. W. Small, *Acta Crystallogr., Sect. B.* **27**, 1094 (1971).
- ¹⁴⁹ W. D. Kumier, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 261 (1952).
- ¹⁵⁰ M. J. Aroney, R. J. W. Le Fevre, A. N. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **3179** (1965).
- ¹⁵¹ C. M. Lee, W. D. Kuraler, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4586 (1961).
- ¹⁵² W. P. Purcell, J. A. Singer, *J. Phys. Chem.* **71**, 4316 (1967).
- ¹⁵³ W. W. Bates, M. E. Hobbs, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2151 (1951).
- ¹⁵⁴ W. D. Kumier, G. W. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 2549 (1934).
- ¹⁵⁵ R. Nikolić, K. Kelie, O. Neskovic, *Appl. Phys. A* **34**, 199 (1984).
- ¹⁵⁶ H. Koichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 8425 (1965).
- ¹⁵⁷ R. Nikolić, G. Ristić, *J. Sol. Chemistry* **23**, 7 (1994).
- ¹⁵⁸ D.H. Kerridge, E.J. Eweka, *Chem. Papers* **52**, 71 (1998).
- ¹⁵⁹ E.J. Eweka, D.H. Kerridge, *Chem. Papers* **53**, 11 (1999).
- ¹⁶⁰ R. Nikolić, M. Marinković, N. Pavlović, *Thermochim. Acta* **2774**, 1 (1996).
- ¹⁶¹ R. Wallace, P. Bruins, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 212 (1967).
- ¹⁶² G.E. McManis, A.N. Fletcher, D.E. Bliss, *Electrochim. Acta* **31**, 1971 (1986).
- ¹⁶³ D. Babić, R. Nikolić, S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai, *Advances in Molten Salts, From Structural Aspects to Waste Processing*, ed. M.G.-Escard, Begell House Inc. New York, (1999), pp. 212-219.
- ¹⁶⁴ G. Kallita, R.G. Sarma, S. Mahuidin, *J. Chem. Eng. Data* **44**, 222 (1999).
- ¹⁶⁵ S. Mahuidin, *Can. J. Chem.* **74**, 760 (1996).
- ¹⁶⁶ S. Mahuidin, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 231 (1996).
- ¹⁶⁷ S.K. Chettri, S. Der, K. Ismail, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 12 (1995).
- ¹⁶⁸ J. Savović, R. Nikolić, D. H. Kerridge, *Fluid Phase Equilibria* **118**, 143 (1996).
- ¹⁶⁹ J. Savović, R. Nikolić, D. Veselinović, *J. Sol. Chem.* **33**, 287 (2004).
- ¹⁷⁰ S. B. Gadzuric, I. J. Zsigrai, R. M. Nikolić, *Z. Naturforsch.* **56a**, 832 (2001).
- ¹⁷¹ S. Gadžurić, I. Zsigrai and R. Nikolić, Physical Chemistry 98, 4th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade 1998, p. 597-599.
- ¹⁷² I. J. Zsigrai, S. B. Gadžurić and V. Subotić, Proc. 10th Symposium on Analytical and Environmental Problems, 29. September 2003, Szeged, Hungary, Ed. Z. Galbács, p. 76-80.

- ¹⁷³ D. Babić, S. Gadžurić, R. Nikolić and I. Zsigrai, *Physical Chemistry* 98, 4th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade 1998, p. 642-644.
- ¹⁷⁴ S.B. Gadžurić, I.J. Zsigrai and R. Nikolić, Proc. 6th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry "Physical Chemistry 2002", September 26-28, 2002, Belgrade Yugoslavia, Vol. II, L-14-P, p.p. 726-728.
- ¹⁷⁵ I.J. Zsigrai, S.B. Gadžurić, B. Matijević, *Z. Naturforsch.* **60a**, 201 (2004).
- ¹⁷⁶ S.B. Gadžurić, B.M. Matijević, I.J. Zsigrai, M.B. Vraneš, *J. Mol. Liq.* **159**, 157 (2011).
- ¹⁷⁷ P. Baldoni-Andrey, A. Commarieu, S. Plisson-Saune, *Environmental Chemistry, Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*, Eric Lichtfouse (Ed.), Jan Schwarzbauer, and Didier Robert, Berlin 615 (2005).
- ¹⁷⁸ K. R. Magnell, W. L. Reynolds, *Inorg. Chim Acta* **6**, 571 (1972).
- ¹⁷⁹ W. Libuś, M. Pilarczyk, T. Szuchnicka, *Electrochim. Acta* **20**, 831 (1975).
- ¹⁸⁰ W. Libuś, M. Pilarczyk, R. Pastewski, T. Szuchnicka, *Electrochim. Acta* **27**, 573 (1982).
- ¹⁸¹ M. Pilarczyk, W. Grzybowski, L. Klinsporn, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **85**, 3395 (1989).
- ¹⁸² M. Pilarczyk, L. Klinsporn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* 369 (1988).
- ¹⁸³ W. Libuś, B. Chachuloski, W. Grzybowski, M. Pilarczyk, D. Puchalska, *J. Solution. Chem.* **10**, 631 (1981).
- ¹⁸⁴ D. Warmińska, J. Krakowiak, W. Grzybowski, *J. Mol. Liq.* **116**, 61 (2005).
- ¹⁸⁵ H. Suzuki, S. Ishiguro, H. Ohtaki, *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **86**, 2179 (1990).
- ¹⁸⁶ G.G. Bombi, G.A. Sacchetto, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **225**, 111 (1987).
- ¹⁸⁷ Z. Kodejš, G.A. Sacchetto, C. Maccà, G.G. Bombi, *Ann. Chim. (Rome)* **68**, 151 (1978).
- ¹⁸⁸ W.R. Fitzgerald, D.W. Watts, *Aust. J. Chem.* **19(8)**, 1411 (1990).
- ¹⁸⁹ R.A. Bailey, G.J. Janz, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", (J.J. Lagowski ed.), Vol. 1, Ch.7, Academic Press, New York, 1966.
- ¹⁹⁰ M. Blander, "Molten Salt Chemistry", John Wiley, New York, 1964.
- ¹⁹¹ B.R. Sundheim, "Fused Salts", McGraw-Hill, New York, 1964.
- ¹⁹² J.O'M. Bockris, "Modern Aspects of Electrochemistry", Vol.2, Academic Press, New York, 1959.
- ¹⁹³ W.E. Bost, *Molten Salts, Selected references*, TID-3564, 1961.
- ¹⁹⁴ J.O'M. Bockris, J.L. White, J. McKenzie, "Physico-chemical Measurements at High Temperatures", Butter-Worth, London, 1959.
- ¹⁹⁵ G.J. Janz, "Molten Salts Handbook", Academic Press, New York, 1967.
- ¹⁹⁶ T. Forland, u „Fused Salts“, (B.R. Sundheim, ed.), Vol. 2, McGraw-Hill, New York, 1964.
- ¹⁹⁷ 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.
- ¹⁹⁸ Y. Nagasaka, A. Nagashima, *Int. J. Thermophys.* **12**, 5 (1991).
- ¹⁹⁹ A. Wojakowska, E. Krzyżak, *Solid State Ionics* **176**, 2711 (2005).
- ²⁰⁰ S.K. Chettri, S. Dev, K. Ismail, *J. Chem. Eng. Data* **40**, 12 (1995).
- ²⁰¹ S. Dev, K. Ismail, *J. Chem. Eng. Data* **46**, 574 (2001).

- ²⁰² A. Jarosik, S.R. Krajewski, A. Lewandowski, P. Radzimski, *J. Mol. Liq.* **123**, 43 (2006).
- ²⁰³ A. Wojakowska, S. Plińska, J. Josiak, *High Temp. Mater. Process.* **3**, 453 (1996).
- ²⁰⁴ A. Wojakowska, S. Plińska, J. Josiak, E. Krzyżak, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1256 (2006).
- ²⁰⁵ M. Abraham, M. Abraham, I. Ziogas, *Electrochim. Acta* **41**, 903, (1996).
- ²⁰⁶ H.A. Laitinen, R.A. Osteryoung, u „*Fused Salts*“, (B.R. Sundheim, ed.), Ch. 4, McGraw-Hill, New York, 1964.
- ²⁰⁷ C.H. Liu, K.E. Johnson, H.A. Laitinen, u „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Ch. 10, John Wiley, New York, 1964.
- ²⁰⁸ H.A. Levy, M.D. Danford, "*Molten Salt Chemistry*", (M. Blander ed.), Ch.2, John Wiley, New York, 1964.
- ²⁰⁹ G.P. Smith, "*Molten Salt Chemistry*", (M. Blander ed.), Ch.6, John Wiley, New York, 1964.
- ²¹⁰ D.W. James, "*Molten Salt Chemistry*", (M. Blander ed.), Ch.7, John Wiley, New York, 1964.
- ²¹¹ H.C. Brookes, S.N. Flengs, *Can. J. Chem.* **48(1)**, 55 (1970).
- ²¹² R.A. Bailey, J.A. McIntype, *Rev. Sci. Instrum.* **36**, 968 (1965).
- ²¹³ J. Li, P.K. Dasgupta, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2283 (2000).
- ²¹⁴ B.R. Sundheim, J. Greenberg, *Rev. Sci. Instr.* **18**, 1175 (1962).
- ²¹⁵ N.W. Silox, H.M. Haendler, *J. Phys. Chem.* **64**, 303 (1960).
- ²¹⁶ B. Cleaver, E. Rhodes, A.R. Ubbelohde, *Discussions Faraday Soc.* **32**, 22 (1961).
- ²¹⁷ D.M. Gruen, R.L. McBeth, *J. Phys. Chem.* **66**, 57 (1962).
- ²¹⁸ G.N. Papatheodorou, S.N. Yannopoulis, u „*Molten Salts-From Fundamentals to Application*“, NATO-Advanced Study Institute, Turkey, 2001.
- ²¹⁹ J.P. Young, J.C. White, *Anal. Chem.* **31**, 1892 (1959).
- ²²⁰ J.P. Young, *Anal. Chem.* **36**, 390 (1964).
- ²²¹ L.M. Toth, J.P. Young, G.P. Smith, *Anal. Chem.* **41**, 683 (1969).
- ²²² T.R. Kozlowski, *Appl. Opt.* **7**, 795 (1968).
- ²²³ W.C. Child, G.N. Papatheodorou, *J. Phys. Chem.* **87**, 271 (1983).
- ²²⁴ K. Fukushima, H. Yokota, H. Ibaraki, T. Nakazawa, K. Noda, Y. Iwadate, *J. Alloys Comp.* **266**, 145 (1998).
- ²²⁵ K. Fukushima, H. Yamoto, Y. Iwadate, *J. Alloys Comp.* **290**, 114 (1999).
- ²²⁶ Iwadate, Y. Seki, S. Yamashita, K. Fukushima, *J. Alloys Comp.* **397**, 226 (2005).
- ²²⁷ V. Dracopoulos, D.Th. Kastrissios, G.N. Papatheodorou, *Polyhedron* **24**, 619, (2005).
- ²²⁸ H.A. Levy, M.D. Danford, „*Molten Salt Chemistry*“, (M. Blander, ed.), Ch. 2, John Wiley, New York, 1964.
- ²²⁹ A. Adya, „*Molten Salts-From Fundamentals to Application*“, NATO-Advanced Study Institute, Turkey, 2001
- ²³⁰ C. Salomons, G.J. Janz, *Rev. Sci. Instr.* **29**, 302 (1958).
- ²³¹ C. Salomons, G.J. Janz, *Anal. Chem.* **31**, 623 (1959).
- ²³² R. Riccardi, C. Bengalia, *Gazz. Chim. Ital.* **91**, 315 (1961).

- ²³³ R.E. Isbell, E.W. Wilson, D.F. Smith, *J. Phys. Chem.* **70**, 2493 (1966).
- ²³⁴ H.A. Levy, M.D. Danford, u „*Molten Salt Chemistry*“ (M. Blander, ed.), Ch. 7, John Wiley, New York, 1964.
- ²³⁵ M. Blander, *J. Phys. Chem.* **63**, 1262 (1959).
- ²³⁶ P.C. Lammers, J. Braunstein, *J. Phys. Chem.* **71**, 2626 (1967).
- ²³⁷ M. Peleg, *J. Phys. Chem.* **75**, 2060 (1971).
- ²³⁸ M. Peleg, *J. Phys. Chem.* **75**, 3711 (1971).
- ²³⁹ R.M. Nikolić, I.J. Gal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 162 (1972).
- ²⁴⁰ R.M. Nikolić, I.J. Gal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 985 (1972).
- ²⁴¹ H. Braunstein, J. Braunstein, A.S. Minano, R.E. Hagman, *Inorg. Chem.* **12**, 1407 (1973).
- ²⁴² I.J. Zsigrai, I.J. Gal, R.M. Nikolić, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 549 (1978).
- ²⁴³ I.J. Zsigrai, R.M. Nikolić, I.J. Gal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 879 (1976).
- ²⁴⁴ I.J. Zsigrai, J.N. Pilipović, I.J. Gal, *Bull. Soc. Chim.* **46**, 579 (1981).
- ²⁴⁵ R. Nikolić, O. Nešković, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1417 (1982).
- ²⁴⁶ K. Burger, „Solvation ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents“, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1983.
- ²⁴⁷ I. Dellien, *Thermochim. Acta* **55**, 181 (1982).
- ²⁴⁸ M. Vranes, Gadzuric S., Dozic S., Zsigrai I., *J. Chem. Eng. Data* **55**, 2000 (2010).
- ²⁴⁹ R. Podhorsky, „*Tehnička enciklopedija*“ Vol. 3, Jugoslovenski leksikografski zavod, Zagreb, 1969.
- ²⁵⁰ G. Rasulić, S. Jovanović, Lj. Milanović, *J. Thermal. Anal.* **30**, 65 (1985).
- ²⁵¹ F. Senti, D. Harker, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1940 (2008).
- ²⁵² D.M. Gruen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 74 (1957).
- ²⁵³ F.A. Cotton, G. Wilkinson, „*Advanced Inorganic Chemistry*“, Vol. 3, John Wiley and Sons, New York 1988.
- ²⁵⁴ D. H. Kerridge, S. A. Tariq, *Aust. J. Chem.* **46**, 917 (1993).
- ²⁵⁵ D. K. Straub, R. S. Drago, J. T. Donoghue, *Inorg. Chem.* **1**, 848 (1962).
- ²⁵⁶ S. Ishiguro, K. Ozutsumi, H. Ohtaki, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84(7)**, 2409 (1988).
- ²⁵⁷ F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4690 (1961).
- ²⁵⁸ B.R. Sundheim, M. Kukk, *Discuss. Faraday Soc.* **32**, 49 (1961).
- ²⁵⁹ J.R. Dickinson, K.E. Johnson, *J. Mol. Spectroscopy* **36**, 1 (1970).
- ²⁶⁰ M. Vraneš, S.B. Gadžurić and I.J. Zsigrai, *J. Mol. Liq.* **145**, 14 (2009).
- ²⁶¹ C.A Angell, D. M. Gruen, *J. Phys. Chem.* **70**, 1601 (1966).
- ²⁶² M. Matsumiya, S. Matsumoto, *Z. Naturforsch.* **59a**, 711 (2004).
- ²⁶³ J.L. Beltran, R. Codony, M.D. Prat, *Anal. Chim. Acta* **276**, 441 (1993).
- ²⁶⁴ G.A. Sacchetto, G.G. Bombi, C. Maccà, *J. Electroanal. Chem.* **50**, 300 (1974).
- ²⁶⁵ S. Ahrland, N.O. Björk, *Coord. Chem. Rev.* **16**, 115 (1976).
- ²⁶⁶ S. Ahrland, N.-O. Björk, R. Portanova, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **30**, 270 (1976).
- ²⁶⁷ K. R. Mangell, W. L. Reynolds, *Inorg. Chim. Acta* **6**, 571 (1972).
- ²⁶⁸ S. Buffagni, T.M. Dunn, *J. Chem. Soc.* 5105 (1961).

²⁶⁹ J.A. Duffi, M.D. Ingram, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 544 (1968).

²⁷⁰ G. Pedro Smith, u „*Molten Salt Chemistry*”, (M. Blander, ed.), Interscience, New York, 1964.

VIII. PRILOG

VIII.1. GUSTINE SMEŠA

VIII.1.1. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

Tabela 6.1. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
45,7	1,1598
55,6	1,1531
65,9	1,1472

Tabela 6.2. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,11\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 0,61\text{H}_2\text{O}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,3	1,1833
45,7	1,1752
55,6	1,1669
65,9	1,1588

Tabela 6.3. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,11\text{H}_2\text{O}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,3	1,1870
45,7	1,1802
55,6	1,1732
65,9	1,1655

Tabela 6.4. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
38,4	1,2121	67,4	1,1994
42,0	1,2087	68,4	1,1942
53,4	1,2022	75,2	1,1943
54,1	1,2075		

Tabela 6.5. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2,11\text{H}_2\text{O}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,3	1,2481
45,7	1,2412
55,6	1,2344
65,9	1,2265

Tabela 6.6. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
40,2	1,2833	65,0	1,2670
45,3	1,2797	66,3	1,2665
54,9	1,2732	75,2	1,2605
55,4	1,2733		

VIII.1.2. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Br}$

Tabela 6.7. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{CH}_3\text{CONH}_2 - \text{NH}_4\text{Br}$

m_s / molkg^{-1}	d / gcm^{-3}			
	45,0 $^\circ\text{C}$	50,0 $^\circ\text{C}$	55,0 $^\circ\text{C}$	60,0 $^\circ\text{C}$
0,3733	1,1778	1,1739	1,1694	1,1659
0,6773	1,1900	1,1860	1,1818	1,1786
0,8359	1,1953	1,1915	1,1872	1,1843

Tabela 6.8. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Br}$

m_s / molkg^{-1}	d / gcm^{-3}			
	38,4 $^\circ\text{C}$	54,1 $^\circ\text{C}$	67,4 $^\circ\text{C}$	75,2 $^\circ\text{C}$
0,2413	1,2304	1,2215	1,2125	1,2070
0,4735	1,2441	1,2326	1,2236	1,2187
0,7168	1,2566	1,2461	1,2373	1,2319

Tabela 6.9. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,61\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	45,3 °C	54,9 °C	65,0 °C	75,2 °C
0,2543	1,2938	1,2872	1,2805	1,2729
0,5184	1,3067	1,3015	1,2948	1,2862
0,8064	1,3225	1,3152	1,3085	1,3014

VIII.1.3. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$

Tabela 6.10. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
35,2	1,3750	40,8	1,3315	40,2	1,3370
45,3	1,3712	50,0	1,3276	50,3	1,3289
55,4	1,3667	60,1	1,3234	60,1	1,3223
65,1	1,3627	70,2	1,3189	70,0	1,3159
75,1	1,3583				

Tabela 6.11. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1,5\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
35,2	1,2388
45,3	1,2335
55,4	1,2287
65,1	1,2240
75,1	1,2189

Tabela 6.12. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$	$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
35,3	1,2394	35,0	1,2385	34,6	1,2406
45,7	1,2387	47,2	1,2378	47,1	1,2400
55,6	1,2379	57,3	1,2372	55,0	1,2394
65,9	1,2372	68,0	1,2367	66,3	1,2386

Tabela 6.13. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2,5\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	$d / \text{g cm}^{-3}$
35,2	1,1961
45,3	1,1895
55,4	1,1780
65,1	1,1719
75,1	1,1670

Tabela 6.14. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,3	1,1880	34,2	1,1876	33,4	1,1889
45,7	1,1819	45,1	1,1826	46,3	1,1801
55,6	1,1767	55,0	1,1778	54,8	1,1743
65,9	1,1712	66,2	1,1723	68,5	1,1638

Tabela 6.15. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3,5\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,2	1,1698
45,3	1,1605
55,4	1,1532
65,1	1,1419
75,1	1,1360

Tabela 6.16. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
30,1	1,1683	30,1	1,1683	34,0	1,1650
45,2	1,1563	45,2	1,1563	45,3	1,1567
60,0	1,1448	60,0	1,1448	54,8	1,1496
70,0	1,1363	70,0	1,1363	68,4	1,1405

Tabela 6.17. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4,5\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,2	1,1552
45,3	1,1418
55,4	1,1328
65,1	1,1284
75,1	1,1238

Tabela 6.18. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,6	1,1579	35,6	1,1579	33,0	1,1617
44,0	1,1513	44,0	1,1513	45,2	1,1512
55,5	1,1408	55,5	1,1408	55,2	1,1439
67,5	1,1321	67,5	1,1321	67,2	1,1343

Tabela 6.19. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}	$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,2	1,1343	34,8	1,1317	35,4	1,1304
45,3	1,1202	48,3	1,1181	46,3	1,1223
55,4	1,1077	57,8	1,1085	57,9	1,1080
65,1	1,0985	69,6	1,0970	67,5	1,0981
75,1	1,0956				

Tabela 6.20. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,2	1,1009
45,3	1,1056
55,4	1,0932
65,1	1,0871
75,1	1,0804

Tabela 6.21. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 20\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,2	1,1076
45,3	1,0987
55,4	1,0878
65,1	1,0842
75,1	1,0719

Tabela 6.22. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 40\text{DMSO}$

$t / ^\circ\text{C}$	d / gcm^{-3}
35,2	1,1061
45,3	1,0986
55,4	1,0909
65,1	1,0828
75,1	1,0752

VIII.1.4. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

Tabela 6.23. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

m_s / molkg^{-1}	d / gcm^{-3}			
	$40,8 ^\circ\text{C}$	$50,0 ^\circ\text{C}$	$60,1 ^\circ\text{C}$	$70,2 ^\circ\text{C}$
0,1005	1,3352	1,3309	1,3270	1,3235
0,2477	1,3408	1,3381	1,3334	1,3295
0,3921	1,3468	1,3430	1,3397	1,3360

Tabela 6.24. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	35,0 °C	47,2 °C	57,3 °C	68,0 °C
0,1017	1,2450	1,2429	1,2420	1,2418
0,2591	1,2541	1,2521	1,2507	1,2476
0,5163	1,2700	1,2657	1,2636	1,2590

Tabela 6.25. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	34,2 °C	45,1 °C	55,0 °C	66,2 °C
0,1688	1,1897	1,1848	1,1802	1,1750
0,3301	1,1915	1,1869	1,1826	1,1776
0,5008	1,1938	1,1892	1,1851	1,1805

Tabela 6.26. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	30,1 °C	45,2 °C	60,0 °C	70,0 °C
0,2057	1,1742	1,1600	1,1461	1,1367
0,3986	1,1791	1,1630	1,1481	1,1375
0,6053	1,1863	1,1681	1,1499	1,1384

Tabela 6.27. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	35,6 °C	44,0 °C	55,5 °C	67,5 °C
0,3361	1,1622	1,1548	1,1454	1,1356
0,6547	1,1679	1,1612	1,1516	1,1413
0,9523	1,1731	1,1659	1,1553	1,1455

Tabela 6.28. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Cl}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	34,8 °C	48,3 °C	57,8 °C	69,6 °C
0,2745	1,1365	1,1227	1,1130	1,1015
0,5436	1,1415	1,1277	1,1170	1,1050
0,7634	1,1458	1,1311	1,1209	1,1083

VIII.1.5. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$ Tabela 6.29. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	40,2 °C	50,3 °C	60,1 °C	70,0 °C
0,2439	1,3457	1,3384	1,3307	1,3238
0,4690	1,3566	1,3489	1,3409	1,3336
0,7009	1,3687	1,3577	1,3502	1,3423

Tabela 6.30. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	34,6 °C	47,1 °C	55,0 °C	66,3 °C
0,3863	1,2593	1,2585	1,2579	1,2565
0,7325	1,2769	1,2753	1,2749	1,2746
1,0290	1,2927	1,2920	1,2910	1,2897

Tabela 6.31. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 3\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	33,4 °C	46,3 °C	54,8 °C	68,5 °C
0,2918	1,2048	1,1979	1,1901	1,1824
0,5821	1,2251	1,2163	1,2131	1,2037
0,9006	1,2472	1,2402	1,2363	1,2282

Tabela 6.32. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	34,0 °C	45,3 °C	54,8 °C	68,4 °C
0,3124	1,1853	1,1791	1,1735	1,1602
0,5970	1,2049	1,1969	1,1914	1,1817
0,9134	1,2247	1,2175	1,2124	1,2046

Tabela 6.33. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	33,0 °C	45,2 °C	55,2 °C	67,2 °C
0,3265	1,1798	1,1695	1,1620	1,1526
0,6618	1,1975	1,1885	1,1811	1,1720
0,9879	1,2157	1,2061	1,1989	1,1901

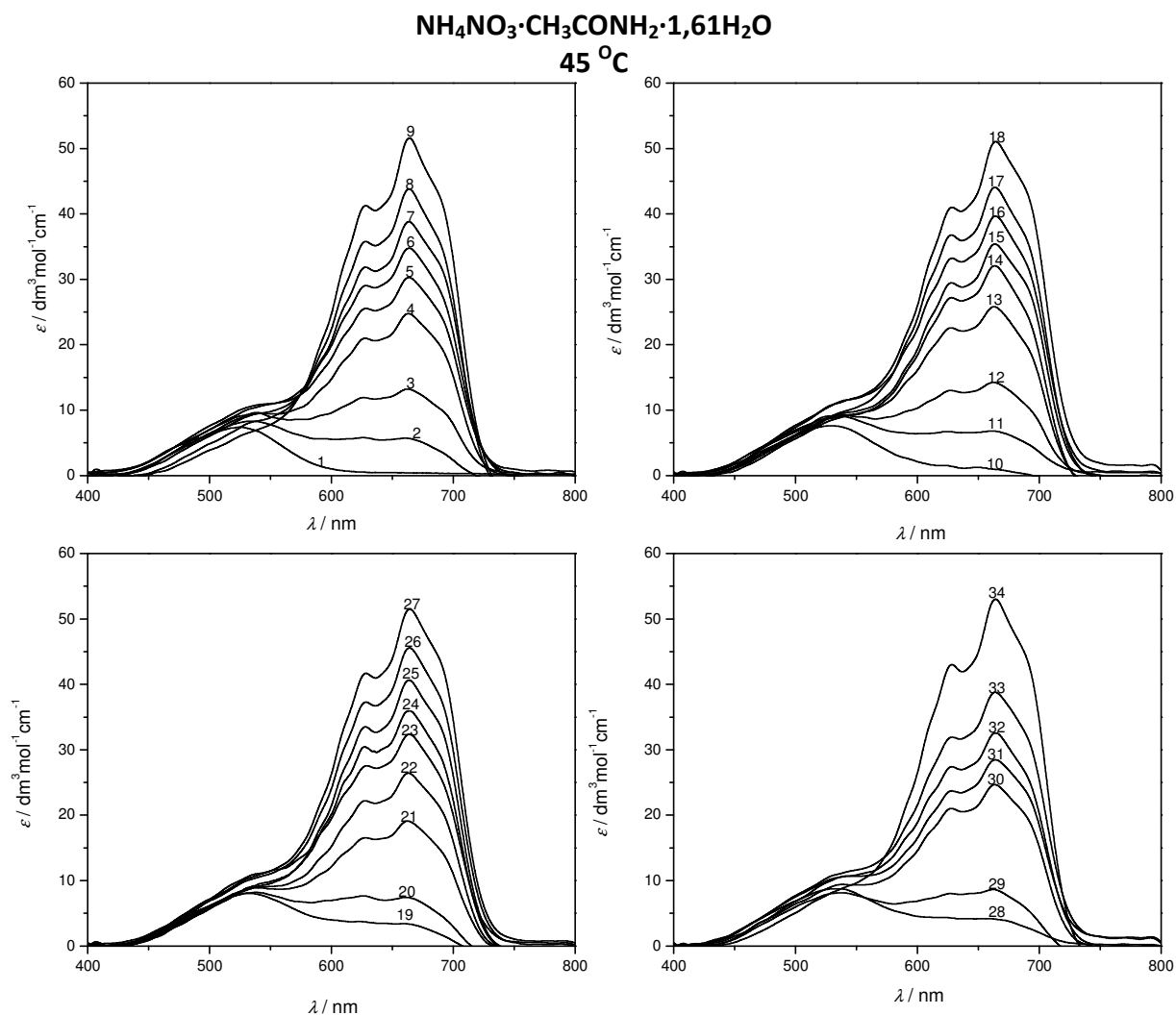
Tabela 6.34. Gustina sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 6\text{DMSO} - \text{NH}_4\text{Br}$

$m_s / \text{mol kg}^{-1}$	$d / \text{g cm}^{-3}$			
	35,4 °C	46,3 °C	57,9 °C	67,5 °C
0,2561	1,1445	1,1362	1,1219	1,1115
0,5049	1,1576	1,1494	1,1343	1,1244
0,7638	1,1720	1,1629	1,1483	1,1377

VIII.2. APSORPCIONI SPEKTRI

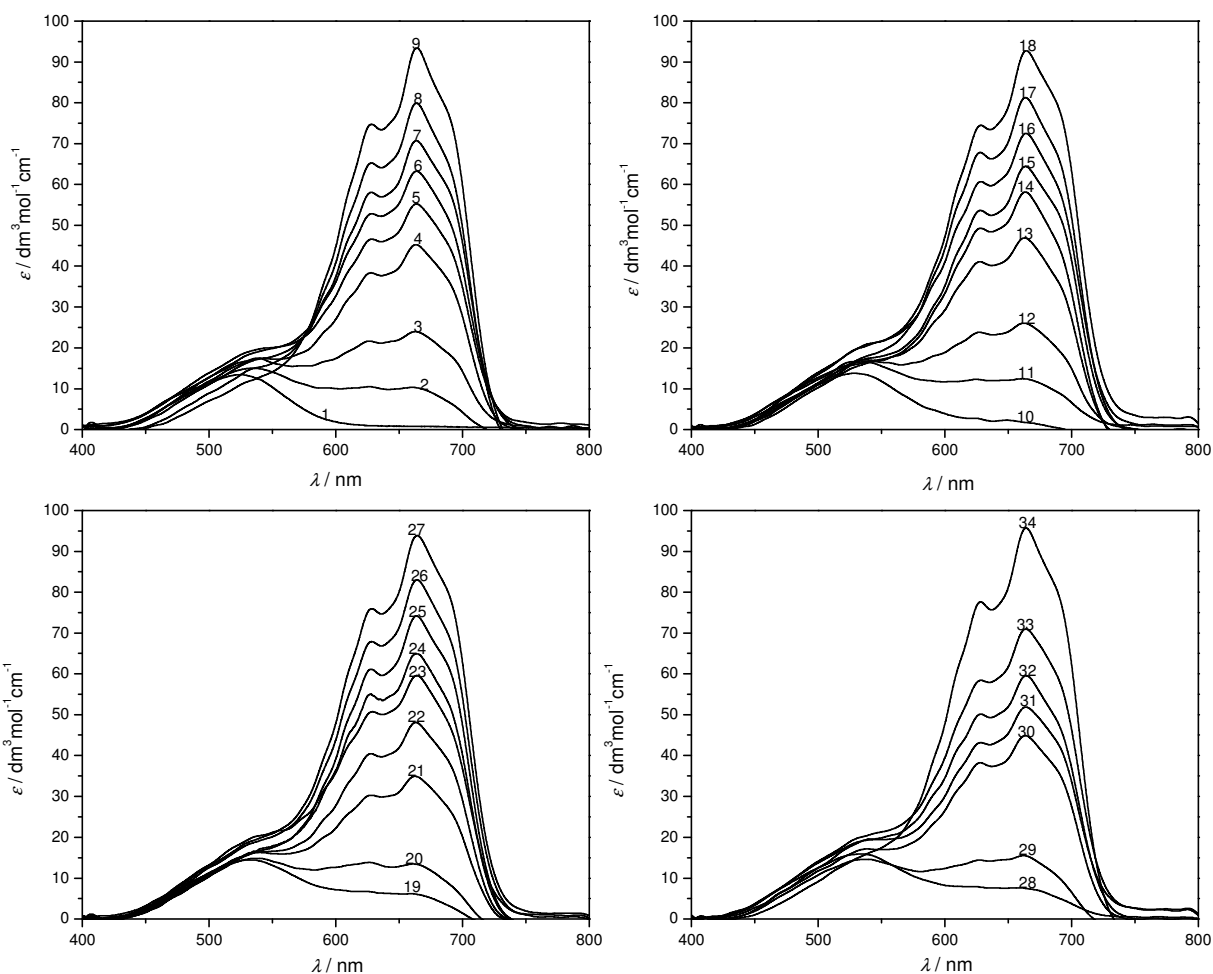
VIII.2.1. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

VIII.2.1.1. APSORPCIONI SPEKTRI HLORIDNIH KOMPLEKSA



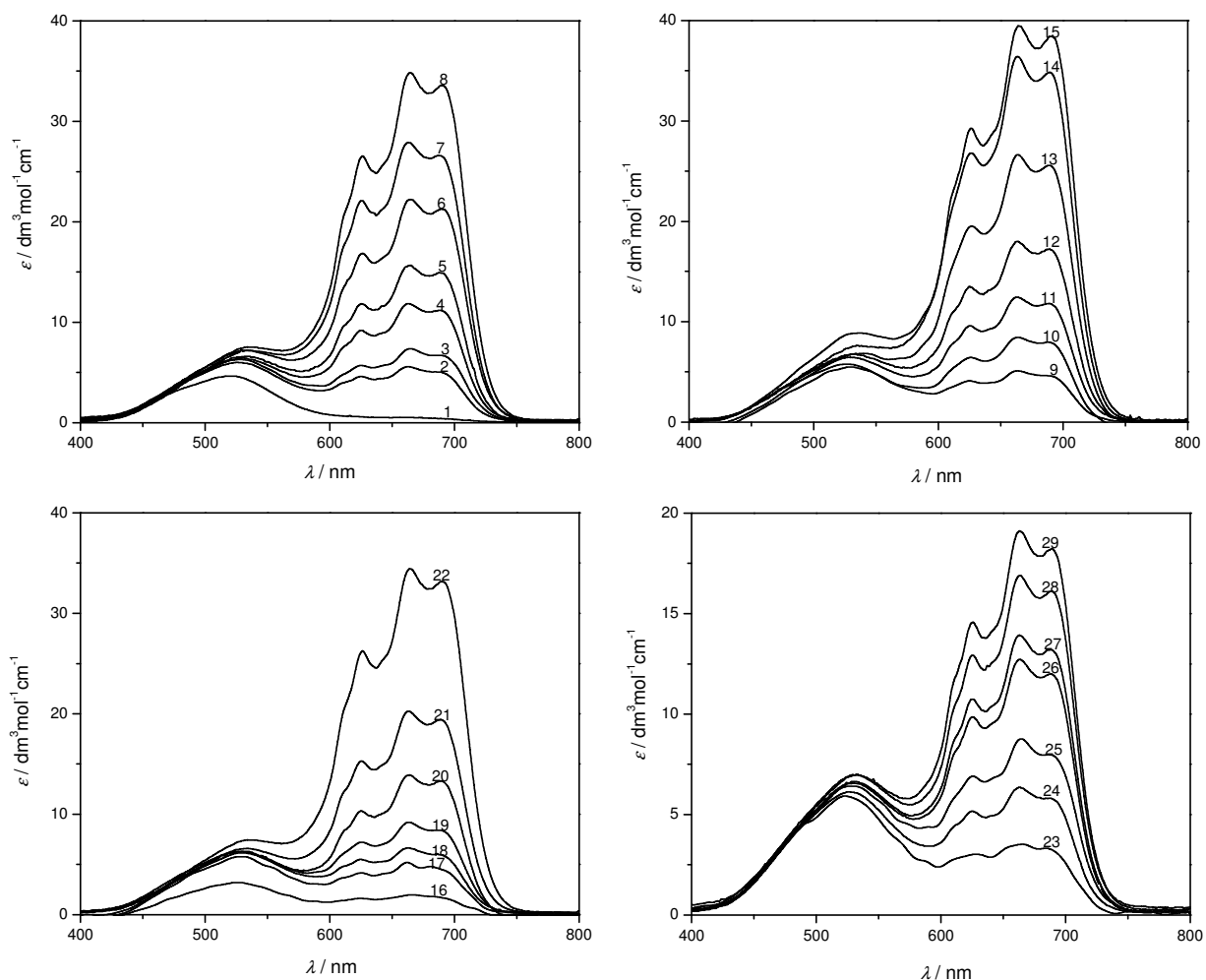
br	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{moldm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{moldm}^{-3}$	br	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{moldm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{moldm}^{-3}$	br	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{moldm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{moldm}^{-3}$
1	0,05489	0,0000	13	0,00645	1,1858	25	0,01087	1,4954
2	0,01182	0,6729	14	0,00761	1,2113	26	0,00834	1,3633
3	0,00542	1,0192	15	0,01193	1,4527	27	0,00858	1,4926
4	0,00797	1,2771	16	0,00641	1,2246	28	0,01208	0,5907
5	0,00965	1,1994	17	0,01162	1,4503	29	0,00802	0,8411
6	0,00904	1,2164	18	0,00672	1,4600	30	0,00675	1,2941
7	0,00962	1,4776	19	0,01406	0,5905	31	0,00896	1,2031
8	0,00776	1,4058	20	0,00893	0,7400	32	0,00595	1,1731
9	0,00618	1,5518	21	0,00672	1,1559	33	0,00758	1,2628
10	0,01042	0,4369	22	0,00709	1,2897	34	0,01243	1,7191
11	0,01154	0,6863	23	0,00505	1,1610			
12	0,00485	1,0100	24	0,01389	1,2609			

NH₄NO₃·CH₃CONH₂·1,61H₂O
60 °C



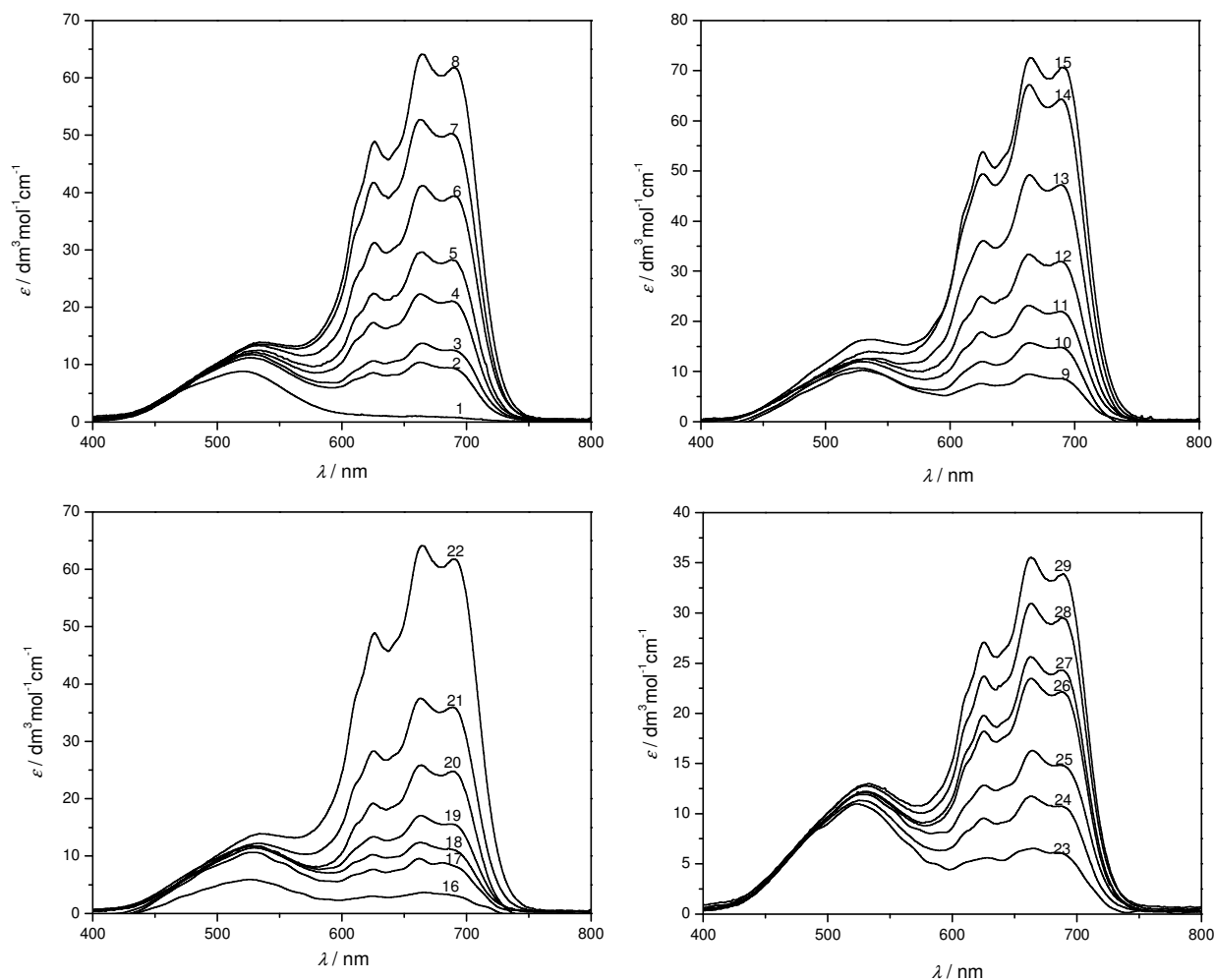
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,05450	0,0000	18	0,00667	1,4494
2	0,01173	0,6682	19	0,01395	0,5862
3	0,00538	1,0122	20	0,00887	0,7347
4	0,00791	1,2683	21	0,00668	1,1480
5	0,00958	1,1908	22	0,00704	1,2808
6	0,00898	1,2076	23	0,00501	1,1531
7	0,00956	1,4675	24	0,01379	1,2518
8	0,00771	1,3956	25	0,01079	1,4851
9	0,00614	1,5407	26	0,00828	1,3534
10	0,01034	0,4338	27	0,00852	1,4818
11	0,01145	0,6813	28	0,01200	0,5864
12	0,00482	1,0030	29	0,00796	0,8351
13	0,00640	1,1776	30	0,00670	1,2852
14	0,00756	1,2025	31	0,00890	1,1945
15	0,01158	1,4428	32	0,00592	1,1650
16	0,00637	1,2162	33	0,00752	1,2538
17	0,01153	1,4404	34	0,01234	1,7067

NH₄NO₃·2,61H₂O
45 °C



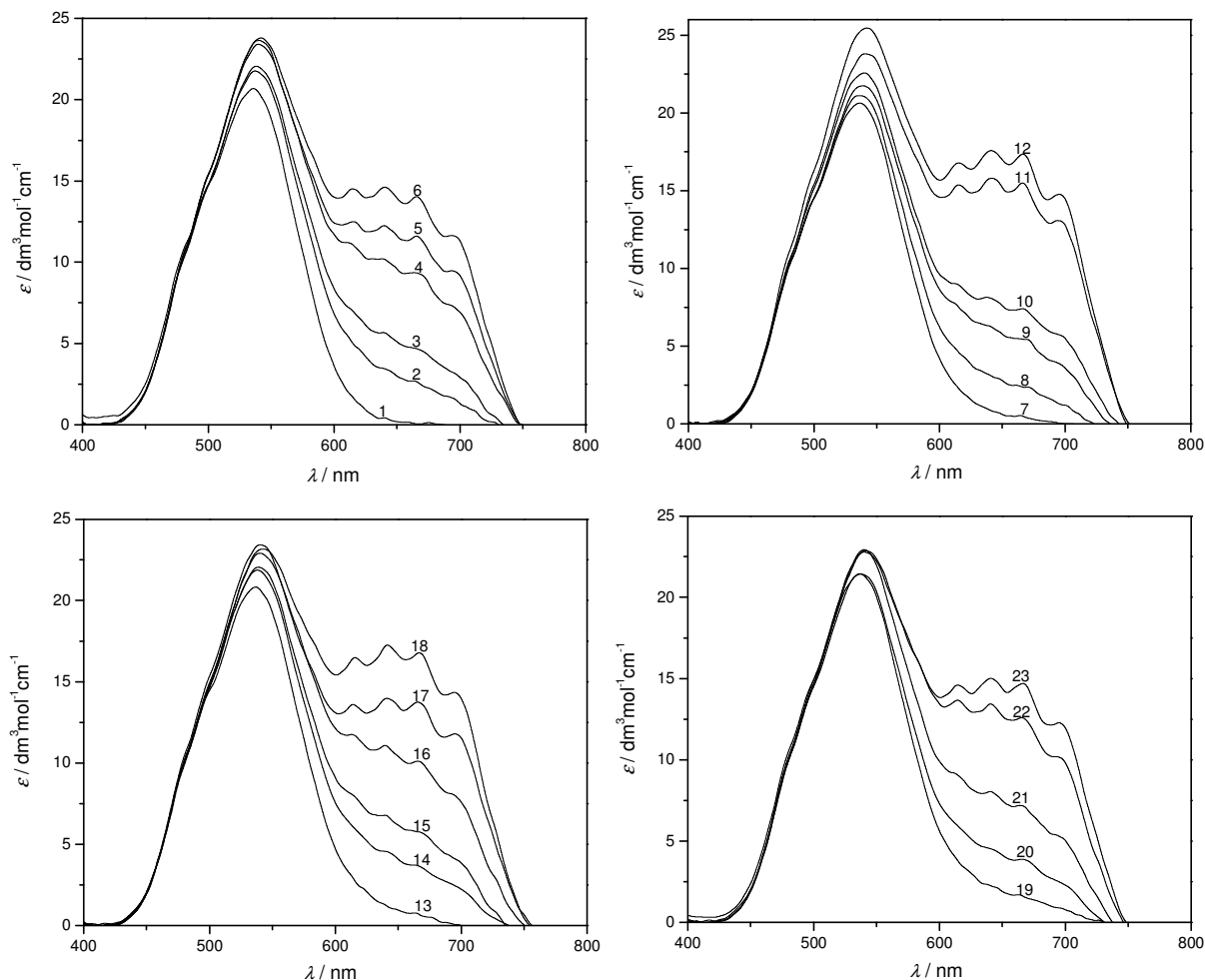
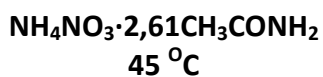
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,06111	0,9364	16	0,00871	2,2168
2	0,05842	1,8753	17	0,00511	1,6745
3	0,00870	2,1035	18	0,05880	1,8055
4	0,04155	2,4247	19	0,01389	2,0755
5	0,01562	2,6114	20	0,04128	2,5434
6	0,02470	2,7320	21	0,01640	2,7295
7	0,04201	2,8525	22	0,03059	3,1525
8	0,03059	3,1525	23	0,00534	1,6764
9	0,01092	1,9831	24	0,05814	1,9817
10	0,00864	2,2798	25	0,00875	1,9782
11	0,04252	2,5550	26	0,04197	2,4229
12	0,01583	2,6758	27	0,04139	2,5023
13	0,00859	2,2829	28	0,04108	2,6710
14	0,00869	2,8576	29	0,02887	2,6602
15	0,01591	3,1926			

NH₄NO₃·2,61H₂O
60 °C



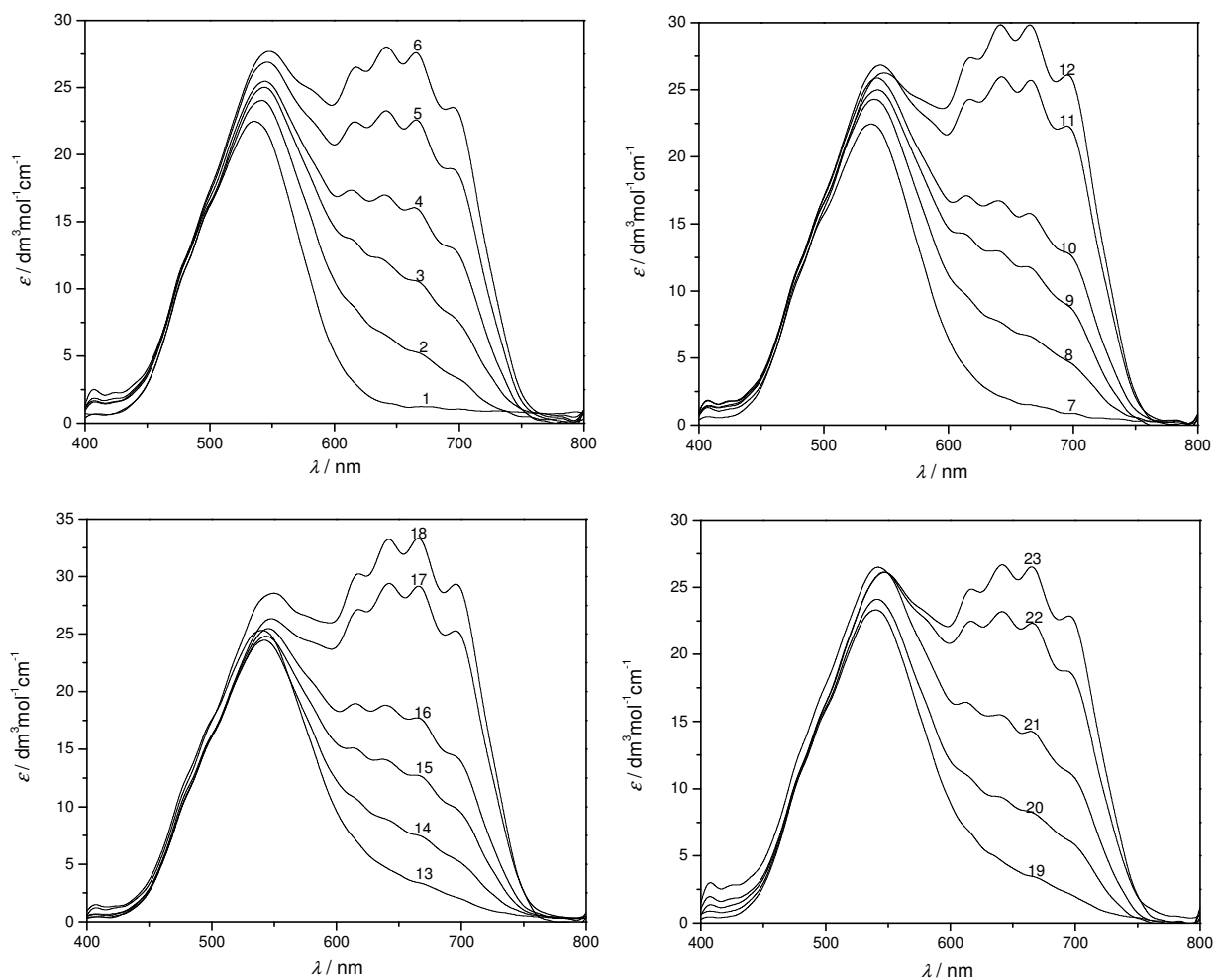
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,06063	0,9292	16	0,00864	2,1997
2	0,05797	1,8608	17	0,00507	1,6615
3	0,00863	2,0873	18	0,00583	1,7916
4	0,04123	2,4060	19	0,01378	2,0595
5	0,01549	2,5913	20	0,04096	2,5238
6	0,02451	2,7109	21	0,01627	2,7084
7	0,04168	2,8304	22	0,03036	3,1281
8	0,03036	3,1281	23	0,00530	1,6634
9	0,01083	1,9678	24	0,05769	1,9664
10	0,00858	2,2622	25	0,00868	1,9629
11	0,04219	2,5352	26	0,04165	2,4042
12	0,01571	2,6551	27	0,04108	2,4829
13	0,00853	2,2652	28	0,04076	2,6503
14	0,00862	2,8355	29	0,02865	2,6396
15	0,01579	3,1679			

VIII.2.1.2. APSORPCIONI SPEKTRI BROMIDNIH KOMPLEKSA



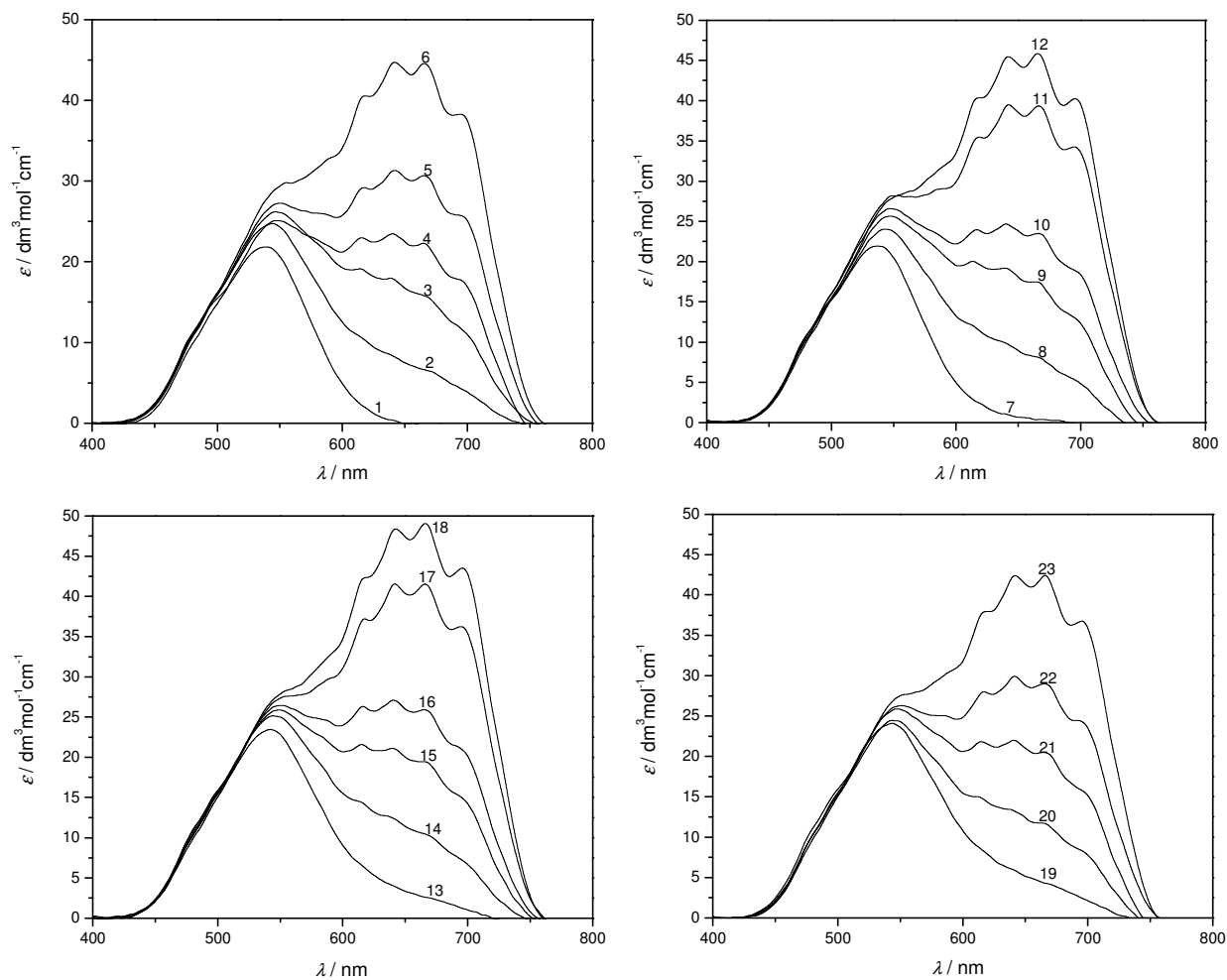
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01100	0,0220	13	0,01056	0,3237
2	0,01030	0,5132	14	0,01016	0,6159
3	0,01003	0,7077	15	0,00991	0,7929
4	0,00983	0,8492	16	0,00977	0,8907
5	0,00962	0,9998	17	0,00952	1,0701
6	0,00955	1,0479	18	0,00949	1,0939
7	0,01071	0,2136	19	0,01044	0,4088
8	0,01024	0,5572	20	0,01012	0,6432
9	0,01000	0,7305	21	0,00986	0,8298
10	0,00979	0,8792	22	0,00965	0,9800
11	0,00952	1,0739	23	0,00958	1,0280
12	0,00949	1,0918			

NH₄NO₃·2,61CH₃CONH₂
55 °C



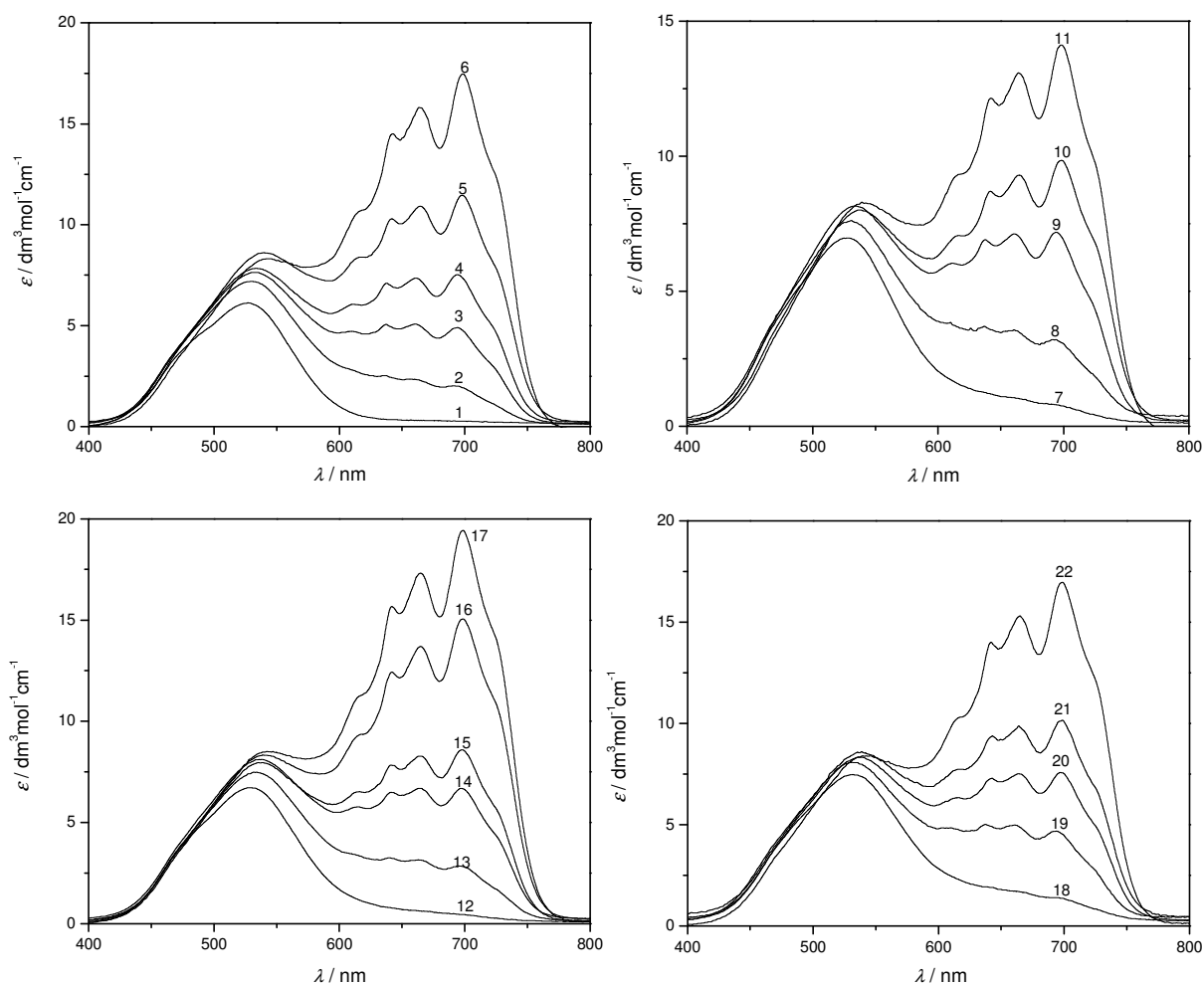
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01093	0,0219	13	0,01048	0,3214
2	0,01022	0,5058	14	0,01008	0,6114
3	0,00995	0,7025	15	0,00984	0,7870
4	0,00976	0,8428	16	0,00970	0,8839
5	0,00955	0,9921	17	0,00945	1,0618
6	0,00948	1,0398	18	0,00941	1,0854
7	0,01064	0,2121	19	0,01037	0,4059
8	0,01016	0,5531	20	0,01004	0,6384
9	0,00992	0,7251	21	0,00978	0,8236
10	0,00971	0,8725	22	0,00957	0,9725
11	0,00944	1,0656	23	0,00951	1,0201
12	0,00942	1,0833			

NH₄NO₃·2,61CH₃CONH₂
65 °C



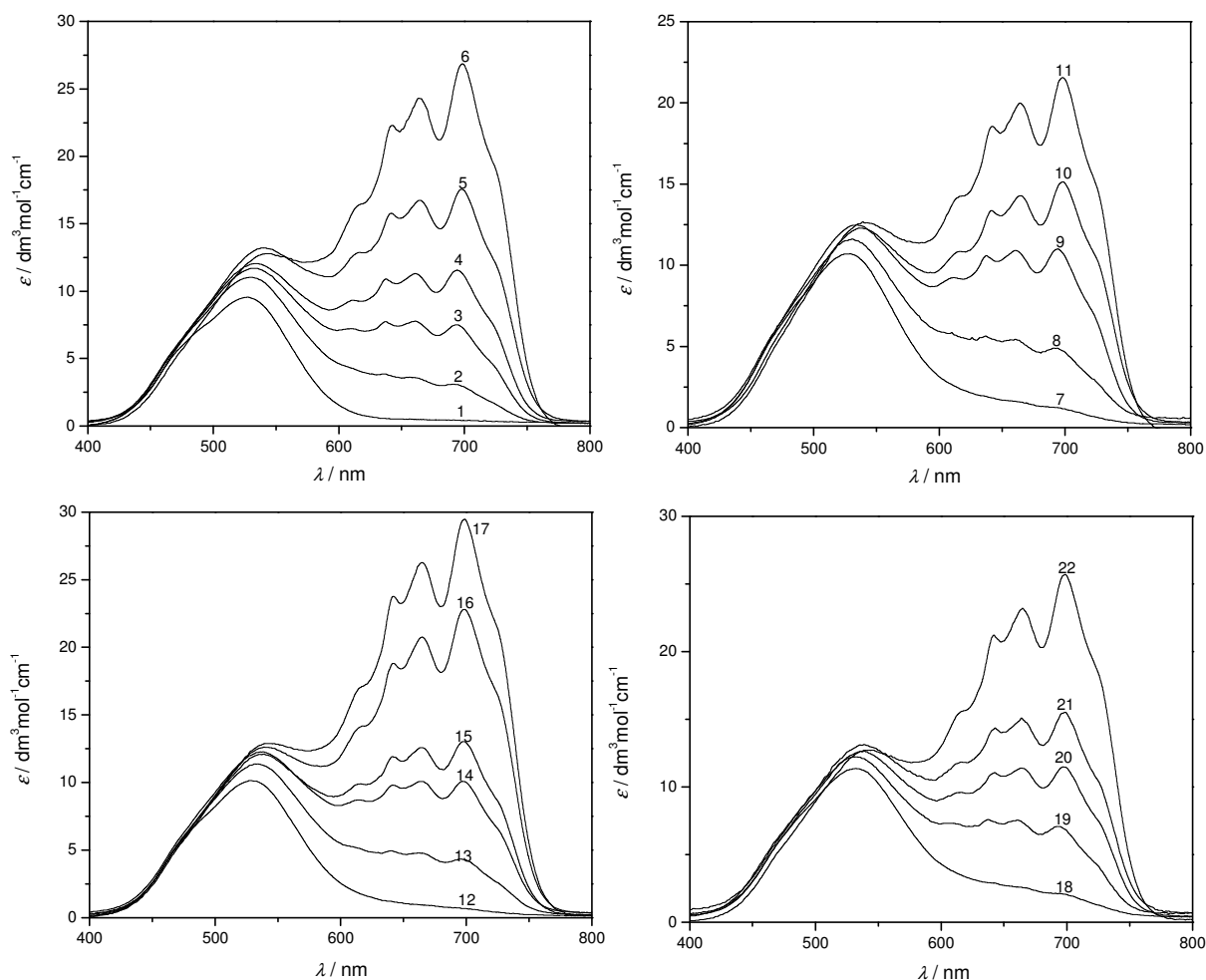
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01085	0,0217	13	0,01041	0,3191
2	0,01015	0,5058	14	0,01001	0,6069
3	0,00988	0,6972	15	0,00976	0,7810
4	0,00968	0,8364	16	0,00962	0,8772
5	0,00947	0,9844	17	0,00937	1,0535
6	0,00940	1,0317	18	0,00934	1,0769
7	0,01056	0,2106	19	0,01029	0,4231
8	0,01009	0,5491	20	0,00997	0,6337
9	0,00985	0,7197	21	0,00971	0,8173
10	0,00964	0,8659	22	0,00950	0,9650
11	0,00937	1,0572	23	0,00943	1,0121
12	0,00934	1,0748			

NH₄NO₃·CH₃CONH₂·1,61H₂O
55 °C



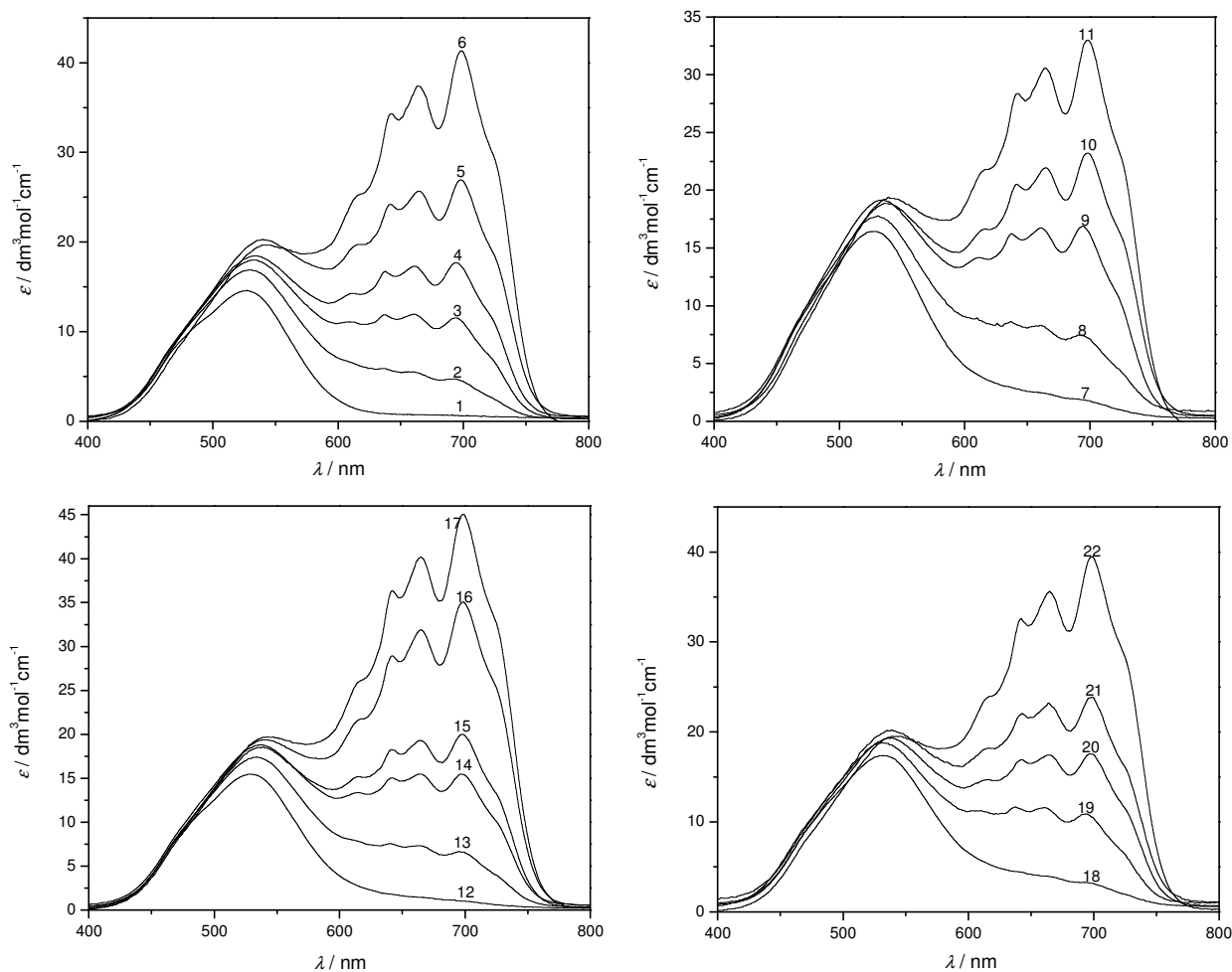
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,06167	0,0000	12	0,05989	0,6348
2	0,05822	1,1714	13	0,05797	1,3036
3	0,05711	1,5523	14	0,05679	1,7030
4	0,05633	1,8170	15	0,02831	1,9088
5	0,04814	1,9267	16	0,04553	2,2900
6	0,02378	2,3667	17	0,02261	2,4396
7	0,05933	0,7851	18	0,05903	0,9390
8	0,02548	1,3693	19	0,02501	1,5089
9	0,05672	1,6835	20	0,03063	1,7770
10	0,05594	1,9881	21	0,01662	1,9703
11	0,02934	2,1955	22	0,02724	2,3366

NH₄NO₃·CH₃CONH₂·1,61H₂O
65 °C



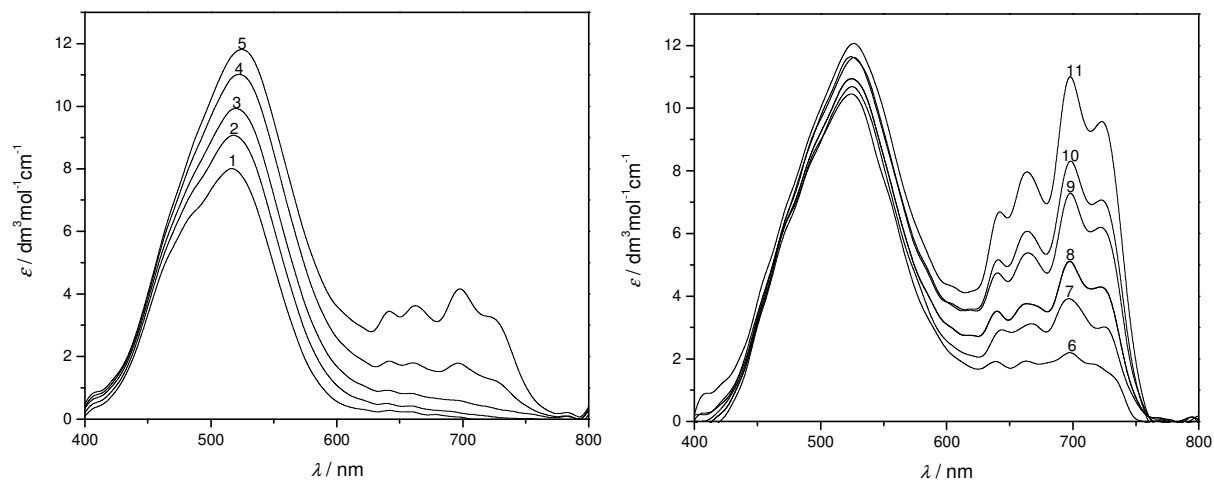
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,06137	0,0000	12	0,05959	0,6348
2	0,05793	1,1714	13	0,05767	1,3036
3	0,05682	1,5523	14	0,05651	1,7030
4	0,05604	1,8170	15	0,02817	1,9088
5	0,04790	1,9267	16	0,04530	2,2900
6	0,02366	2,3667	17	0,02249	2,4396
7	0,05904	0,7851	18	0,05874	0,9344
8	0,02536	1,3693	19	0,02489	1,5089
9	0,05644	1,6835	20	0,03048	1,7770
10	0,05566	1,9881	21	0,01653	1,9703
11	0,02919	2,1955	22	0,02711	2,3366

$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 1,61\text{H}_2\text{O}$
75 °C



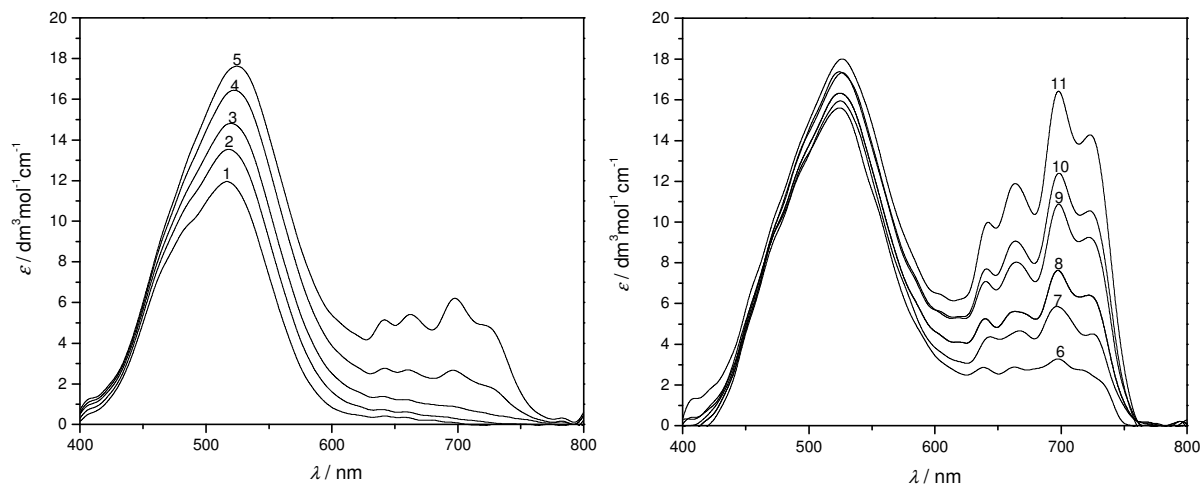
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,06107	0,0000	12	0,05930	0,6285
2	0,05764	1,1597	13	0,05738	1,2905
3	0,05653	1,5367	14	0,05622	1,6858
4	0,05576	1,7986	15	0,02802	1,8894
5	0,04765	1,9071	16	0,04507	2,2667
6	0,02353	2,3426	17	0,02237	2,4147
7	0,05874	0,7773	18	0,05845	0,9251
8	0,02523	1,3556	19	0,02476	1,4937
9	0,05615	1,6665	20	0,03032	1,7590
10	0,05537	1,9679	21	0,01645	1,9503
11	0,02904	2,1731	22	0,02697	2,3127

NH₄NO₃·2,61H₂O
65 °C



spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,03689	0,0000	7	0,00674	2,9708
2	0,03494	0,6998	8	0,00650	3,1381
3	0,03378	1,3556	9	0,00644	3,2819
4	0,03277	1,9667	10	0,00635	3,5200
5	0,03149	2,5742	11	0,00645	3,6865
6	0,00683	2,7325			

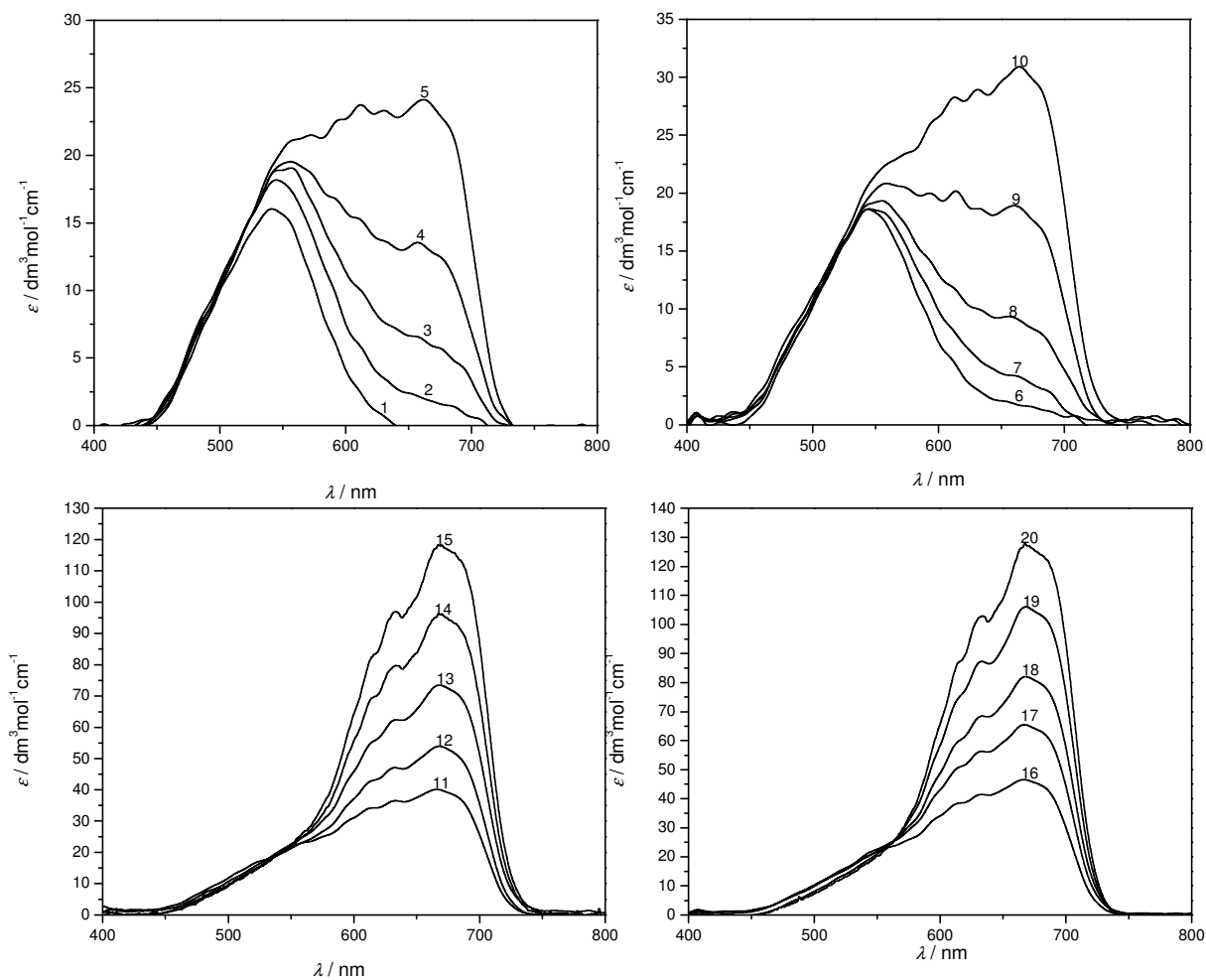
NH₄NO₃·2,61H₂O
75 °C



spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,03670	0,0000	7	0,00671	2,9558
2	0,03476	0,6963	8	0,00647	3,1222
3	0,03361	1,3487	9	0,00441	3,2653
4	0,03206	1,9568	10	0,00632	3,5022
5	0,03133	2,5612	11	0,00642	3,6679
6	0,00679	2,7187			

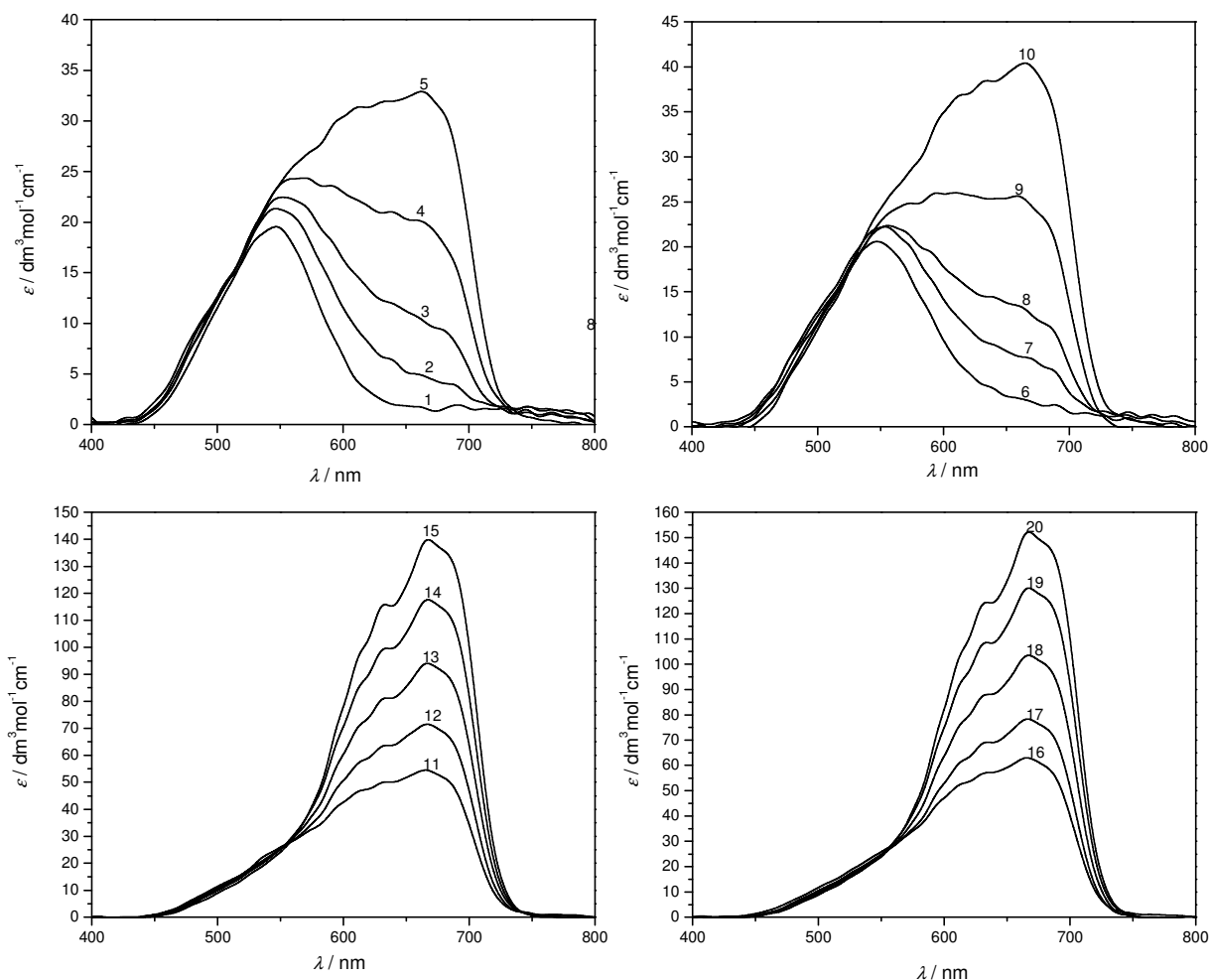
VIII.2.2. SISTEM $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$

VIII.2.2.1. APSORPCIONI SPEKTRI HLORIDNIH KOMPLEKSA

 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$
45 °C

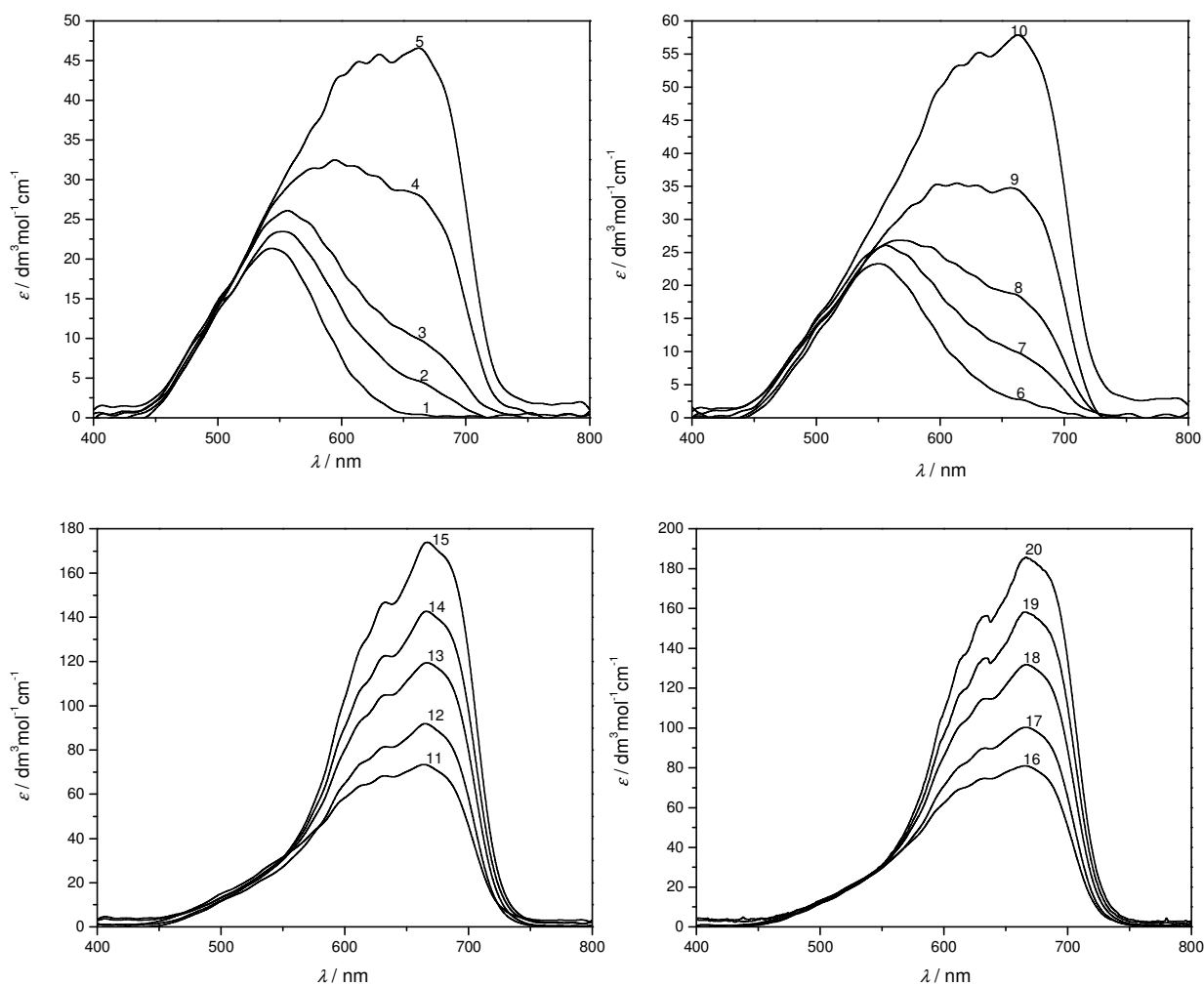
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005071	0,0101	11	0,005035	0,2956
2	0,005070	0,0869	12	0,005037	0,3375
3	0,005064	0,1375	13	0,005030	0,3870
4	0,005057	0,1869	14	0,005023	0,4369
5	0,005050	0,2400	15	0,005017	0,4865
6	0,005075	0,0608	16	0,005040	0,3132
7	0,005067	0,1162	17	0,005034	0,3628
8	0,005061	0,1615	18	0,005027	0,4115
9	0,005054	0,2128	19	0,005020	0,4645
10	0,005047	0,2621	20	0,005014	0,5113

NH₄NO₃·DMSO
55 °C



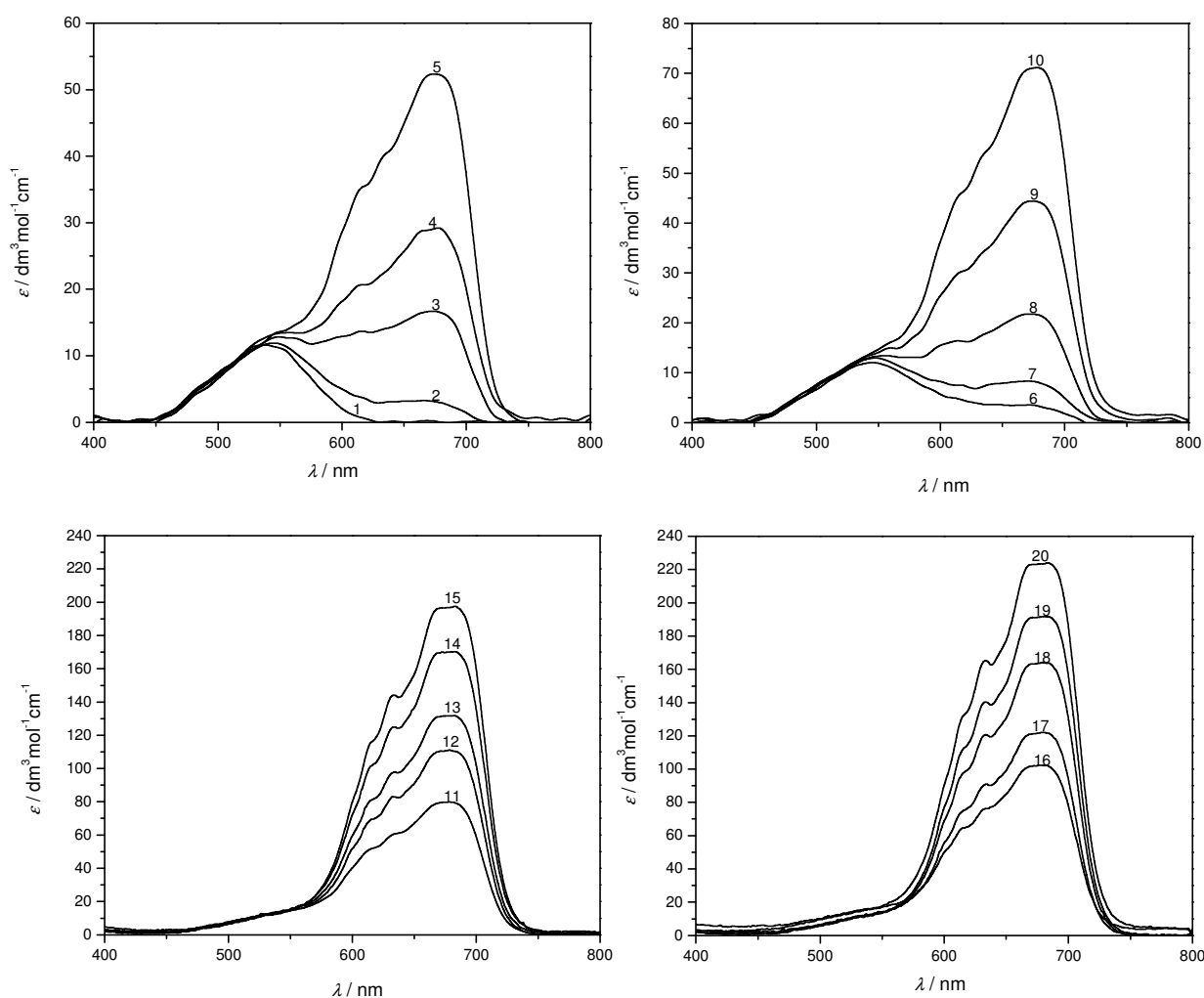
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005087	0,0102	11	0,005048	0,2964
2	0,005086	0,0872	12	0,005049	0,3382
3	0,005078	0,1379	13	0,005041	0,3878
4	0,005071	0,1874	14	0,005033	0,4377
5	0,005063	0,2406	15	0,005026	0,4874
6	0,005090	0,0610	16	0,005052	0,3139
7	0,005082	0,1165	17	0,005044	0,3636
8	0,005075	0,1619	18	0,005037	0,4124
9	0,005067	0,2134	19	0,005029	0,4653
10	0,005060	0,2627	20	0,005022	0,5122

NH₄NO₃·DMSO
65 °C



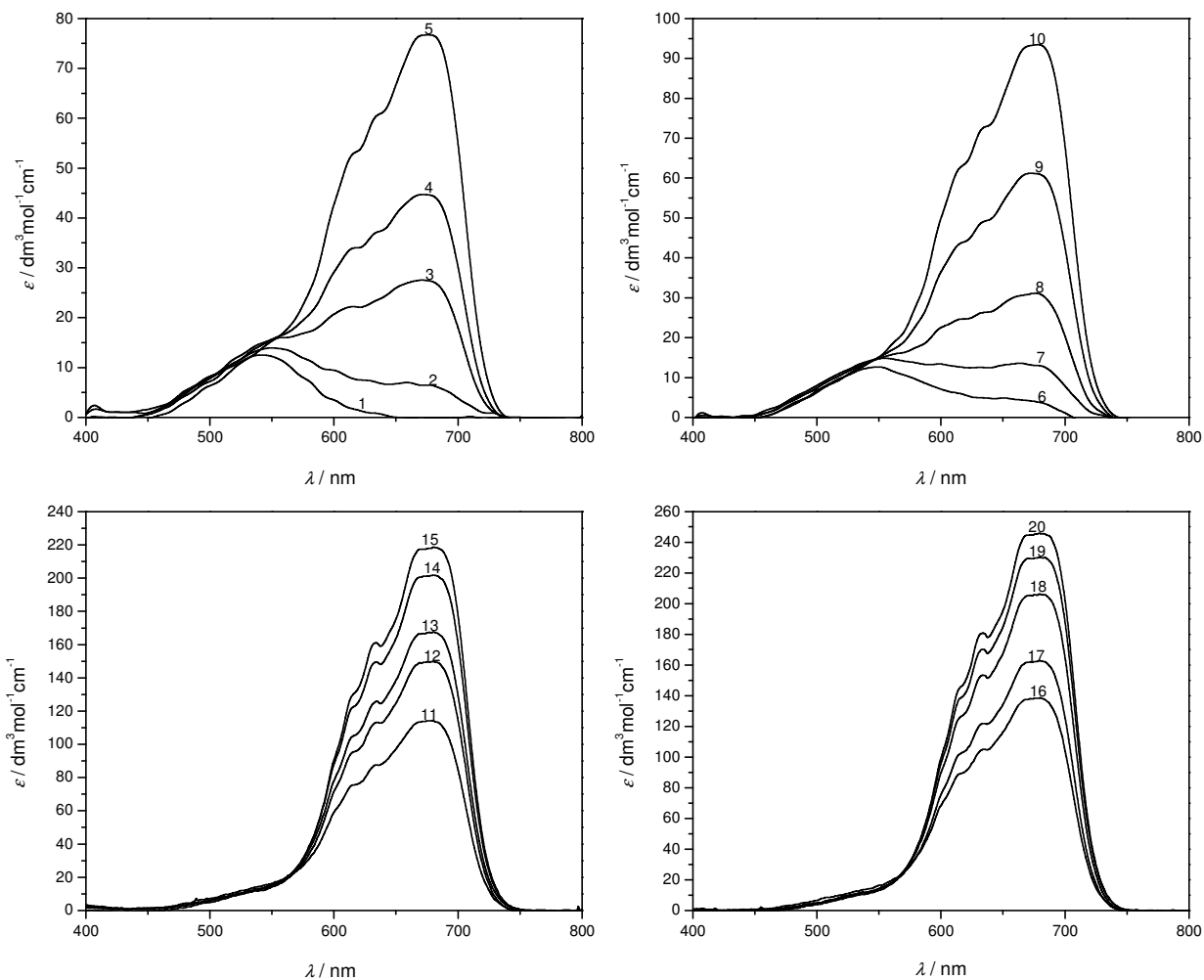
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005103	0,0102	11	0,005062	0,2971
2	0,005101	0,0874	12	0,005059	0,3390
3	0,005093	0,1383	13	0,005051	0,3886
4	0,005084	0,1879	14	0,005043	0,4386
5	0,005076	0,2412	15	0,005035	0,4882
6	0,005106	0,0612	16	0,005064	0,3146
7	0,005096	0,1169	17	0,005055	0,3644
8	0,005088	0,1624	18	0,005047	0,4132
9	0,005080	0,2139	19	0,005038	0,4662
10	0,005072	0,2634	20	0,005031	0,5131

NH₄NO₃·2DMSO
35 °C



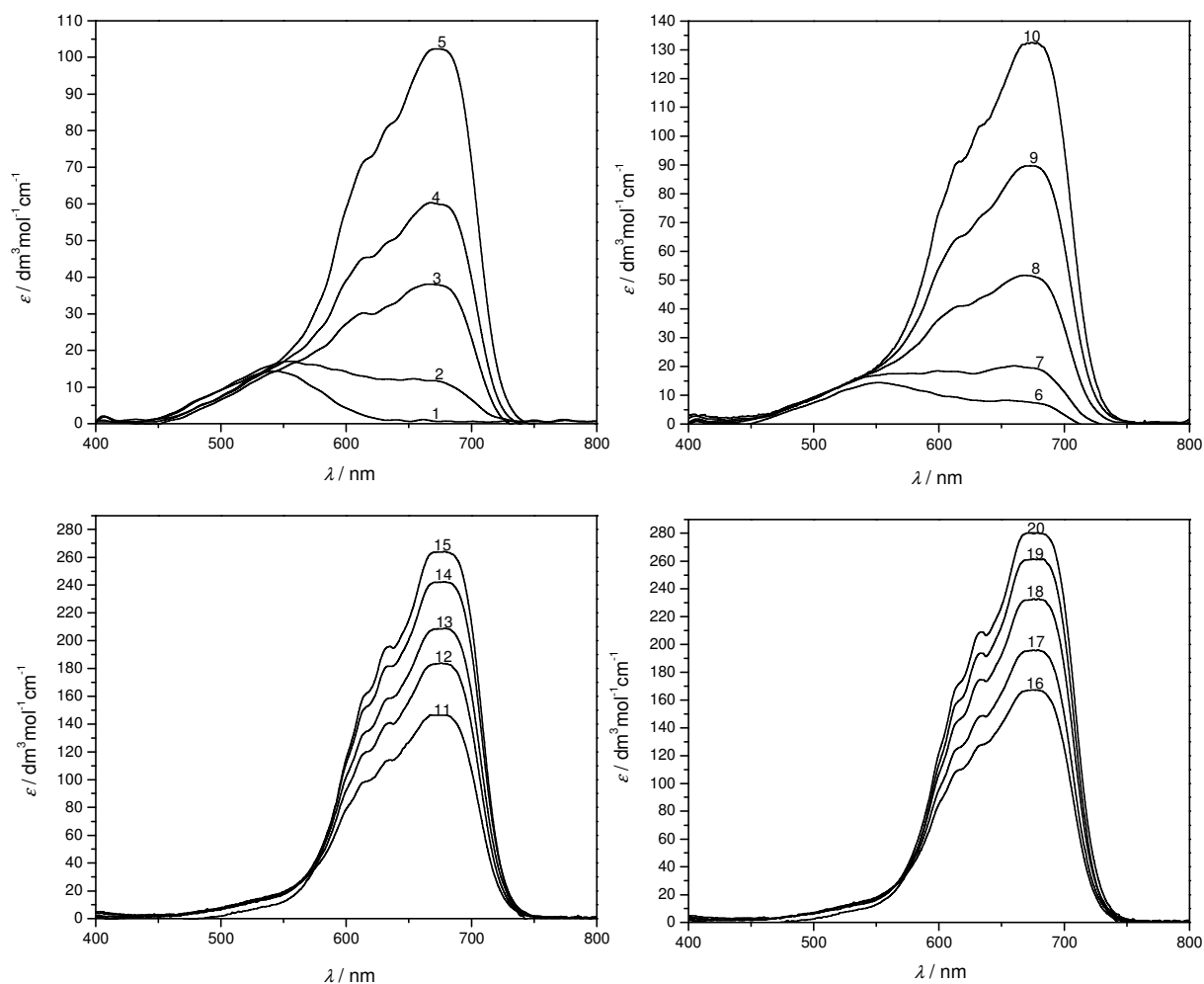
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005667	0,0113	11	0,005640	0,3538
2	0,005658	0,1026	12	0,005634	0,4200
3	0,005654	0,1844	13	0,005632	0,4460
4	0,005650	0,2291	14	0,005625	0,5246
5	0,005644	0,2954	15	0,005621	0,5810
6	0,005660	0,1047	16	0,005637	0,3900
7	0,005657	0,1341	17	0,005632	0,4468
8	0,005652	0,1989	18	0,005623	0,5356
9	0,005646	0,2620	19	0,005620	0,5937
10	0,005641	0,3241	20	0,005614	0,6329

NH₄NO₃·2DMSO
45 °C



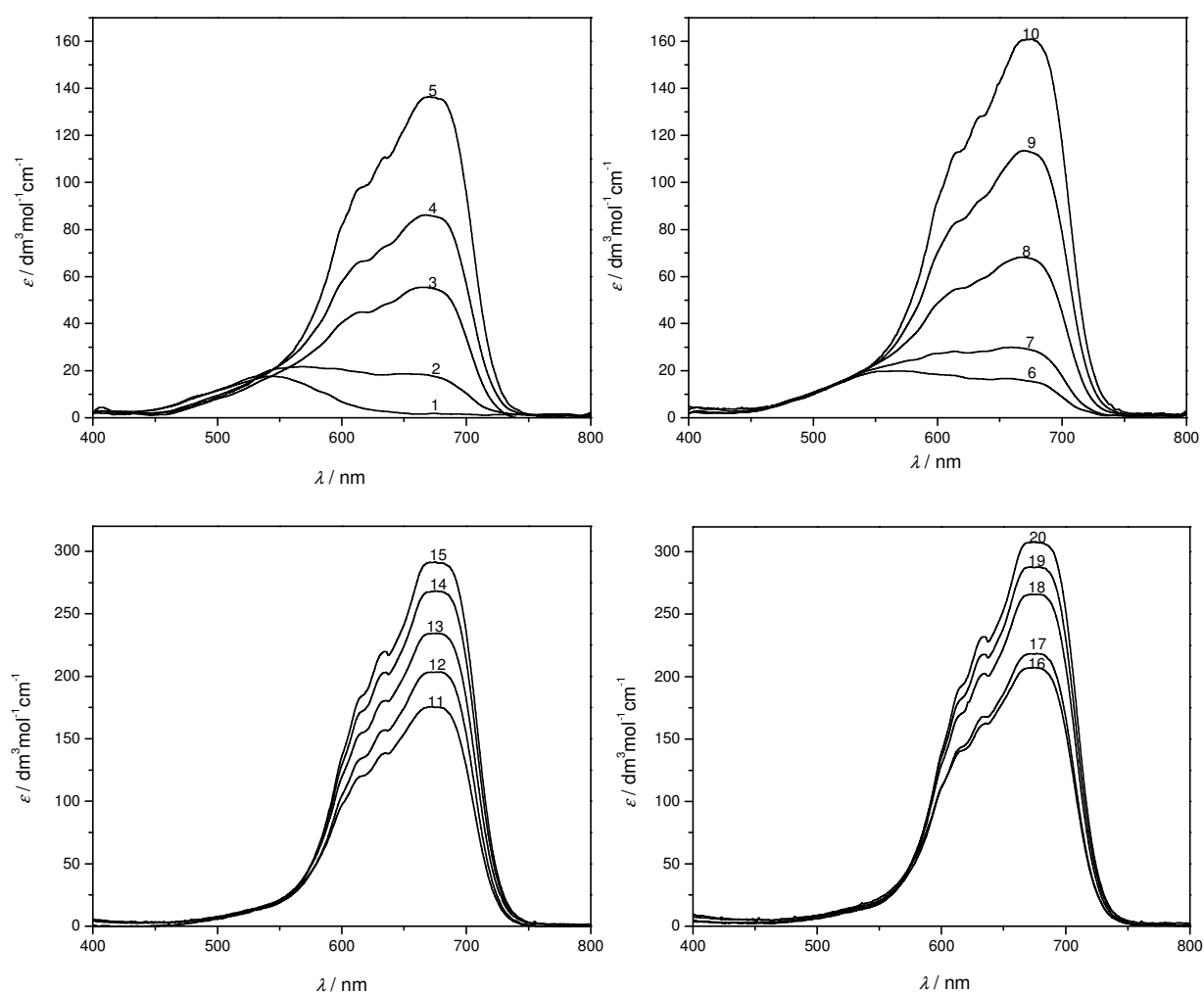
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005669	0,0113	11	0,005631	0,3532
2	0,005658	0,1026	12	0,005623	0,4192
3	0,005650	0,1843	13	0,005620	0,4450
4	0,005645	0,2289	14	0,005612	0,5232
5	0,005637	0,2951	15	0,005605	0,5794
6	0,005659	0,1047	16	0,005627	0,3893
7	0,005656	0,1340	17	0,005620	0,4459
8	0,005648	0,1988	18	0,005609	0,4459
9	0,005641	0,2617	19	0,005604	0,5920
10	0,005633	0,3236	20	0,005596	0,6310

NH₄NO₃·2DMSO
55 °C



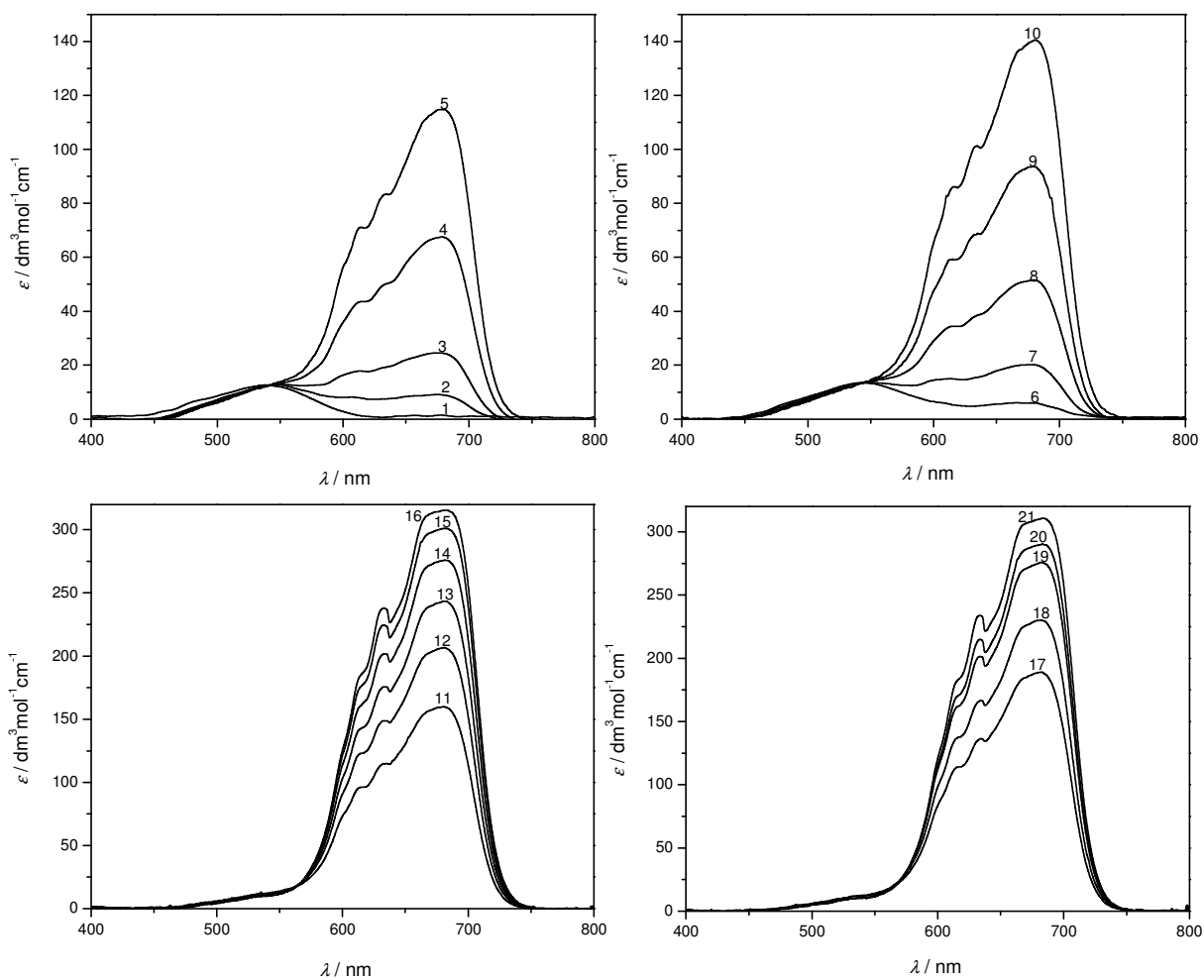
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005671	0,0113	11	0,005622	0,3527
2	0,005657	0,1025	12	0,005612	0,4183
3	0,005646	0,1842	13	0,005608	0,4440
4	0,005639	0,2286	14	0,005597	0,5219
5	0,005629	0,2946	15	0,005588	0,5777
6	0,005658	0,1047	16	0,005616	0,3886
7	0,005654	0,1340	17	0,005608	0,4450
8	0,005644	0,1986	18	0,005594	0,5328
9	0,005634	0,2615	19	0,005587	0,5902
10	0,005625	0,3232	20	0,005578	0,6290

NH₄NO₃·2DMSO
65 °C



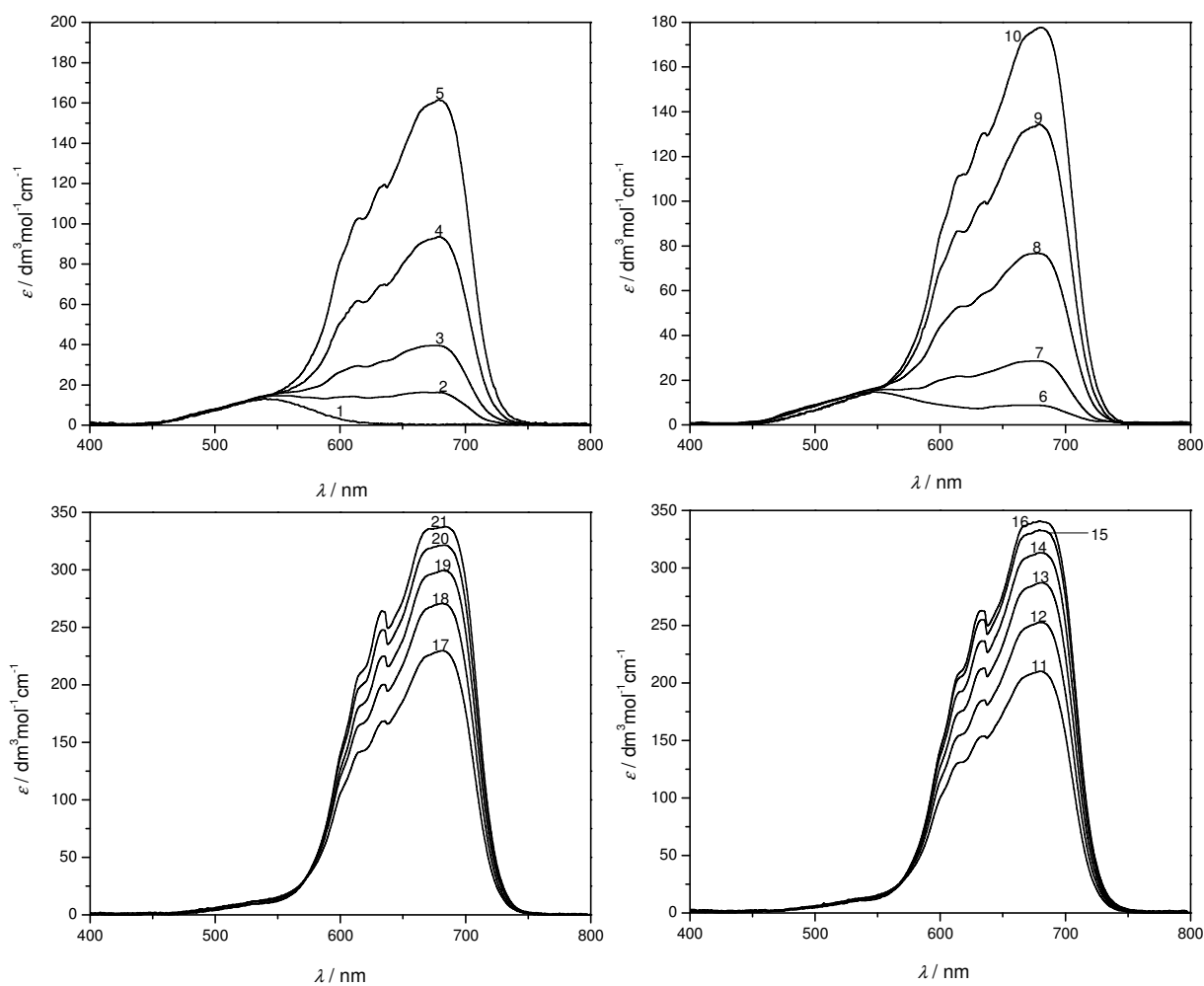
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005673	0,0114	11	0,005613	0,3521
2	0,005656	0,1025	12	0,005601	0,4175
3	0,005643	0,1841	13	0,005596	0,4431
4	0,005635	0,2285	14	0,005582	0,5205
5	0,005623	0,2943	15	0,005572	0,5760
6	0,005657	0,1046	16	0,005606	0,3879
7	0,005652	0,1339	17	0,005596	0,4440
8	0,005640	0,1985	18	0,005580	0,5314
9	0,005628	0,2612	19	0,005571	0,5884
10	0,005617	0,3227	20	0,005560	0,6269

NH₄NO₃·3DMSO
35 °C



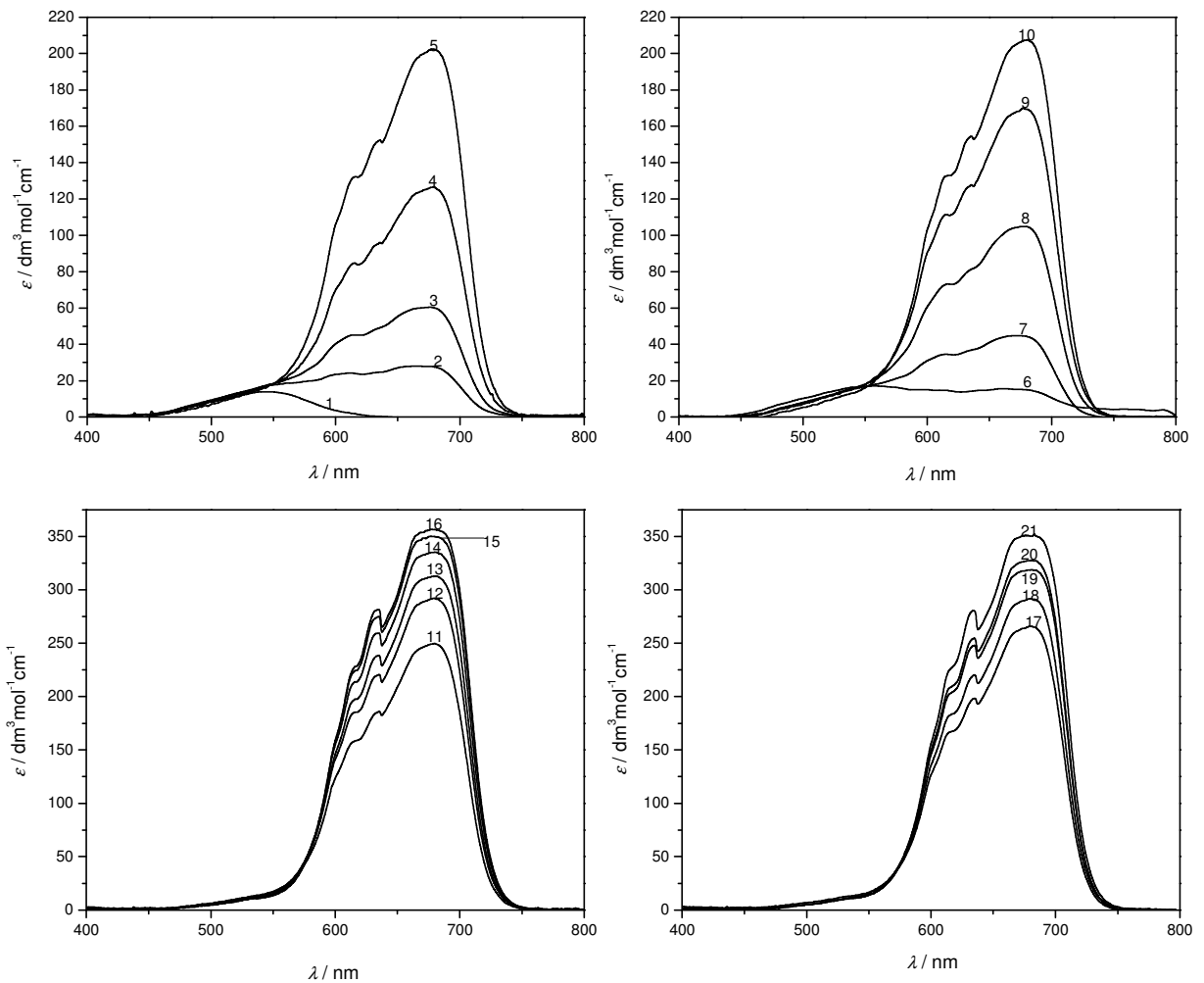
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005907	0,0118	12	0,005829	0,3972
2	0,005895	0,0998	13	0,005816	0,4568
3	0,005886	0,1431	14	0,005803	0,5159
4	0,005869	0,2182	15	0,005789	0,5775
5	0,005855	0,2715	16	0,005778	0,6256
6	0,005893	0,0758	17	0,005828	0,3667
7	0,005881	0,1297	18	0,005815	0,4288
8	0,005868	0,1905	19	0,0058006	0,5041
9	0,005861	0,2524	20	0,005791	0,5493
10	0,005842	0,3050	21	0,005781	0,6130
11	0,005842	0,3386			

NH₄NO₃·3DMSO
45 °C



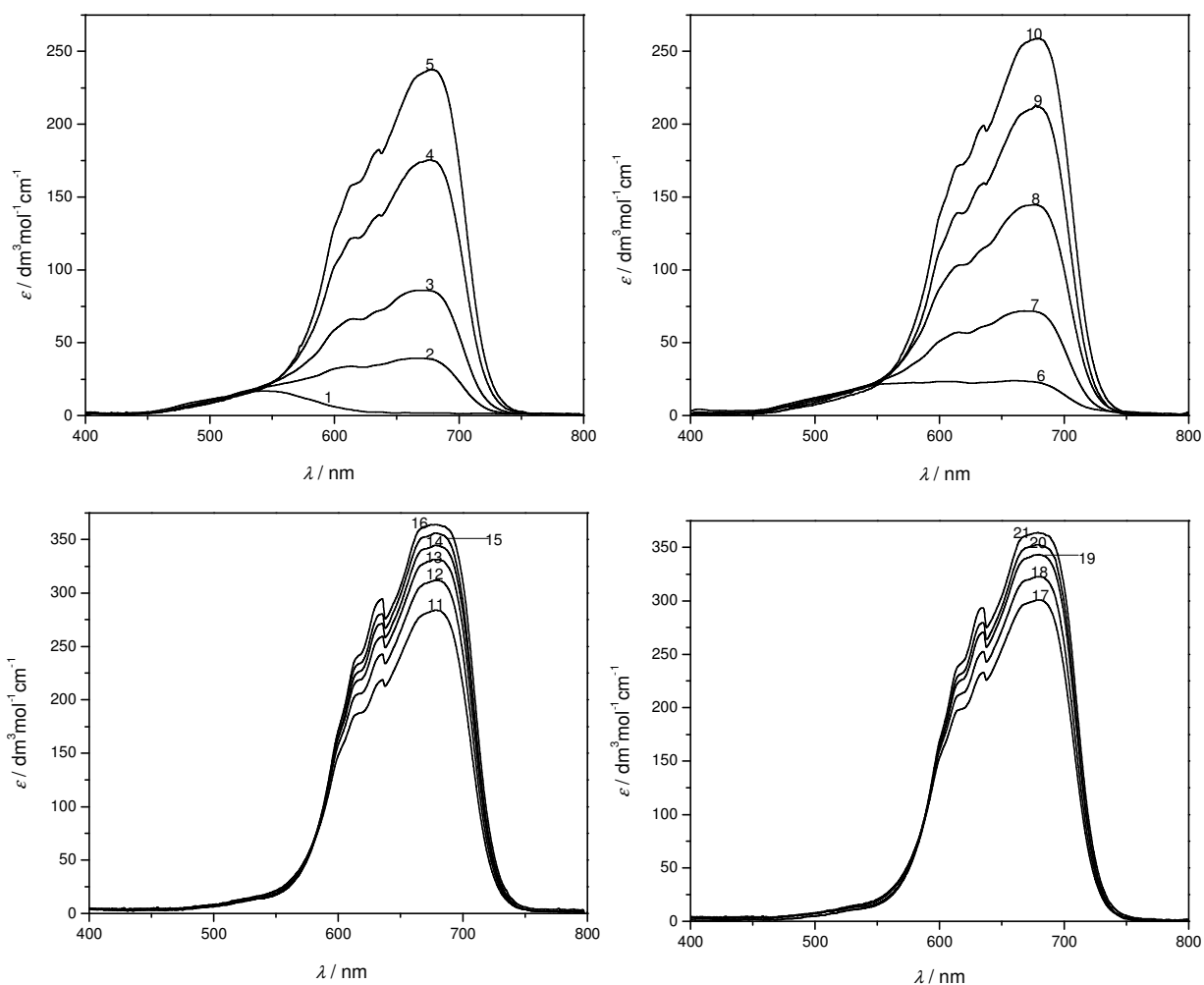
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005867	0,0117	12	0,005792	0,3947
2	0,005856	0,0992	13	0,005780	0,4539
3	0,005847	0,1422	14	0,005767	0,5127
4	0,005831	0,2168	15	0,005754	0,5740
5	0,005818	0,2697	16	0,005744	0,6218
6	0,005854	0,07528	17	0,005792	0,3643
7	0,005842	0,1289	18	0,005778	0,4261
8	0,008529	0,1892	19	0,005770	0,5010
9	0,005823	0,2508	20	0,005755	0,5459
10	0,005805	0,3030	21	0,005746	0,6092
11	0,005805	0,3365			

NH₄NO₃·3DMSO
55 °C



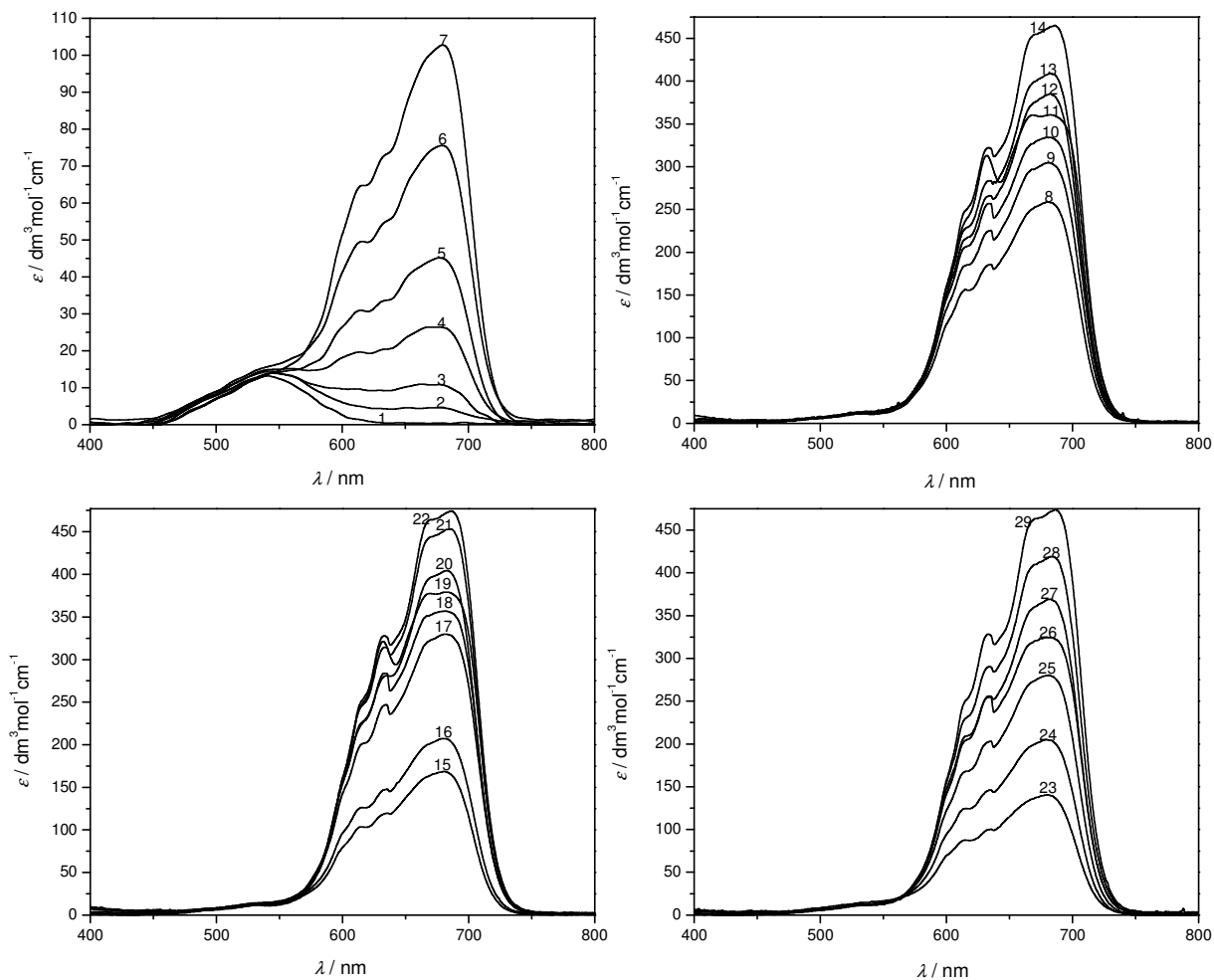
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005827	0,0116	12	0,005756	0,3922
2	0,005817	0,0985	13	0,005743	0,4511
3	0,005808	0,1412	14	0,005731	0,5095
4	0,005793	0,2154	15	0,005718	0,5704
5	0,005779	0,2268	16	0,005708	0,6180
6	0,005814	0,0748	17	0,005755	0,3620
7	0,005803	0,1280	18	0,005742	0,4234
8	0,005791	0,1880	19	0,005734	0,4978
9	0,005786	0,2492	20	0,005720	0,5426
10	0,005767	0,3011	21	0,005711	0,6055
11	0,005768	0,3343			

NH₄NO₃·3DMSO
65 °C



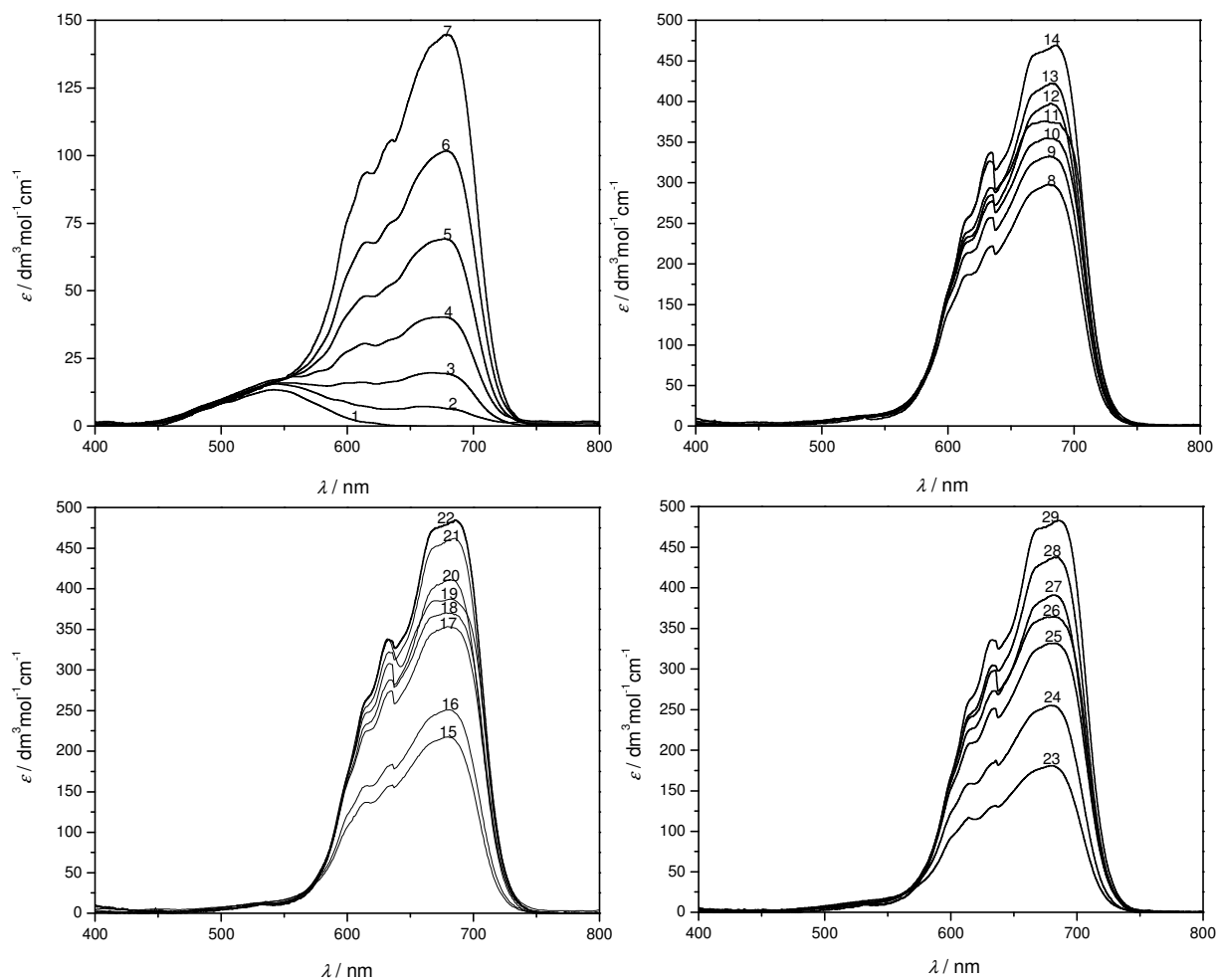
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,005786	0,0116	12	0,005719	0,3897
2	0,005778	0,0979	13	0,005707	0,4482
3	0,005769	0,1403	14	0,005693	0,5063
4	0,005754	0,2140	15	0,005683	0,5669
5	0,005742	0,2662	16	0,005674	0,6142
6	0,005775	0,0743	17	0,005718	0,3596
7	0,005764	0,1271	18	0,005705	0,4207
8	0,005752	0,1867	19	0,005698	0,4947
9	0,005748	0,2476	20	0,005684	0,5392
10	0,005730	0,2991	21	0,005676	0,6018
11	0,005731	0,3322			

NH₄NO₃·4DMSO
35 °C



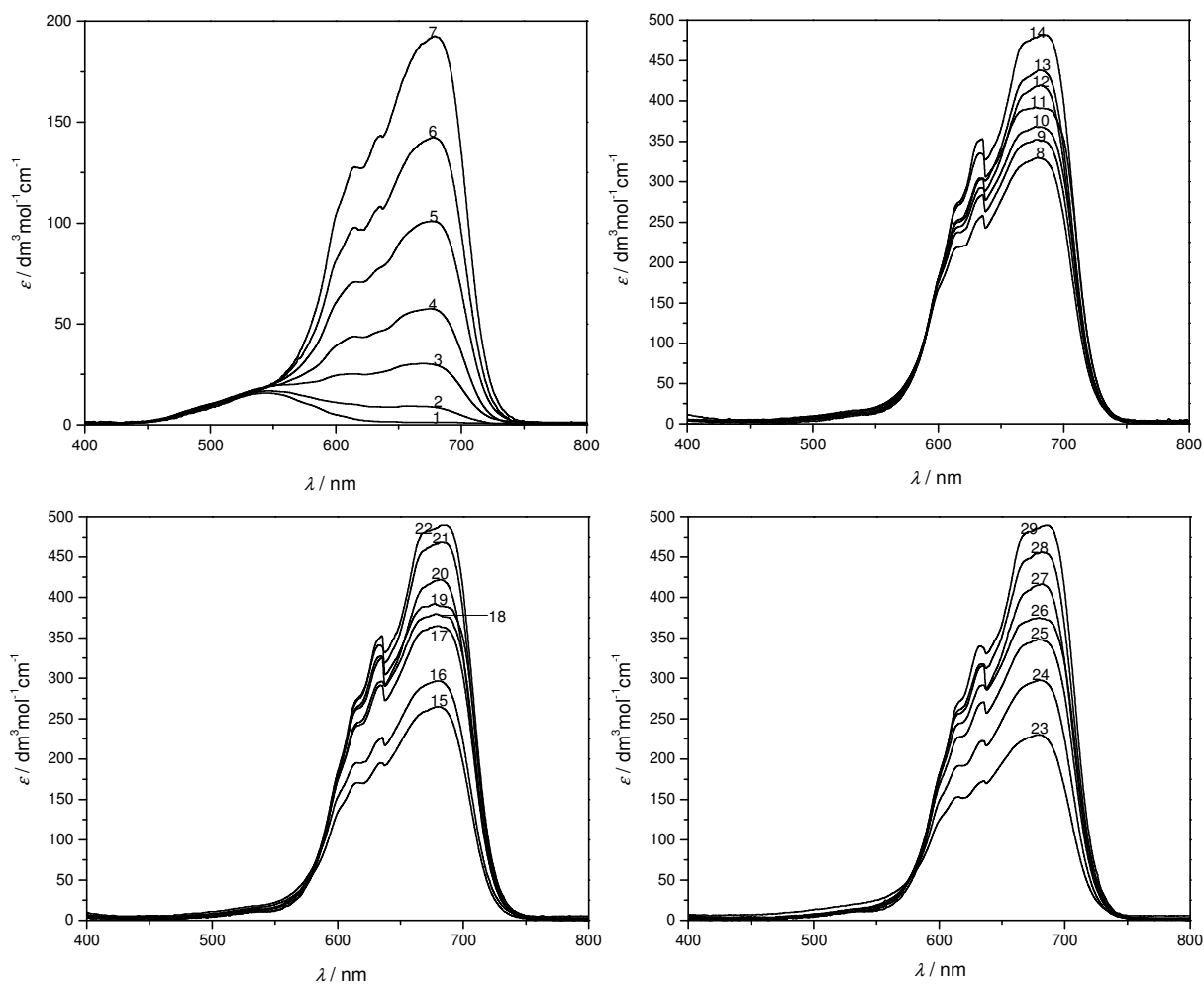
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00573	0,0115	16	0,00561	0,2752
2	0,00565	0,0462	17	0,00566	0,4244
3	0,00572	0,0718	18	0,00558	0,5202
4	0,00564	0,0995	19	0,00555	0,6702
5	0,00571	0,1281	20	0,00292	0,4643
6	0,00563	0,1560	21	0,00291	0,5701
7	0,00570	0,1866	22	0,00290	0,6971
8	0,00561	0,3284	23	0,00562	0,2142
9	0,00560	0,3884	24	0,00568	0,3039
10	0,00559	0,4512	25	0,00567	0,3743
11	0,00554	0,7485	26	0,00558	0,4934
12	0,00292	0,4371	27	0,00292	0,4136
13	0,00292	0,4889	28	0,00292	0,5449
14	0,00291	0,6673	29	0,00290	0,6881
15	0,00569	0,2454			

NH₄NO₃·4DMSO
45 °C



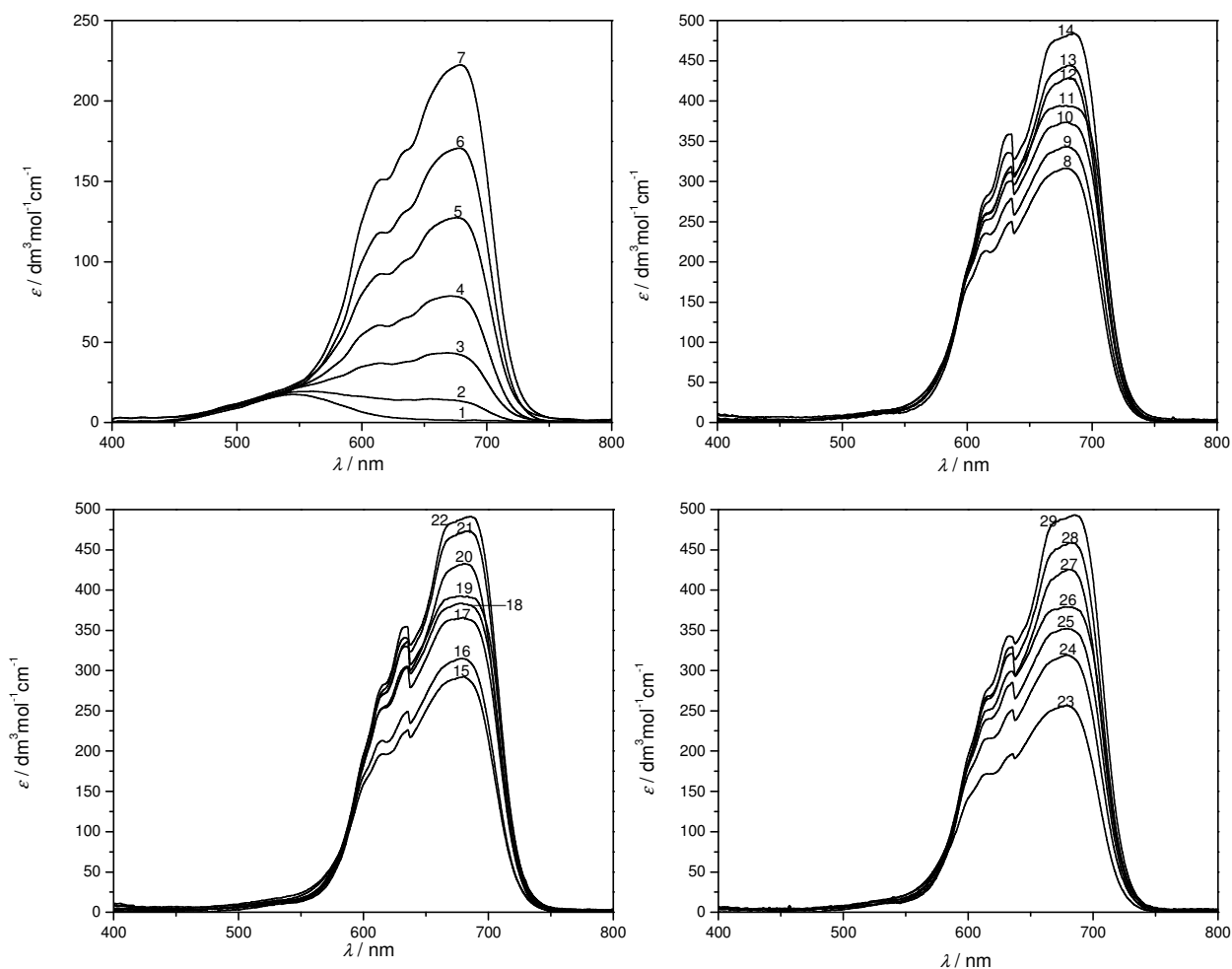
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00569	0,0114	16	0,00557	0,2730
2	0,00561	0,0459	17	0,00561	0,4206
3	0,00567	0,0712	18	0,00552	0,5154
4	0,00560	0,0987	19	0,00550	0,6635
5	0,00566	0,1272	20	0,00289	0,4601
6	0,00559	0,1548	21	0,00288	0,5647
7	0,00565	0,1851	22	0,00287	0,6901
8	0,00556	0,3257	23	0,00558	0,2126
9	0,00555	0,3850	24	0,00563	0,3014
10	0,00554	0,4472	25	0,00562	0,3711
11	0,00548	0,7408	26	0,00553	0,4889
12	0,00290	0,4332	27	0,00290	0,4100
13	0,00290	0,4845	28	0,00289	0,5398
14	0,00288	0,6607	29	0,00287	0,6812
15	0,00564	0,2434			

NH₄NO₃·4DMSO
55 °C



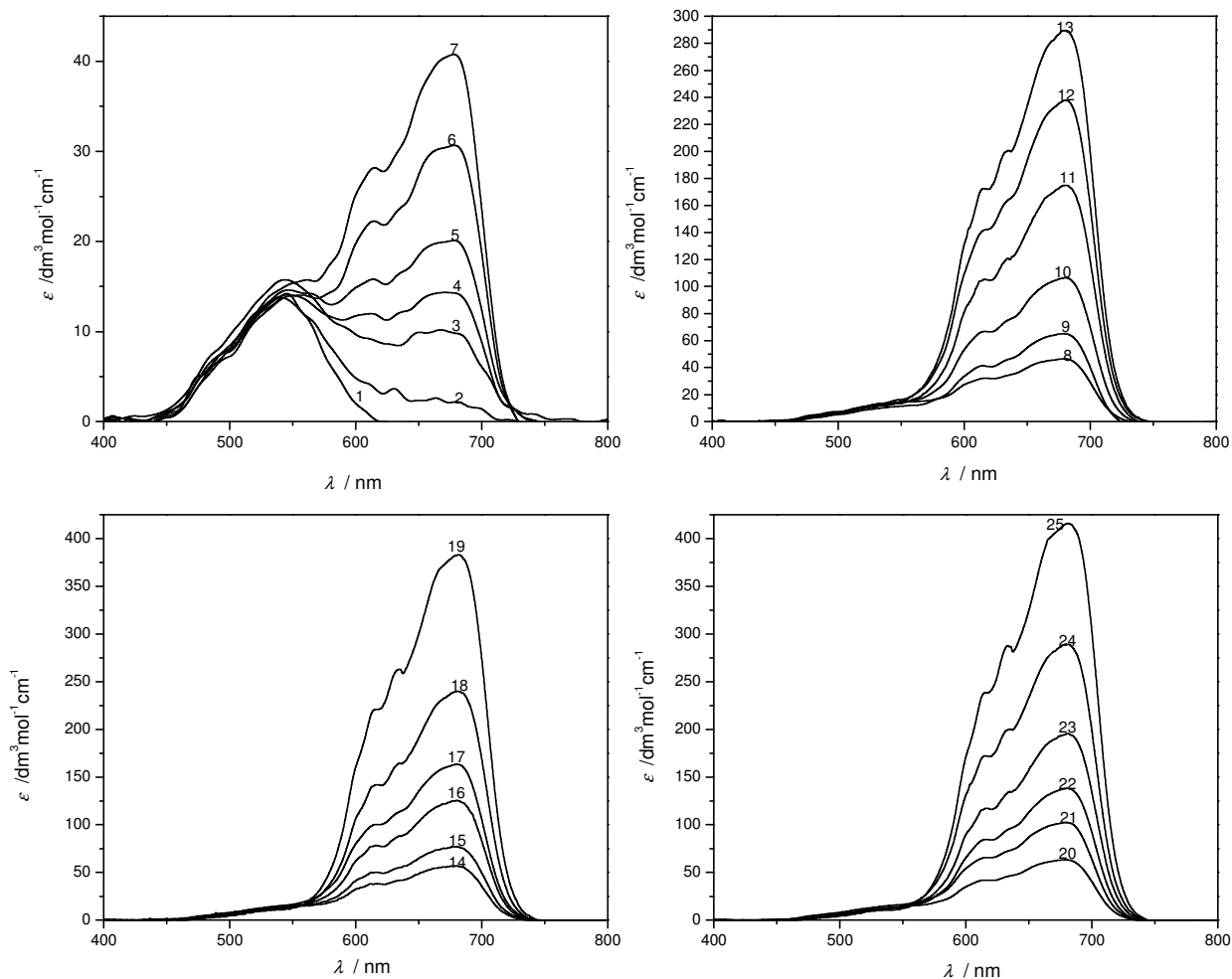
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00565	0,0113	16	0,00552	0,2707
2	0,00557	0,0455	17	0,00556	0,4169
3	0,00563	0,0707	18	0,00547	0,5106
4	0,00556	0,0980	19	0,00544	0,6568
5	0,00562	0,1262	20	0,00287	0,4559
6	0,00555	0,1536	21	0,00285	0,5593
7	0,00561	0,1837	22	0,00284	0,6831
8	0,00551	0,3229	23	0,00553	0,2109
9	0,0055	0,3816	24	0,00559	0,2989
10	0,00549	0,4432	25	0,00557	0,3678
11	0,00543	0,7331	26	0,00548	0,4844
12	0,00287	0,4293	27	0,00287	0,4064
13	0,00287	0,4800	28	0,00286	0,5347
14	0,00285	0,6540	29	0,00284	0,6743
15	0,00560	0,2414			

NH₄NO₃·4DMSO
65 °C



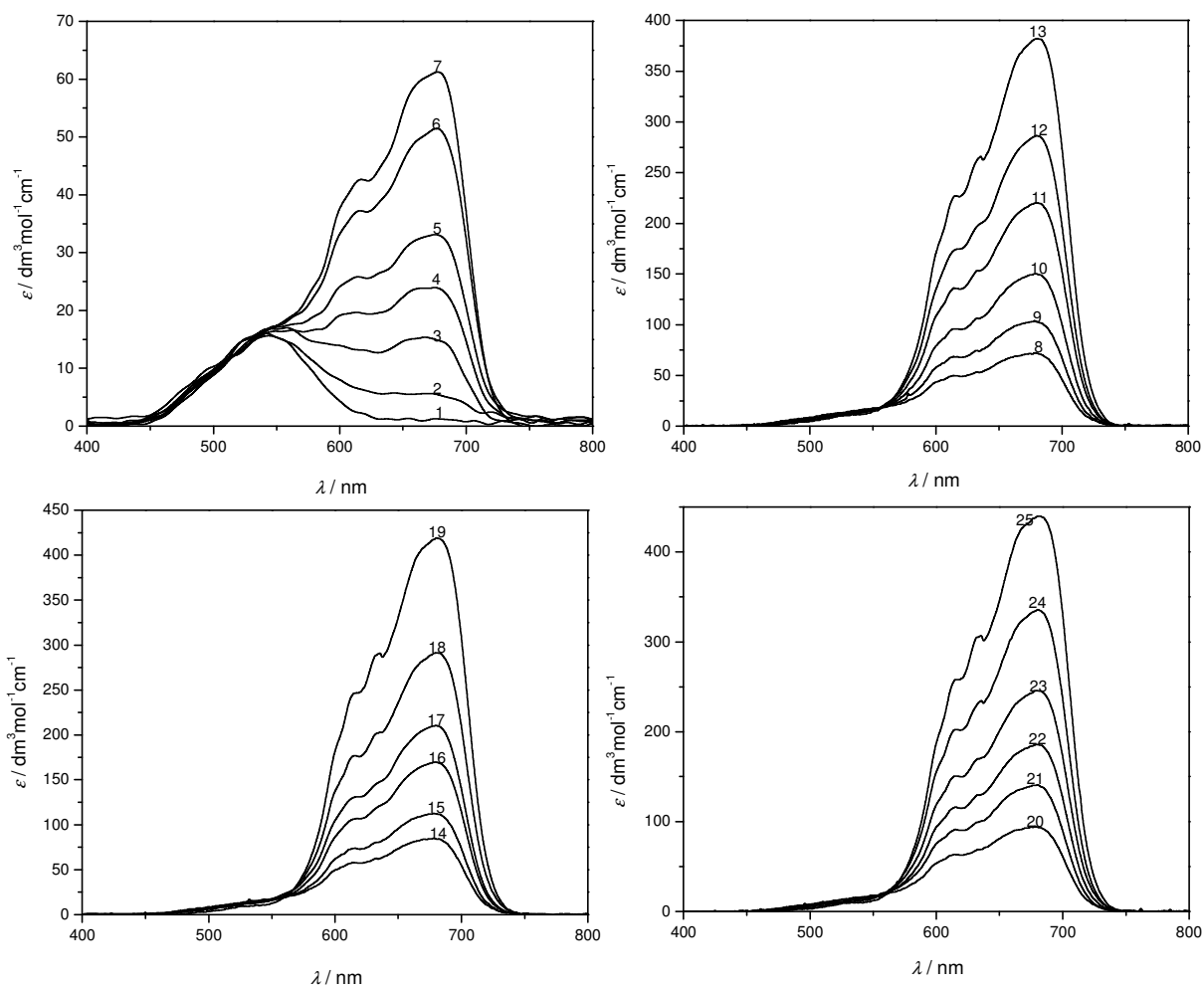
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00561	0,0112	16	0,00548	0,2685
2	0,00553	0,0452	17	0,00551	0,4132
3	0,00559	0,0702	18	0,00542	0,5058
4	0,00552	0,0973	19	0,00539	0,6502
5	0,00558	0,1253	20	0,00284	0,4518
6	0,00550	0,1524	21	0,00282	0,5539
7	0,00557	0,1822	22	0,00281	0,6761
8	0,00546	0,3202	23	0,00549	0,2092
9	0,00545	0,3783	24	0,00554	0,2964
10	0,00544	0,4392	25	0,00552	0,3647
11	0,00537	0,7255	26	0,00543	0,4799
12	0,00285	0,4254	27	0,00285	0,4028
13	0,00284	0,4756	28	0,00283	0,5296
14	0,00282	0,6474	29	0,00281	0,6674
15	0,00555	0,2395			

NH₄NO₃·5DMSO
35 °C



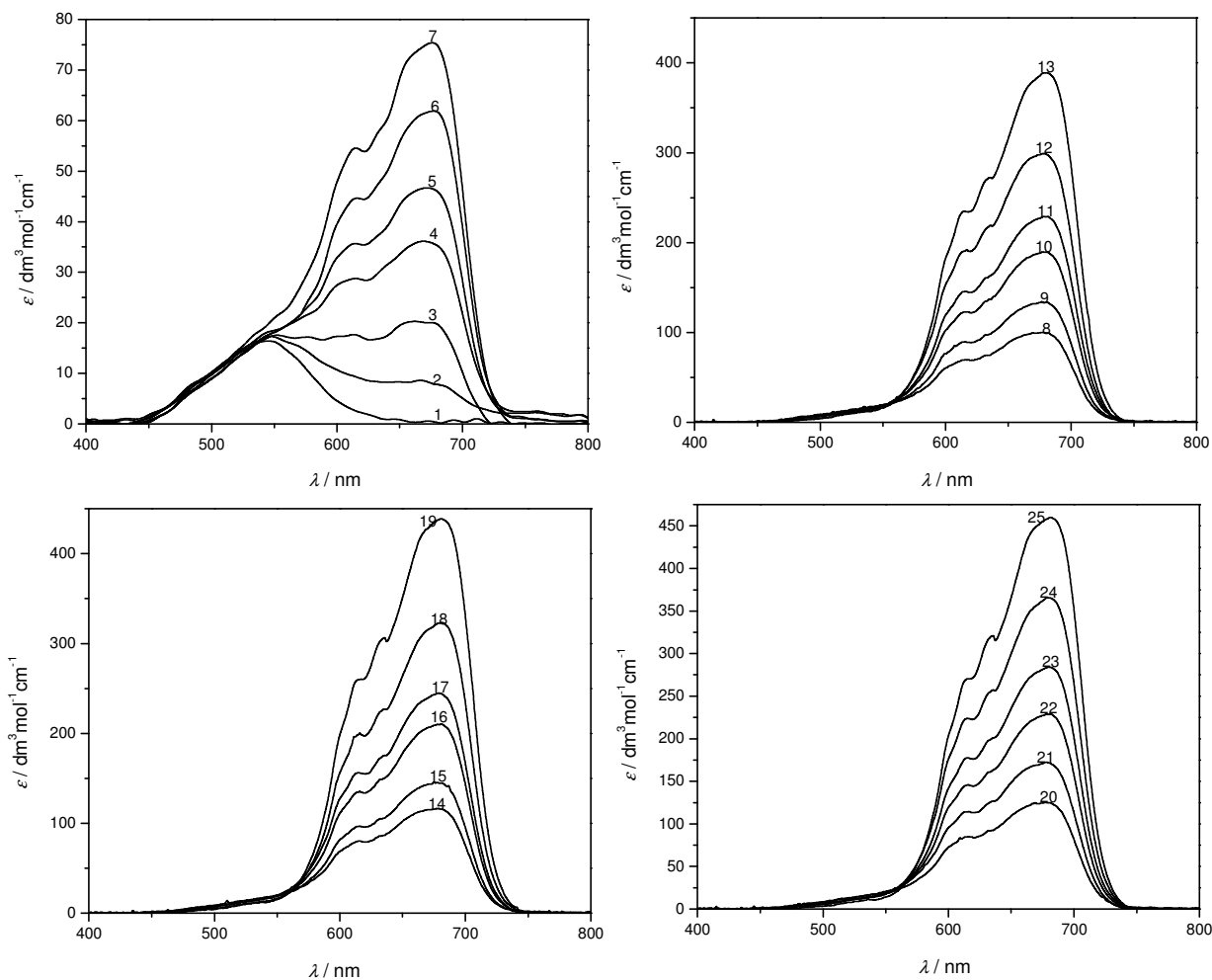
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00410	0,0082	14	0,00414	0,0987
2	0,00415	0,0221	15	0,00413	0,1145
3	0,00409	0,0408	16	0,00413	0,1456
4	0,00414	0,0529	17	0,00407	0,1581
5	0,00414	0,0611	18	0,00411	0,2193
6	0,00414	0,0758	19	0,00405	0,3194
7	0,00409	0,0818	20	0,00413	0,1040
8	0,00414	0,0901	21	0,00408	0,1240
9	0,00413	0,1092	22	0,00413	0,1543
10	0,00413	0,1348	23	0,00412	0,1902
11	0,00412	0,1764	24	0,00406	0,2384
12	0,00407	0,2021	25	0,00404	0,3570
13	0,00405	0,2762			

NH₄NO₃·5DMSO
45 °C



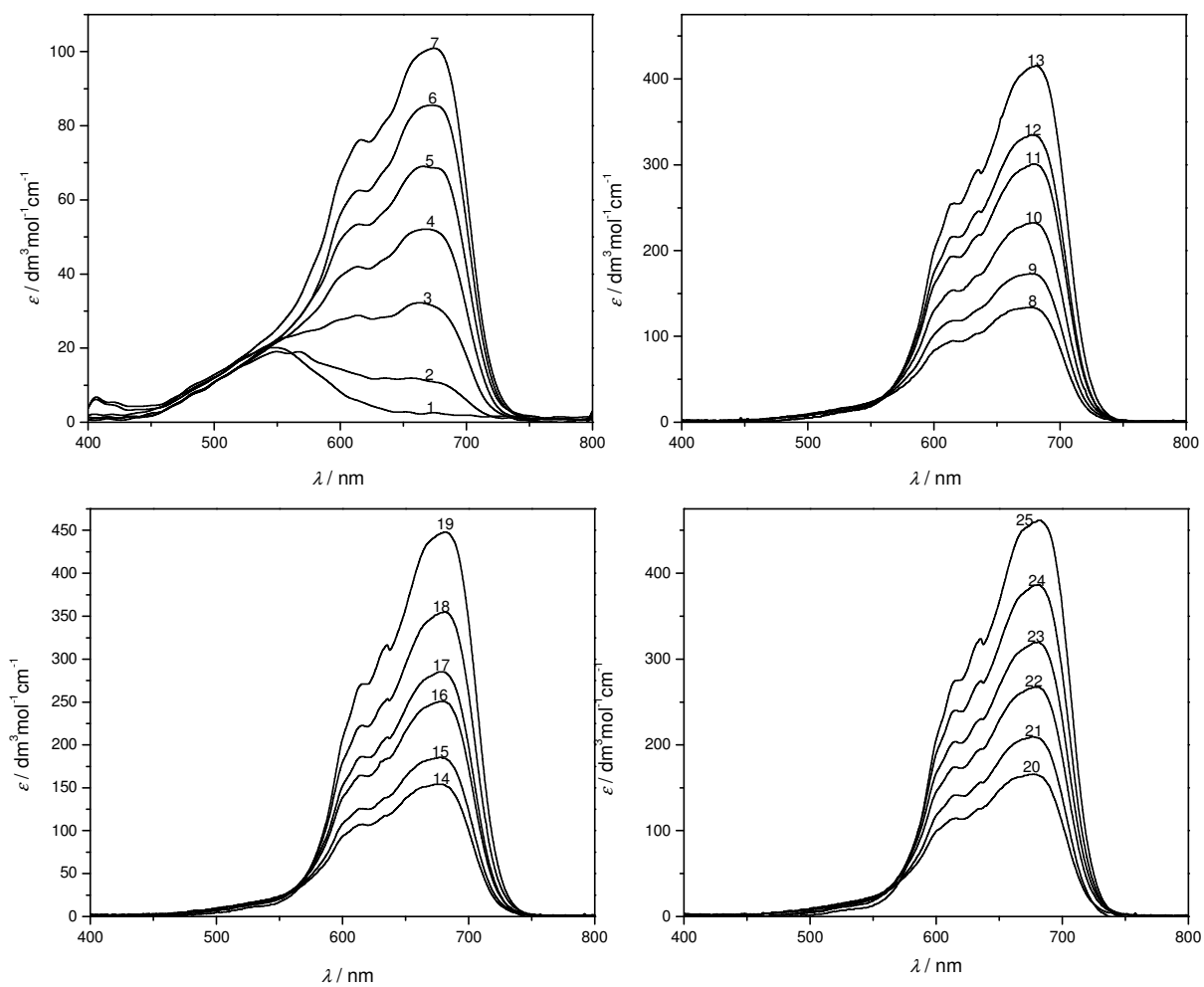
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00407	0,0081	14	0,00411	0,0980
2	0,00412	0,0220	15	0,00410	0,1137
3	0,00406	0,0405	16	0,00410	0,1445
4	0,00411	0,0525	17	0,00404	0,1570
5	0,00411	0,0607	18	0,00408	0,2177
6	0,00411	0,0753	19	0,00402	0,3171
7	0,00406	0,0812	20	0,00410	0,1032
8	0,00411	0,0895	21	0,00405	0,1231
9	0,00410	0,1084	22	0,00410	0,1532
10	0,00410	0,1338	23	0,00409	0,1889
11	0,00409	0,1752	24	0,00403	0,2366
12	0,00404	0,2001	25	0,00401	0,3544
13	0,00402	0,2742			

NH₄NO₃·5DMSO
55 °C



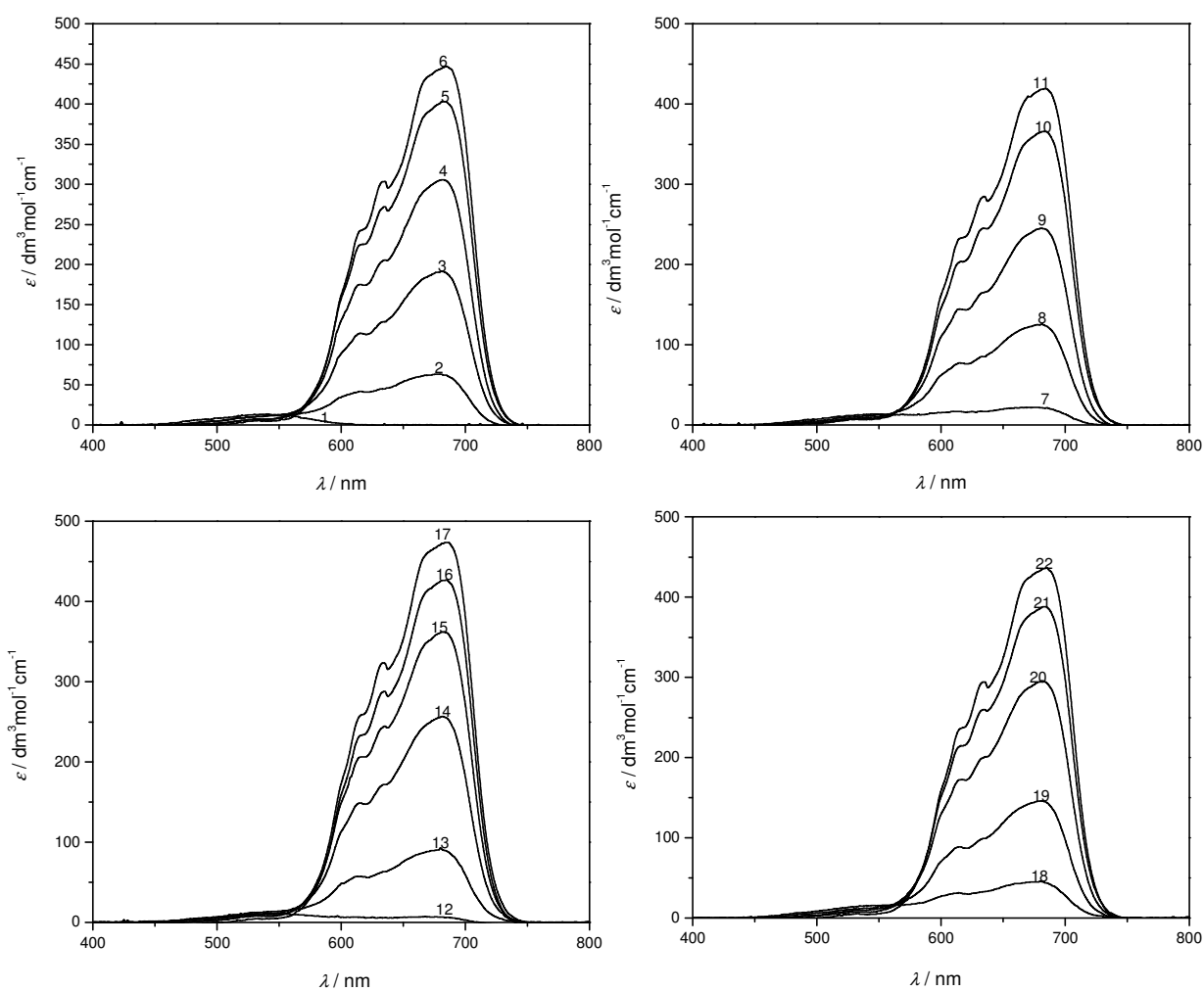
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00404	0,0081	14	0,00408	0,0973
2	0,00409	0,0218	15	0,00407	0,1129
3	0,00404	0,0402	16	0,00407	0,1435
4	0,00408	0,0521	17	0,00402	0,1559
5	0,00408	0,0602	18	0,00406	0,2161
6	0,00408	0,0747	19	0,00399	0,3148
7	0,00403	0,0806	20	0,00408	0,1025
8	0,00408	0,0889	21	0,00402	0,1222
9	0,00408	0,1076	22	0,00467	0,1522
10	0,00407	0,1329	23	0,00406	0,1875
11	0,00406	0,1740	24	0,00400	0,2350
12	0,00401	0,1992	25	0,00398	0,3519
13	0,00400	0,2722			

NH₄NO₃·5DMSO
65 °C



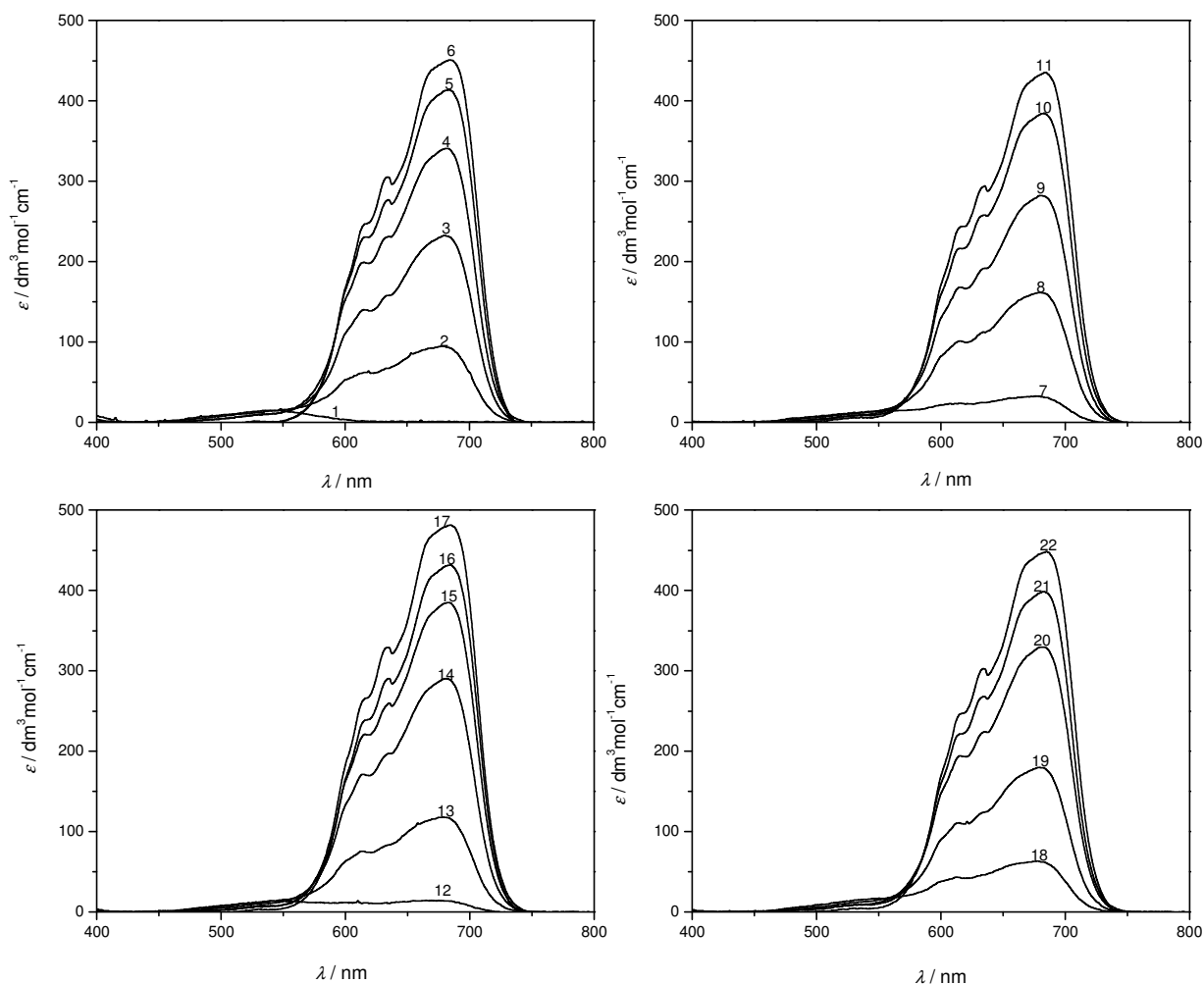
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00401	0,0080	14	0,00405	0,0966
2	0,00406	0,0217	15	0,00404	0,1121
3	0,00401	0,0399	16	0,00404	0,1425
4	0,00406	0,0517	17	0,00399	0,1547
5	0,00405	0,0598	18	0,00403	0,2146
6	0,00405	0,0742	19	0,00396	0,3125
7	0,00400	0,0800	20	0,00405	0,1018
8	0,00405	0,0882	21	0,00399	0,1214
9	0,00405	0,1069	22	0,00404	0,1511
10	0,00104	0,1319	23	0,00403	0,1862
11	0,00403	0,1727	24	0,00397	0,2333
12	0,00398	0,1978	25	0,00395	0,3493
13	0,00397	0,2703			

NH₄NO₃·6DMSO
35 °C



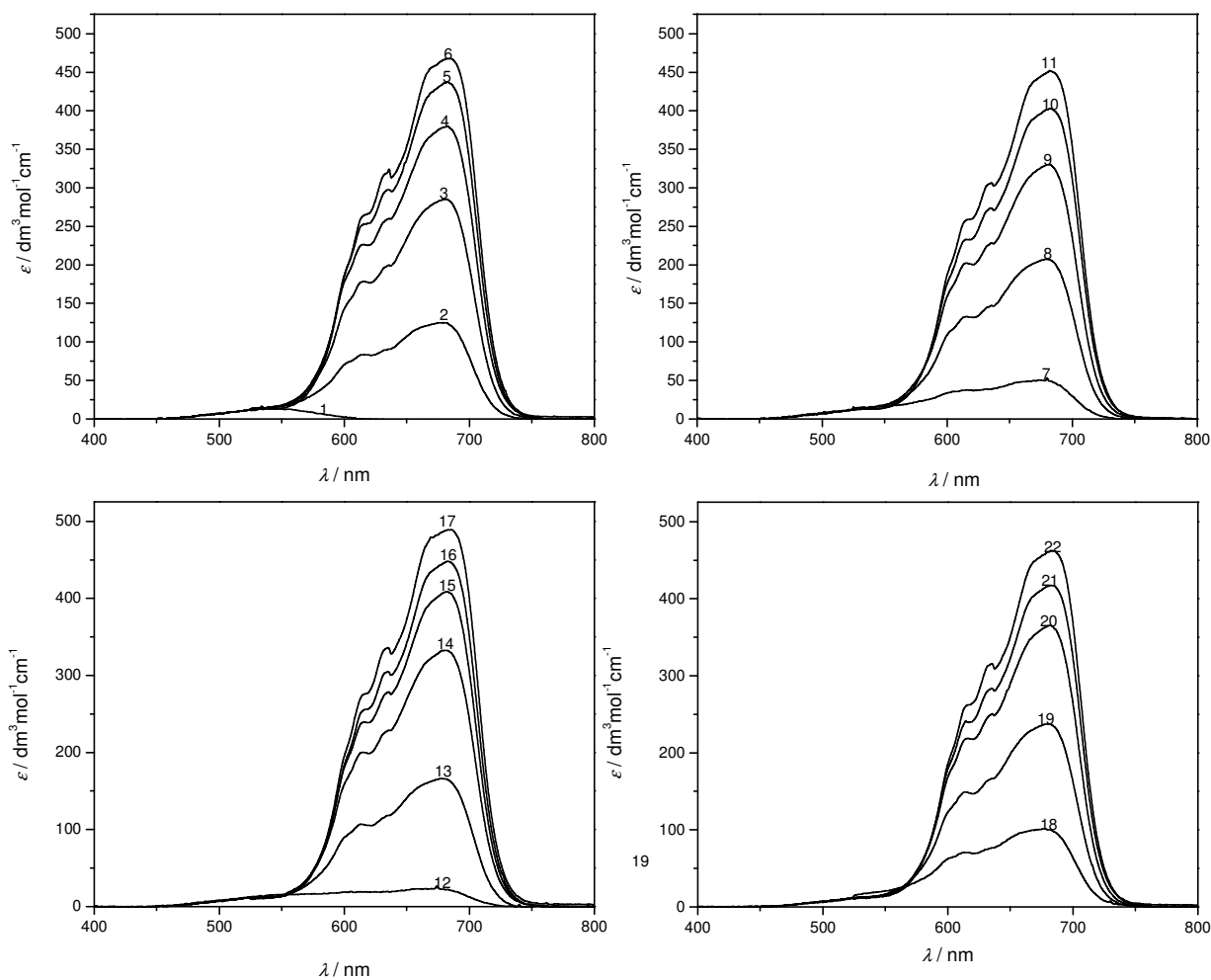
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00355	0,0711	12	0,00353	0,0427
2	0,00348	0,0952	13	0,00354	0,1140
3	0,00347	0,1667	14	0,00352	0,2194
4	0,00351	0,2538	15	0,00345	0,3072
5	0,00344	0,3757	16	0,00342	0,4436
6	0,00341	0,5121	17	0,00346	0,5296
7	0,00349	0,0604	18	0,00354	0,0782
8	0,00348	0,1309	19	0,00353	0,1464
9	0,00346	0,2004	20	0,00346	0,2367
10	0,00349	0,3567	21	0,00349	0,3891
11	0,00343	0,4111	22	0,00342	0,4787

NH₄NO₃·6DMSO
45 °C



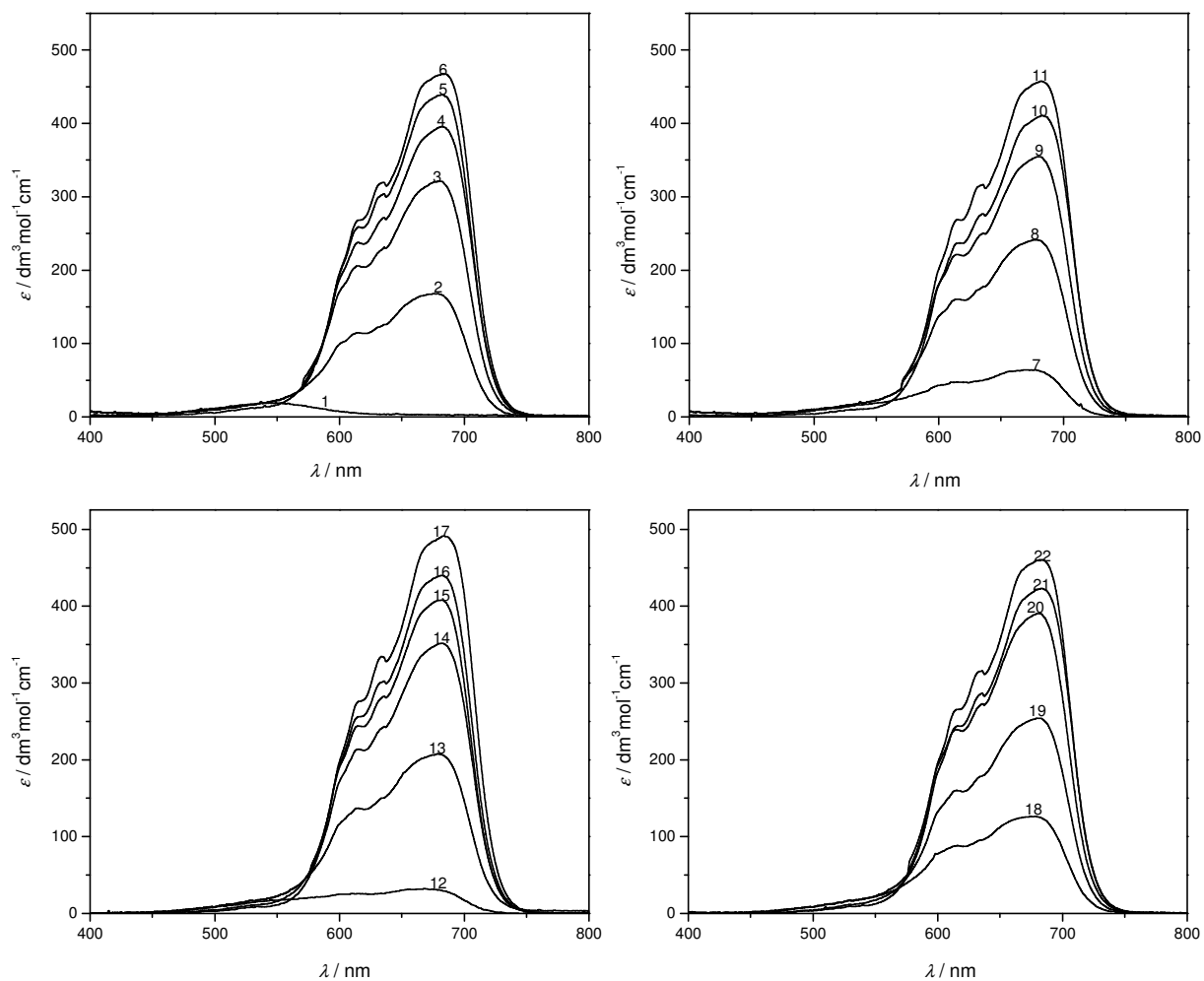
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00351	0,0702	12	0,00348	0,0422
2	0,00344	0,0940	13	0,00349	0,1126
3	0,00343	0,1646	14	0,00347	0,2166
4	0,00347	0,2506	15	0,00340	0,3033
5	0,00339	0,3709	16	0,00338	0,4380
6	0,00337	0,5055	17	0,00342	0,5228
7	0,00344	0,0596	18	0,00350	0,0772
8	0,00343	0,1292	19	0,00348	0,1445
9	0,00342	0,1979	20	0,00342	0,2337
10	0,00345	0,3522	21	0,00344	0,3841
11	0,00338	0,4058	22	0,00337	0,4725

NH₄NO₃·6DMSO
55 °C



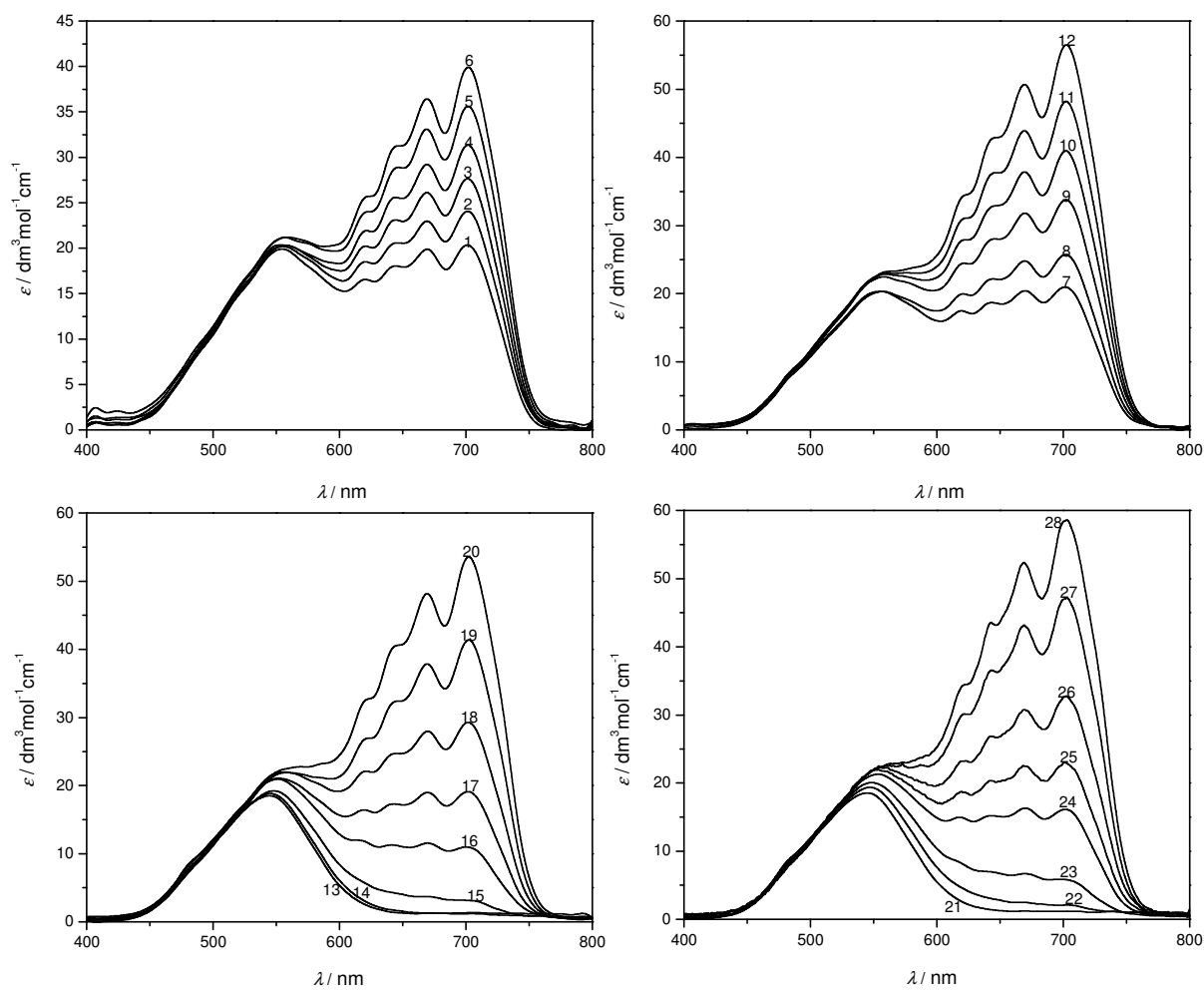
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00346	0,0693	12	0,00344	0,0416
2	0,00340	0,0928	13	0,00345	0,1112
3	0,00338	0,1624	14	0,00343	0,2139
4	0,00342	0,2474	15	0,00336	0,2994
5	0,00335	0,3661	16	0,00334	0,4323
6	0,00332	0,4989	17	0,00338	0,5160
7	0,00340	0,0589	18	0,00345	0,0762
8	0,00339	0,1276	19	0,00344	0,1427
9	0,00338	0,1954	20	0,00337	0,2307
10	0,00340	0,3476	21	0,00340	0,3791
11	0,00334	0,4006	22	0,003330	0,4664

NH₄NO₃·6DMSO
65 °C



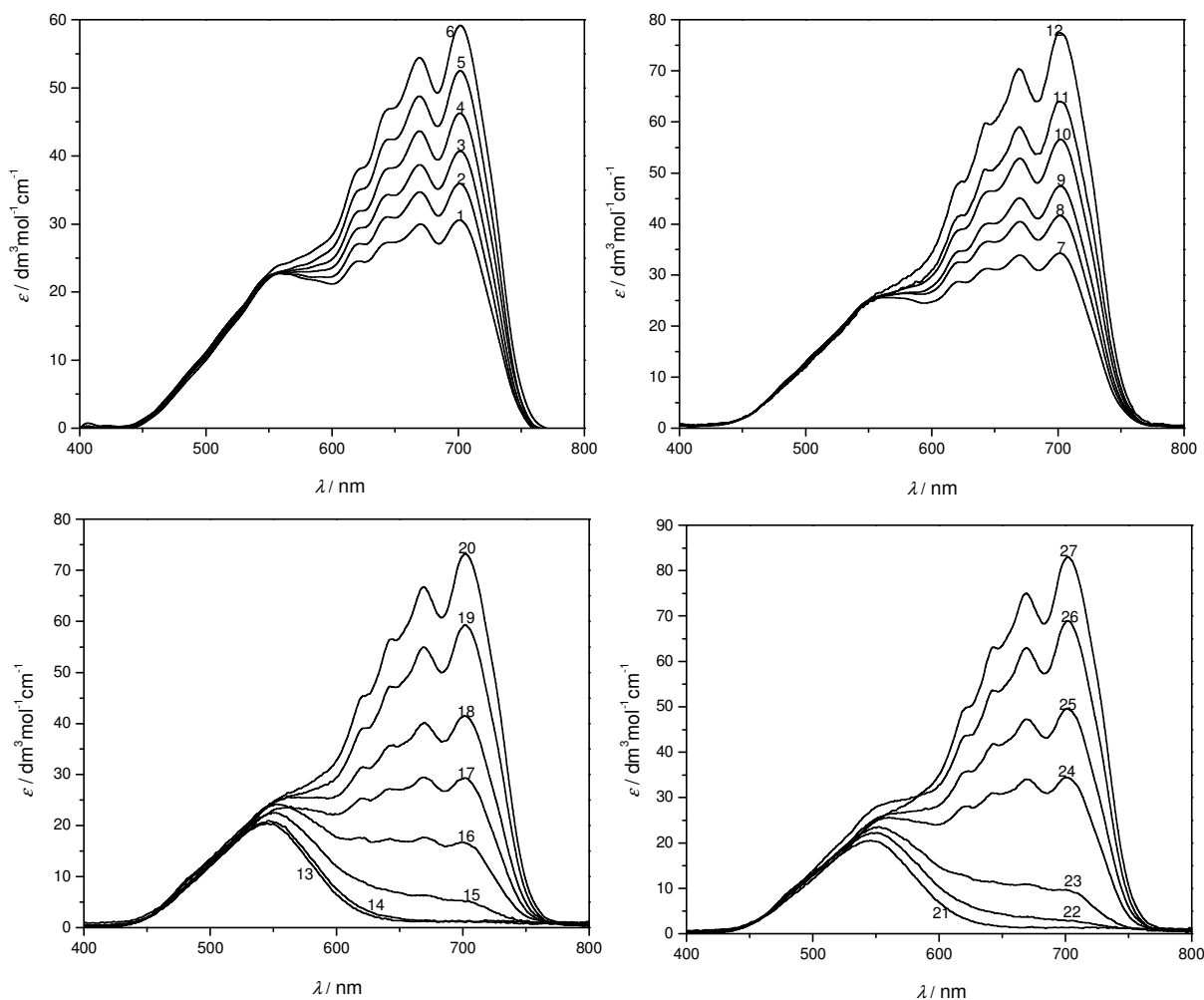
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00342	0,0684	12	0,00339	0,0411
2	0,00335	0,0916	13	0,00340	0,1097
3	0,00334	0,1604	14	0,00338	0,2111
4	0,00338	0,2441	15	0,00332	0,2955
5	0,00330	0,3613	16	0,00329	0,4266
6	0,00328	0,4923	17	0,00333	0,5092
7	0,00336	0,0581	18	0,00341	0,0752
8	0,00334	0,1259	19	0,00340	0,1408
9	0,00333	0,1928	20	0,00333	0,2277
10	0,00336	0,3431	21	0,00335	0,3742
11	0,00330	0,3953	22	0,00329	0,4602

VIII.2.2.2. APSORPCIONI SPEKTRI BROMIDNIH KOMPLEKSA

 $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{DMSO}$
 45°C


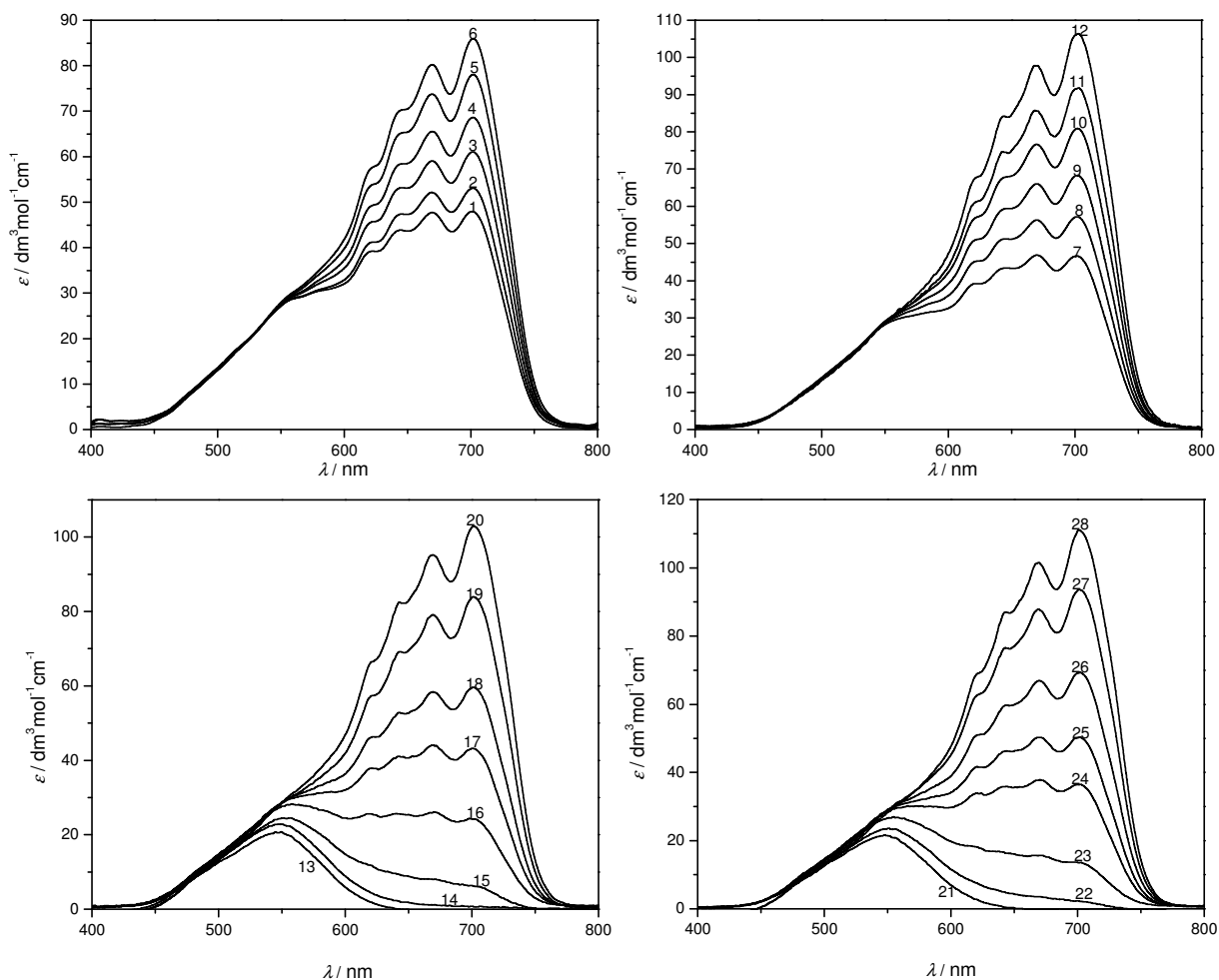
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00489	0,8337	15	0,012238	0,3802
2	0,00487	0,8824	16	0,012066	0,6445
3	0,00486	0,9272	17	0,011978	0,7776
4	0,00485	0,9738	18	0,011898	0,8991
5	0,00483	1,0219	19	0,011800	1,0482
6	0,004822	1,0692	20	0,011738	1,1419
7	0,007337	0,8133	21	0,012443	0,0652
8	0,007311	0,8792	22	0,012312	0,2669
9	0,007284	0,9439	23	0,012163	0,4962
10	0,007255	1,0167	24	0,012011	0,7275
11	0,007229	1,0813	25	0,011943	0,8314
12	0,007199	1,1547	26	0,011847	0,9770
13	0,012469	0,0249	27	0,011773	1,0889
14	0,012402	0,1290	28	0,011698	1,2018

NH₄NO₃·DMSO
55 °C



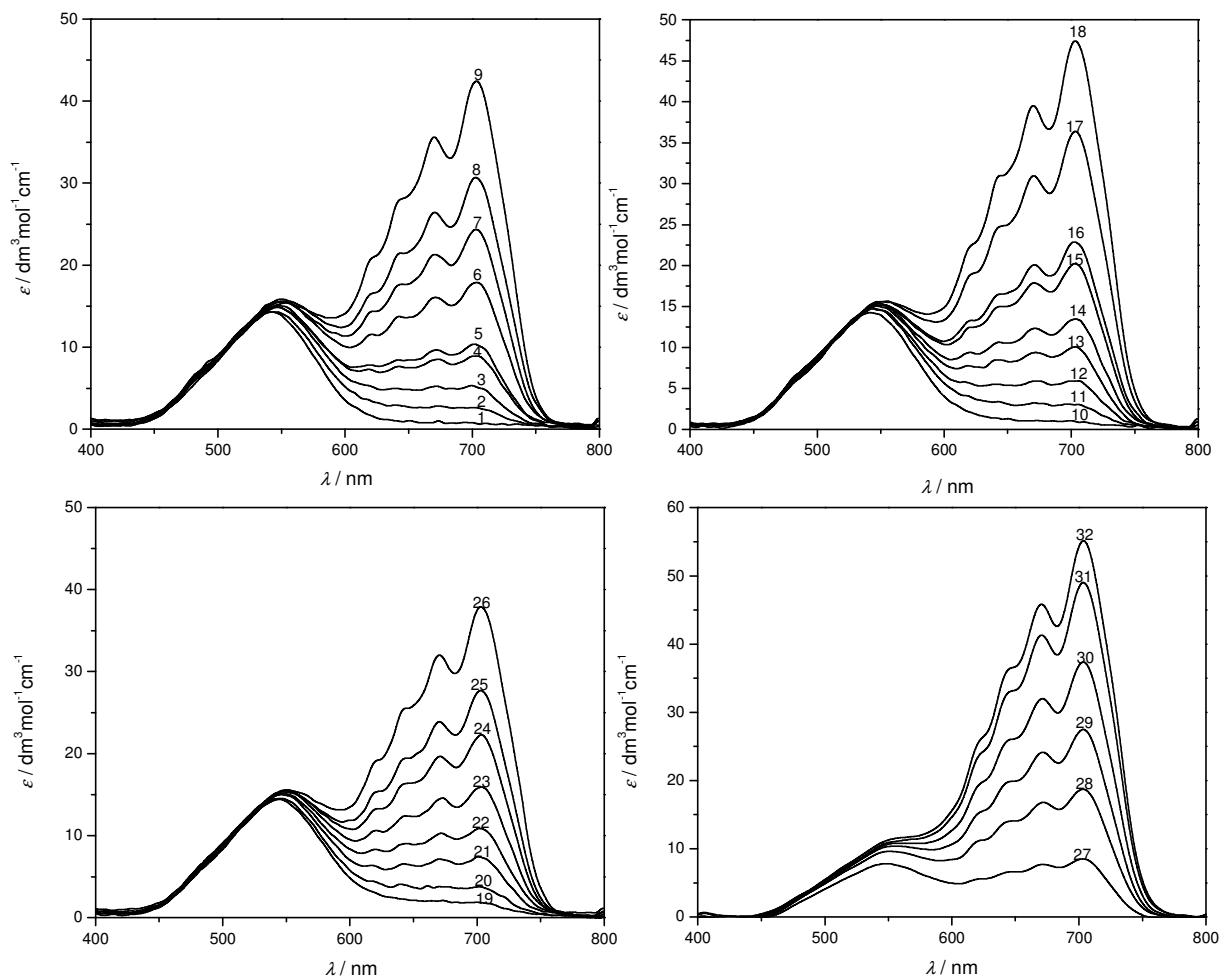
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,004855	0,8286	15	0,012166	0,3780
2	0,004842	0,8770	16	0,019924	0,6406
3	0,004830	0,9214	17	0,011905	0,7729
4	0,004817	0,9678	18	0,011824	0,8935
5	0,004804	1,0155	19	0,011726	1,0416
6	0,004791	1,0624	20	0,011663	1,1347
7	0,007292	0,8083	21	0,012372	0,0649
8	0,007265	0,8738	22	0,001224	0,2654
9	0,007239	0,9380	23	0,012090	0,4932
10	0,007210	1,0104	24	0,011938	0,7230
11	0,007183	1,0745	25	0,011869	0,8263
12	0,007153	1,1474	26	0,011773	0,9709
13	0,012398	0,0248	27	0,011698	1,0820
14	0,012330	0,1283	28	0,011623	1,1942

NH₄NO₃·DMSO
65 °C



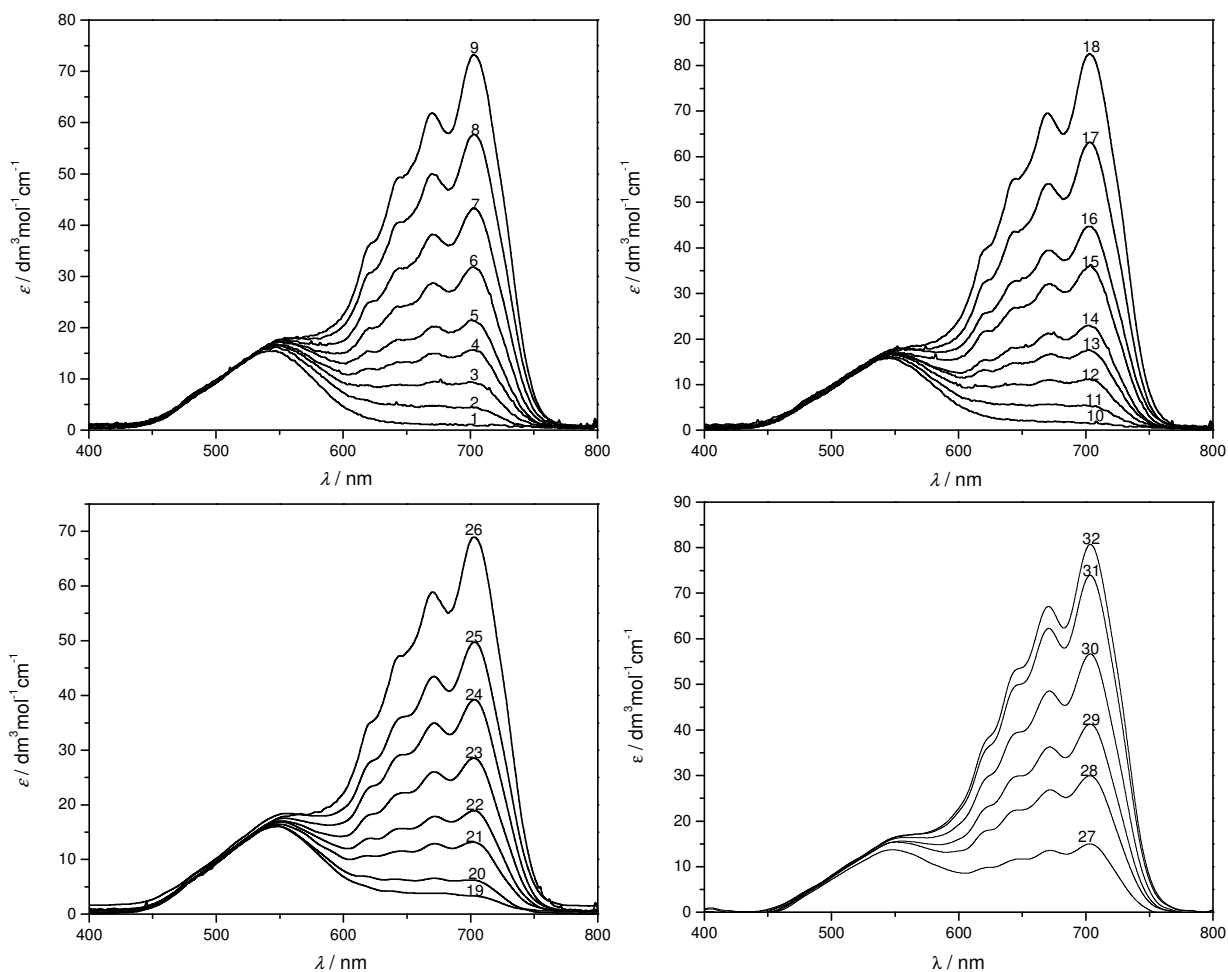
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,004825	0,8235	15	0,012094	0,3758
2	0,004812	0,8715	16	0,011919	0,6367
3	0,004800	0,9156	17	0,011831	0,7681
4	0,004787	0,9617	18	0,011751	0,8879
5	0,004774	1,0091	19	0,011651	1,0350
6	0,004761	1,0557	20	0,011589	1,1275
7	0,007247	0,8033	21	0,012301	0,0645
8	0,007220	0,8684	22	0,012168	0,2638
9	0,007194	0,9321	23	0,012017	0,4902
10	0,007164	1,0040	24	0,011864	0,7186
11	0,007138	1,0677	25	0,011796	0,8212
12	0,007108	1,1401	26	0,011699	0,9648
13	0,012327	0,0246	27	0,011624	1,0752
14	0,012259	0,1275	28	0,011549	1,1866

NH₄NO₃·2DMSO
35 °C



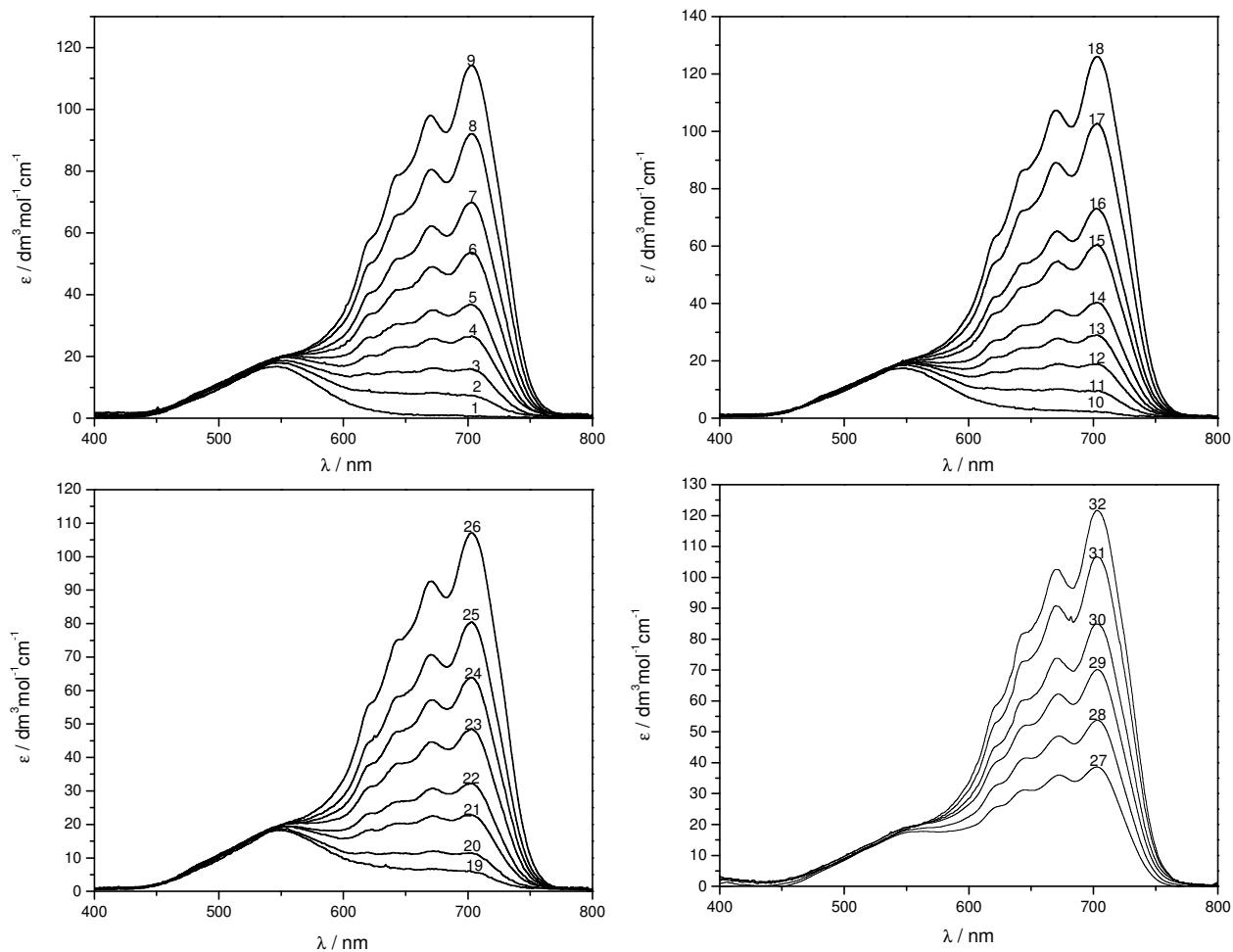
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01221	0,0244	17	0,01042	1,4201
2	0,01201	0,3901	18	0,01032	1,5972
3	0,01185	0,6620	19	0,01208	0,2548
4	0,01170	0,9205	20	0,01195	0,4947
5	0,01162	1,0739	21	0,01179	0,7687
6	0,01159	1,1092	22	0,01175	0,8416
7	0,01143	1,3862	23	0,01165	1,0146
8	0,01047	1,3239	24	0,01149	1,2820
9	0,01036	1,5269	25	0,01047	1,2284
10	0,01215	0,1436	26	0,01038	1,4845
11	0,01188	0,6107	27	0,00821	0,9008
12	0,01182	0,7116	28	0,00816	1,0280
13	0,01168	0,9697	29	0,00811	1,1457
14	0,01156	1,1715	30	0,00805	1,2995
15	0,01136	1,5020	31	0,00798	1,4459
16	0,01058	1,1134	32	0,00795	1,5306

NH₄NO₃·2DMSO
45 °C



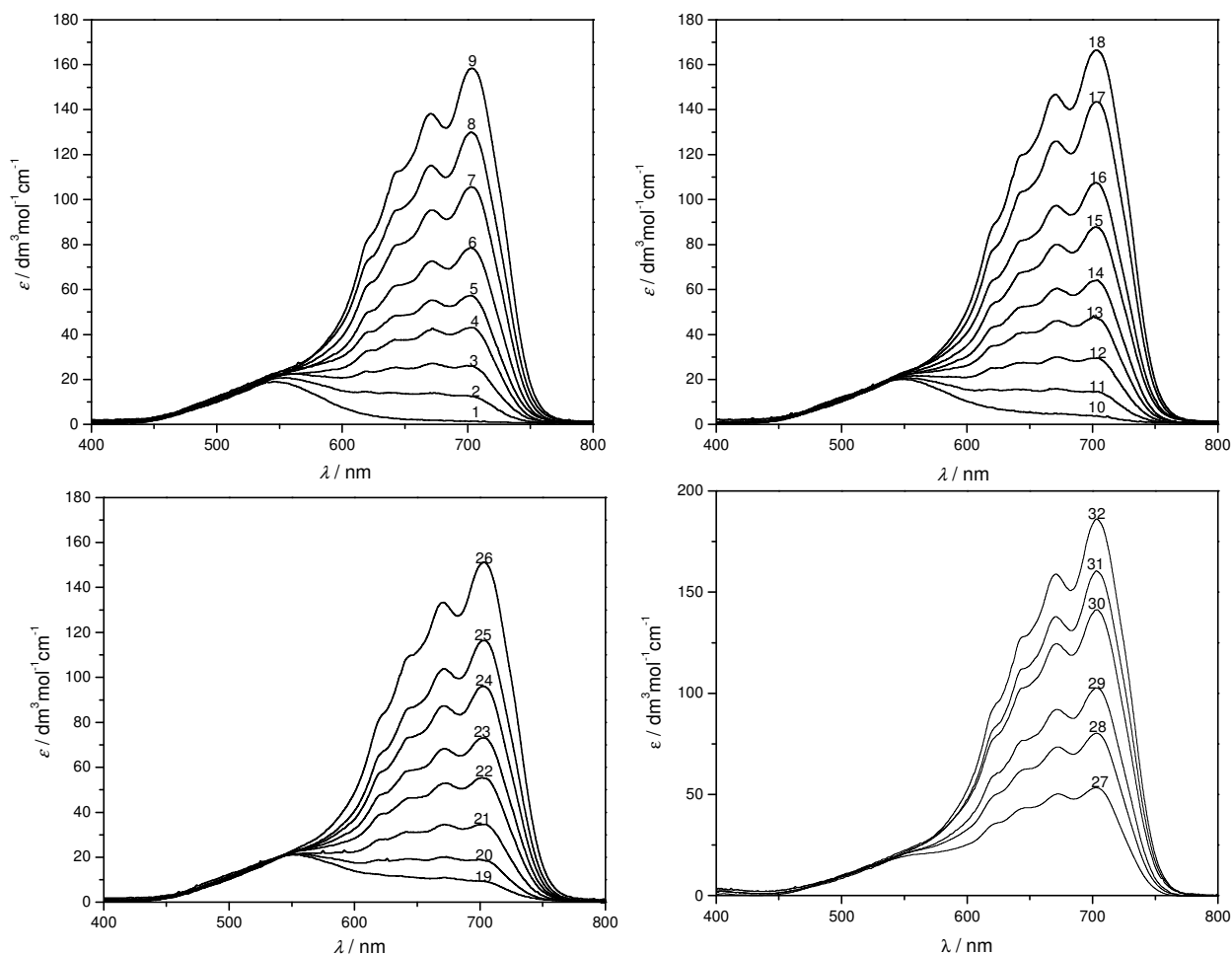
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01213	0,0243	17	0,01034	1,4105
2	0,01193	0,3876	18	0,01025	1,5862
3	0,01178	0,6576	19	0,01120	0,2531
4	0,01163	0,9145	20	0,01187	0,4915
5	0,01154	1,0667	21	0,01171	0,7637
6	0,01152	1,1017	22	0,01167	0,8360
7	0,01135	1,3769	23	0,01157	1,0078
8	0,01040	1,3139	24	0,01142	1,2733
9	0,01029	1,5165	25	0,01045	1,2201
10	0,01207	0,1427	26	0,01031	1,4743
11	0,01180	0,6067	27	0,00815	0,8949
12	0,01175	0,7069	28	0,00810	1,0212
13	0,01160	0,9632	29	0,00805	1,1380
14	0,01148	1,1636	30	0,00799	1,2907
15	0,01129	1,4918	31	0,00793	1,4361
16	0,01051	1,1060	32	0,00790	1,5201

NH₄NO₃·2DMSO
55 °C



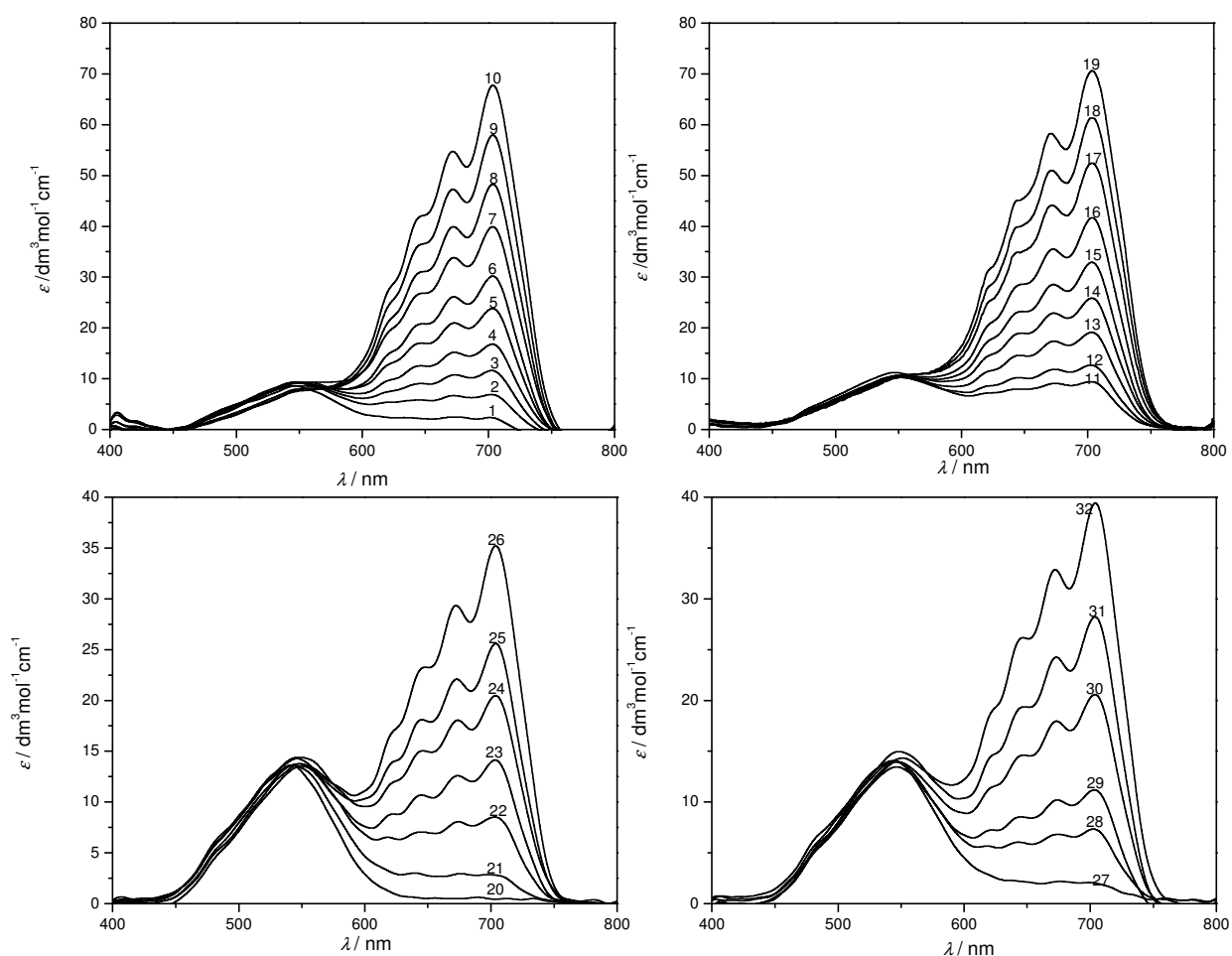
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01206	0,0241	17	0,01027	1,4008
2	0,01185	0,3851	18	0,01018	1,5755
3	0,01170	0,6533	19	0,01193	0,2515
4	0,01155	0,9084	20	0,01179	0,48484
5	0,01146	1,0595	21	0,01164	0,7587
6	0,01144	1,0944	22	0,01159	0,8305
7	0,01128	1,3676	23	0,01149	1,0011
8	0,01033	1,3051	24	0,01134	1,2647
9	0,01022	1,5061	25	0,01038	1,2119
10	0,01199	0,1418	26	0,01024	1,4643
11	0,01173	0,6028	27	0,00810	0,8889
12	0,01167	0,7023	28	0,00805	1,1436
13	0,01152	0,9569	29	0,00800	1,1304
14	0,01140	1,1558	30	0,00794	1,2820
15	0,01121	1,4816	31	0,00788	1,4263
16	0,01044	1,0986	32	0,00784	1,5097

NH₄NO₃·2DMSO
65 °C



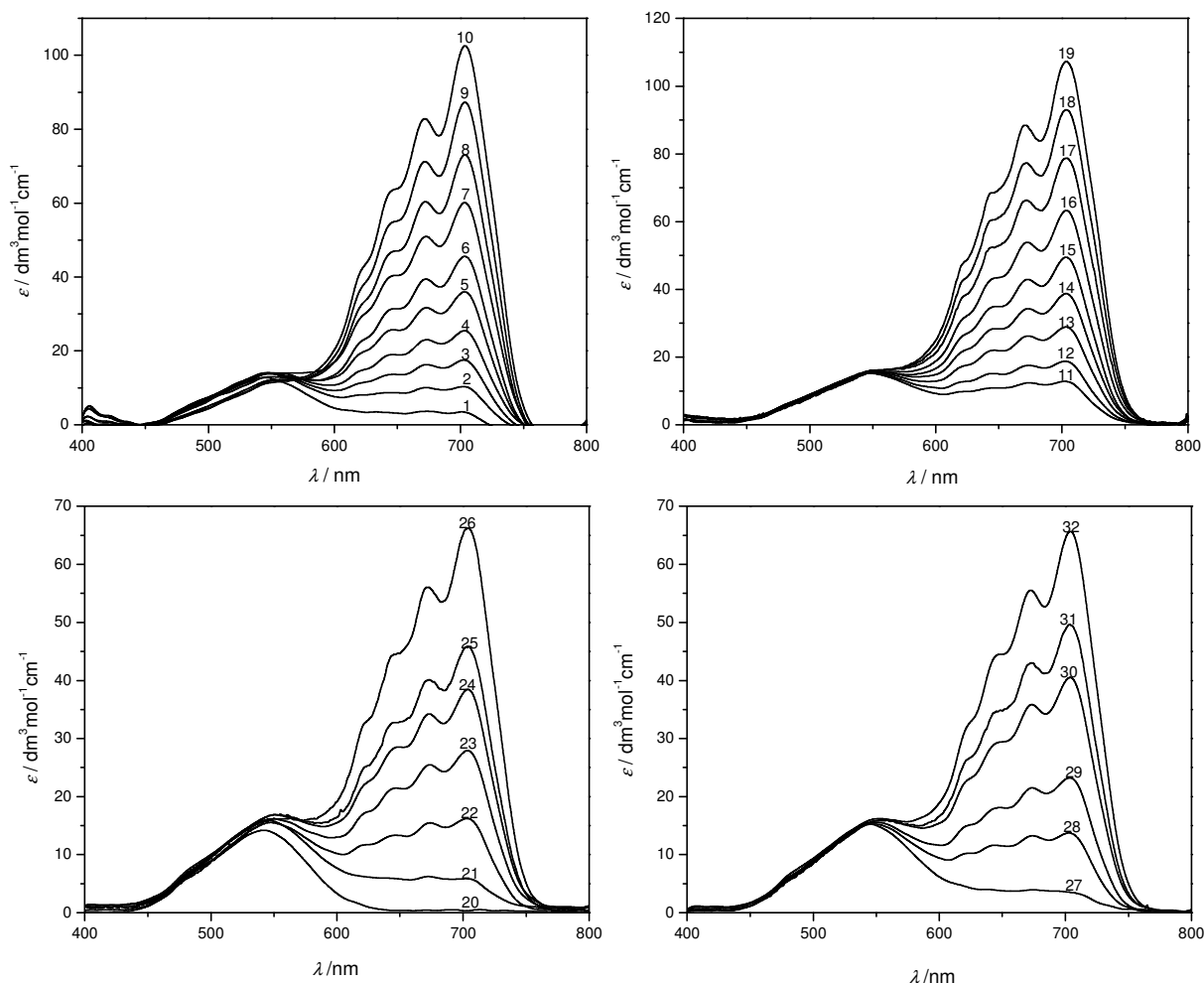
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01198	0,0240	17	0,01020	1,3913
2	0,01178	0,3826	18	0,01011	1,5645
3	0,01162	0,6490	19	0,01185	0,2499
4	0,01147	0,9023	20	0,01172	0,4852
5	0,01138	1,0524	21	0,01156	0,7536
6	0,01136	1,0869	22	0,01152	0,8249
7	0,01120	1,3582	23	0,01142	0,9943
8	0,01026	1,2961	24	0,01126	1,2560
9	0,01015	1,4958	25	0,01031	1,2036
10	0,01192	0,1409	26	0,01017	1,4542
11	0,01165	0,5988	27	0,00805	0,8830
12	0,01159	0,6976	28	0,00799	1,0075
13	0,01144	0,9504	29	0,00795	1,1227
14	0,01133	1,1480	30	0,00788	1,2732
15	0,01113	1,4714	31	0,00782	1,4165
16	0,01037	1,0911	32	0,00779	1,4993

NH₄NO₃·3DMSO
35 °C



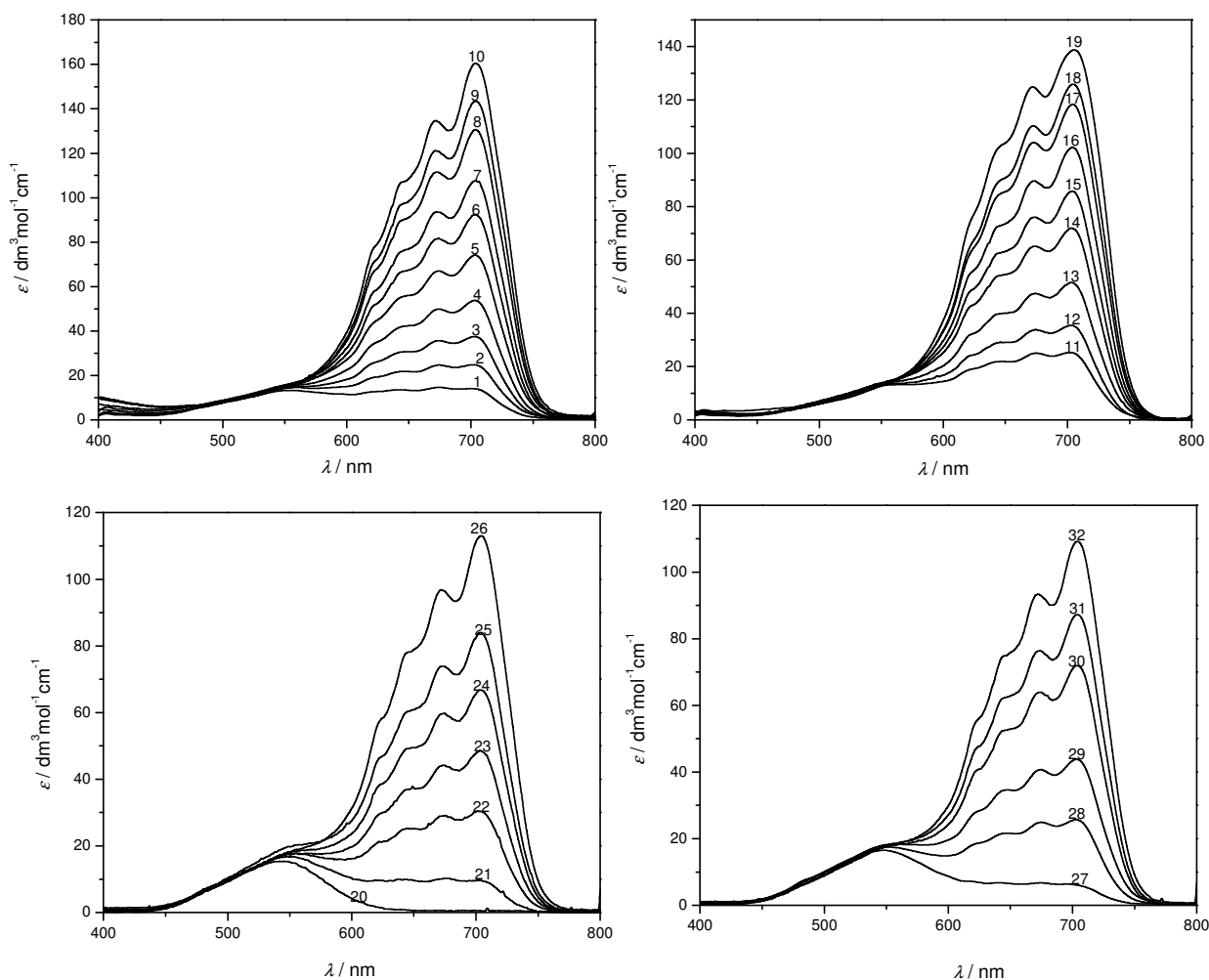
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00693	0,4892	17	0,01069	1,4052
2	0,00689	0,6231	18	0,01063	1,5350
3	0,00685	0,7564	19	0,01057	1,6681
4	0,00682	0,8711	20	0,01203	0,0241
5	0,00678	1,0064	21	0,01181	0,4472
6	0,00675	1,1370	22	0,01166	0,7159
7	0,00671	1,2671	23	0,01156	0,8943
8	0,00668	1,3817	24	0,01151	1,0139
9	0,00664	1,5212	25	0,01145	1,0959
10	0,00660	1,6560	26	0,01130	1,3755
11	0,01104	0,6386	27	0,01184	0,3753
12	0,01099	0,7538	28	0,01168	0,6708
13	0,01093	0,8923	29	0,01159	0,8330
14	0,01087	1,0185	30	0,01148	1,0431
15	0,01081	1,1386	31	0,01142	1,1529
16	0,01075	1,2801	32	0,01130	1,3667

NH₄NO₃·3DMSO
45 °C



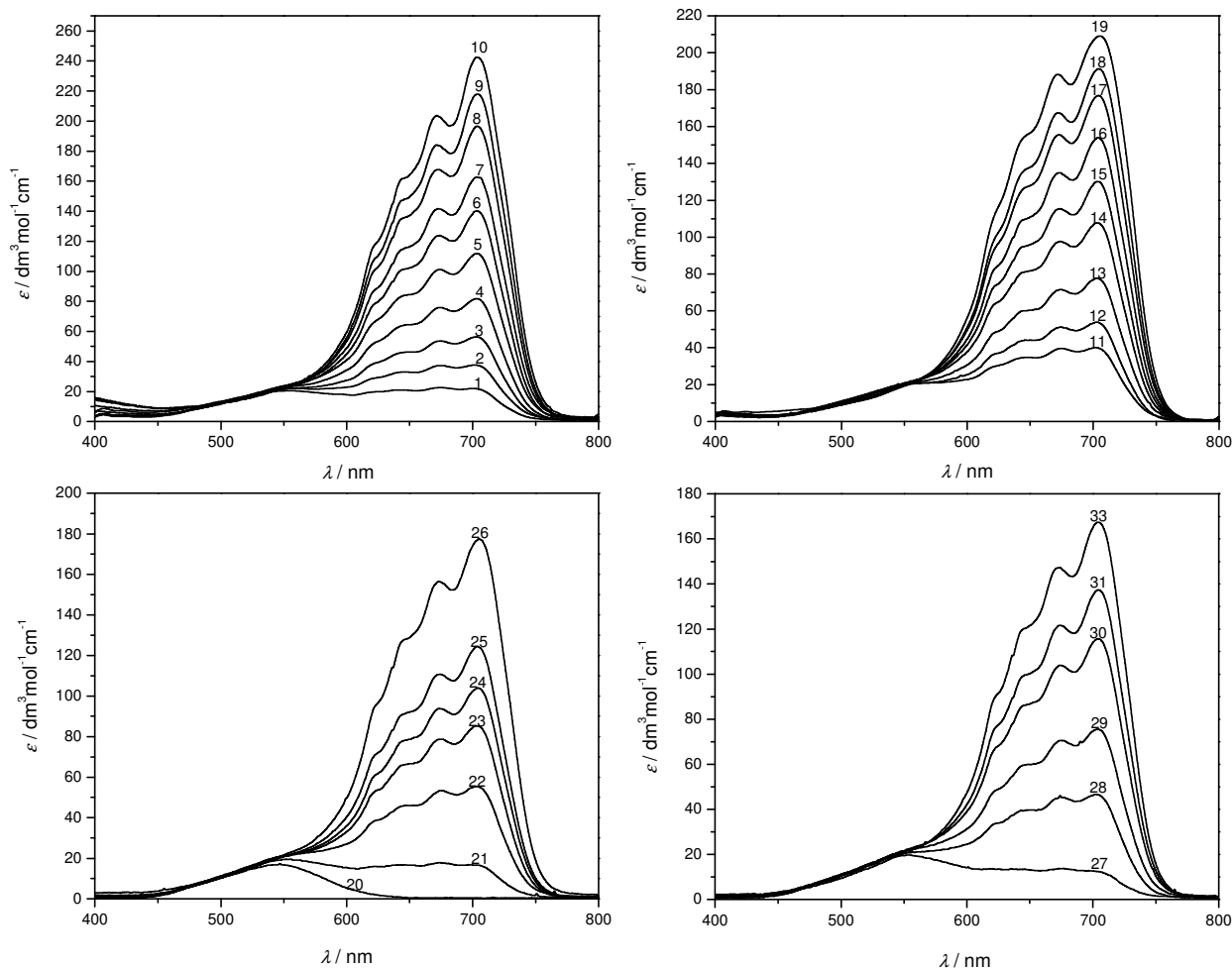
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00690	0,4873	17	0,01066	1,4016
2	0,00686	0,6208	18	0,01060	1,5312
3	0,00683	0,7538	19	0,01054	1,6643
4	0,00680	0,8682	20	0,01196	0,0239
5	0,00676	1,0033	21	0,01174	0,4447
6	0,00673	1,1336	22	0,01159	0,7116
7	0,00669	1,2636	23	0,01149	0,8890
8	0,00667	1,3781	24	0,01144	1,0077
9	0,00662	1,5174	25	0,01138	1,0892
10	0,00658	1,6522	26	0,01123	1,3669
11	0,01100	0,6363	27	0,01177	0,3732
12	0,01095	0,7512	28	0,01161	0,6668
13	0,01089	0,8893	29	0,01152	0,8280
14	0,01084	1,0153	30	0,01141	1,0367
15	0,01078	1,1353	31	0,01135	1,1459
16	0,01072	1,2766	32	0,01123	1,3580

NH₄NO₃·3DMSO
55 °C



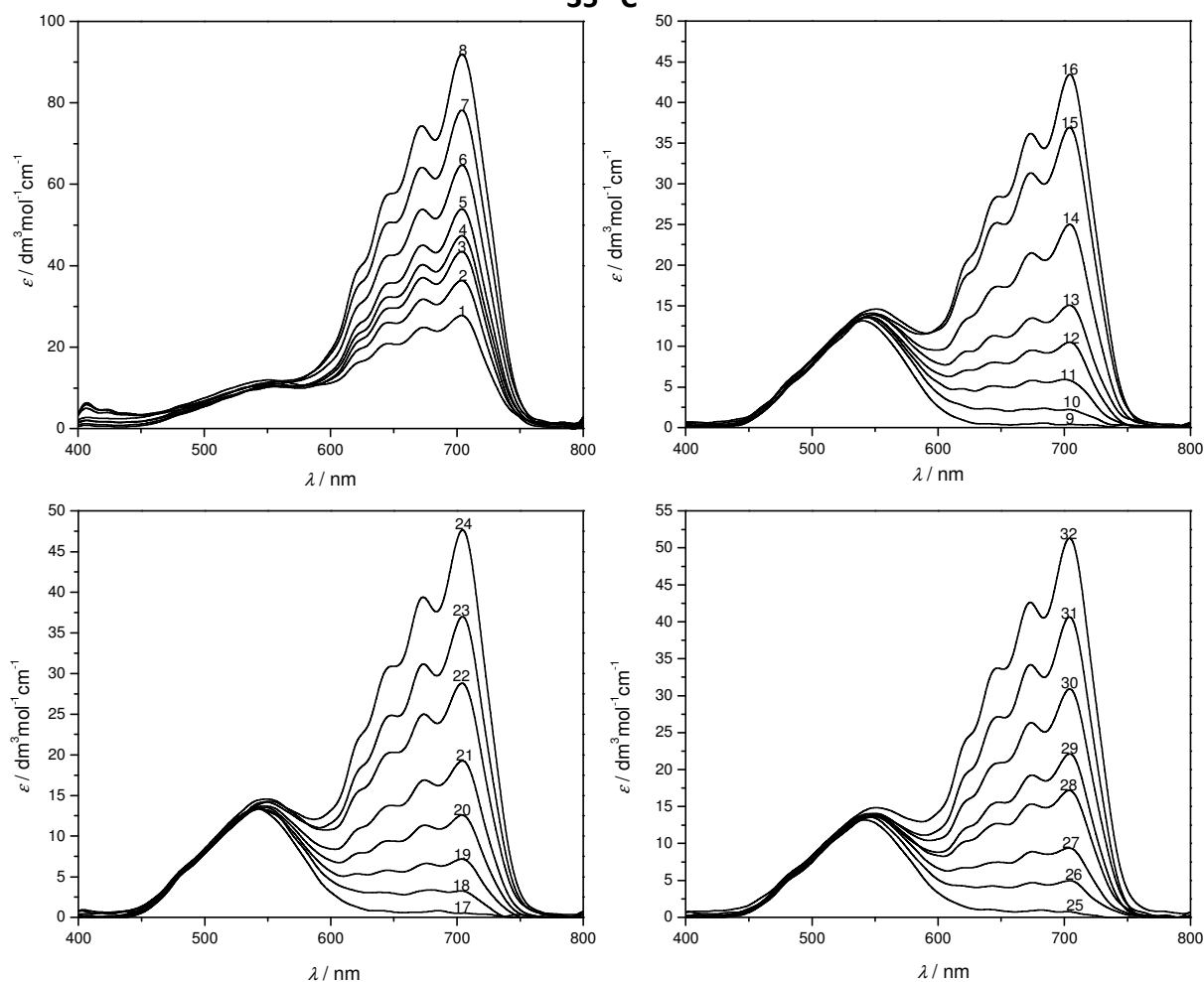
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00687	0,4854	17	0,01064	1,3979
2	0,00684	0,6185	18	0,01058	1,5275
3	0,00681	0,7511	19	0,01052	1,6605
4	0,00678	0,8653	20	0,01190	0,0238
5	0,00674	1,0001	21	0,01168	0,4421
6	0,00671	1,1303	22	0,01152	0,7076
7	0,00667	1,2601	23	0,01142	0,8837
8	0,00664	1,3744	24	0,01137	1,0016
9	0,00660	1,5137	25	0,01131	1,0826
10	0,00657	1,6484	26	0,01116	1,3584
11	0,01096	0,6340	27	0,01170	0,3711
12	0,01091	0,7486	28	0,01155	0,6630
13	0,01085	0,8864	29	0,01146	0,8232
14	0,01080	1,0122	30	0,01134	1,0304
15	0,01075	1,1319	31	0,01128	1,1388
16	0,01069	1,2731	32	0,01116	1,3496

NH₄NO₃·3DMSO
65 °C



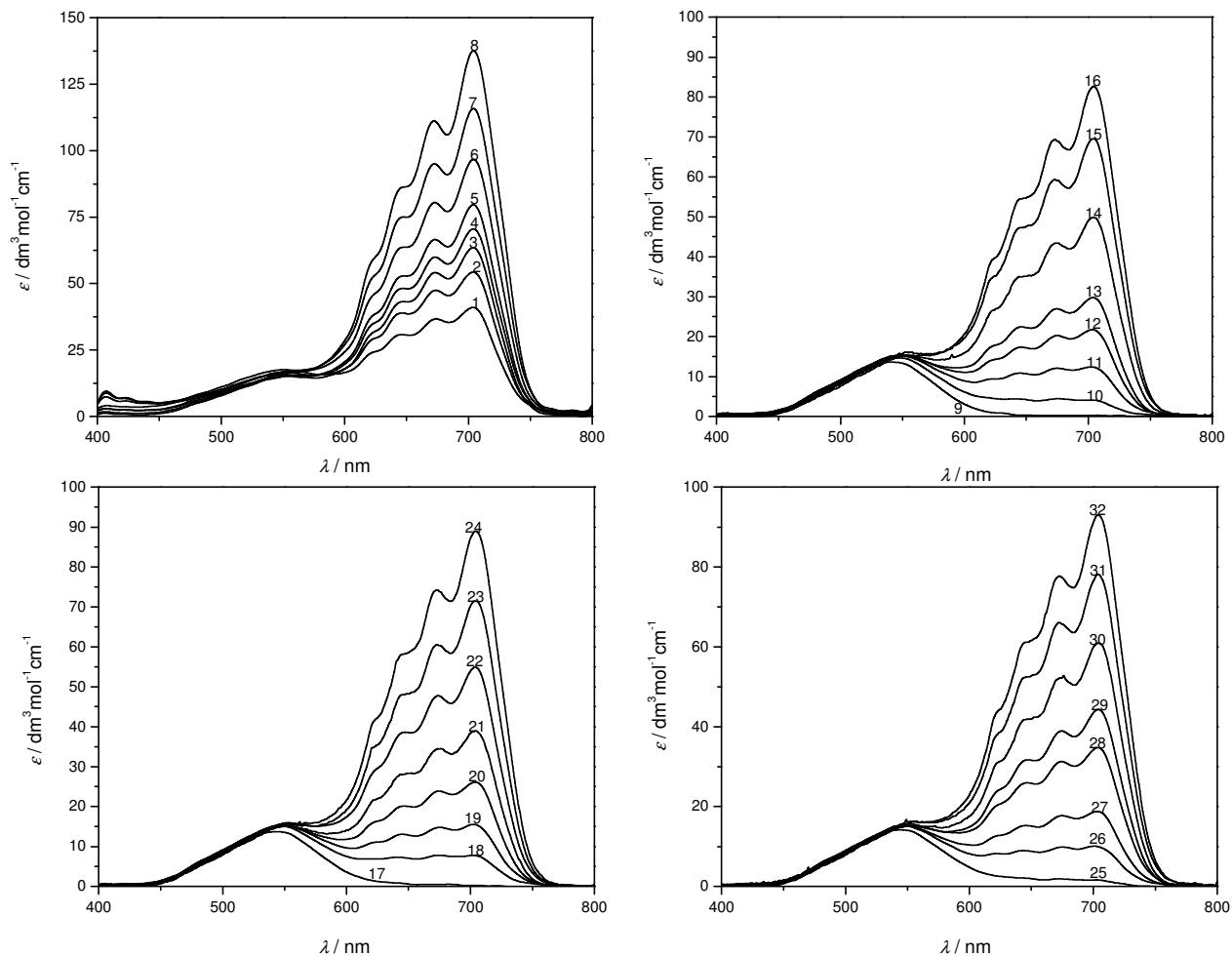
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00685	0,4835	17	0,01061	1,3942
2	0,00681	0,6162	18	0,01055	1,5238
3	0,00678	0,7485	19	0,01050	1,6567
4	0,00675	0,8624	20	0,01183	0,0237
5	0,00672	0,9970	21	0,01161	0,4396
6	0,00669	1,1269	22	0,01145	0,7033
7	0,00665	1,2566	23	0,01136	0,8784
8	0,00662	1,3708	24	0,01330	0,9955
9	0,00659	1,5099	25	0,01124	1,0759
10	0,00655	1,6446	26	0,01109	1,3499
11	0,01092	0,6316	27	0,01164	0,3690
12	0,01087	0,7460	28	0,01148	0,6591
13	0,01082	0,8835	29	0,01139	0,8183
14	0,01077	1,0090	30	0,01127	1,0241
15	0,00107	1,1286	31	0,01121	1,1317
16	0,01066	1,2695	32	0,01109	1,3410

NH₄NO₃·4DMSO
35 °C



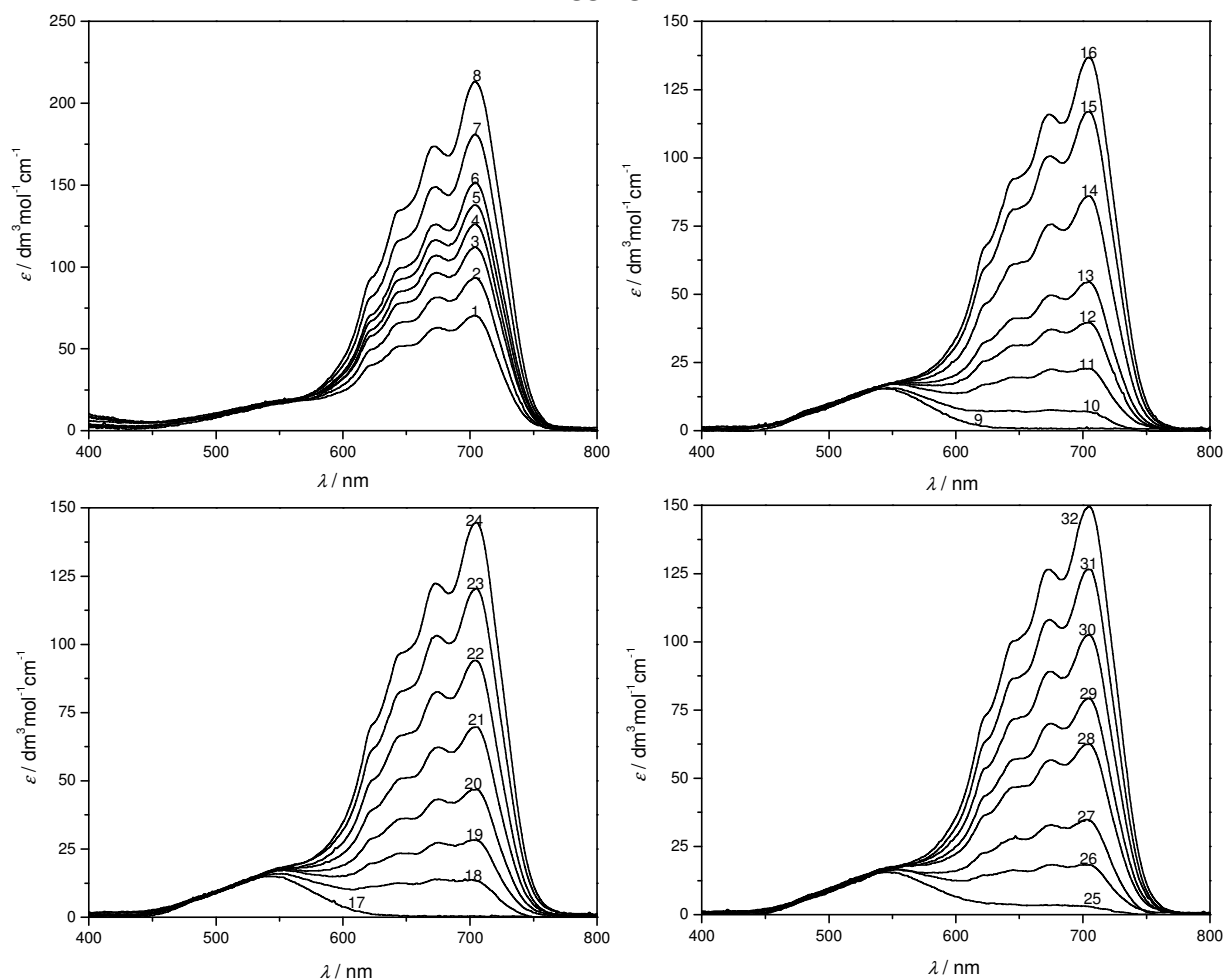
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00734	0,9702	17	0,01062	0,1190
2	0,00502	1,0826	18	0,01095	0,4587
3	0,00727	1,2134	19	0,01088	0,6174
4	0,00498	1,2830	20	0,01081	0,7794
5	0,00722	1,3765	21	0,01074	0,9298
6	0,00494	1,4644	22	0,01067	1,0857
7	0,00491	1,5842	23	0,01065	1,2780
8	0,00488	1,7376	24	0,01056	1,3941
9	0,01113	0,0223	25	0,01104	0,1093
10	0,01100	0,3512	26	0,01093	0,5146
11	0,01091	0,5643	27	0,01086	0,6729
12	0,01083	0,7274	28	0,01076	0,8815
13	0,01079	0,8302	29	0,01075	0,9912
14	0,01072	1,0374	30	0,01068	1,1413
15	0,01061	1,2211	31	0,01026	1,2495
16	0,01059	1,3385	32	0,01022	1,3622

NH₄NO₃·4DMSO
45 °C



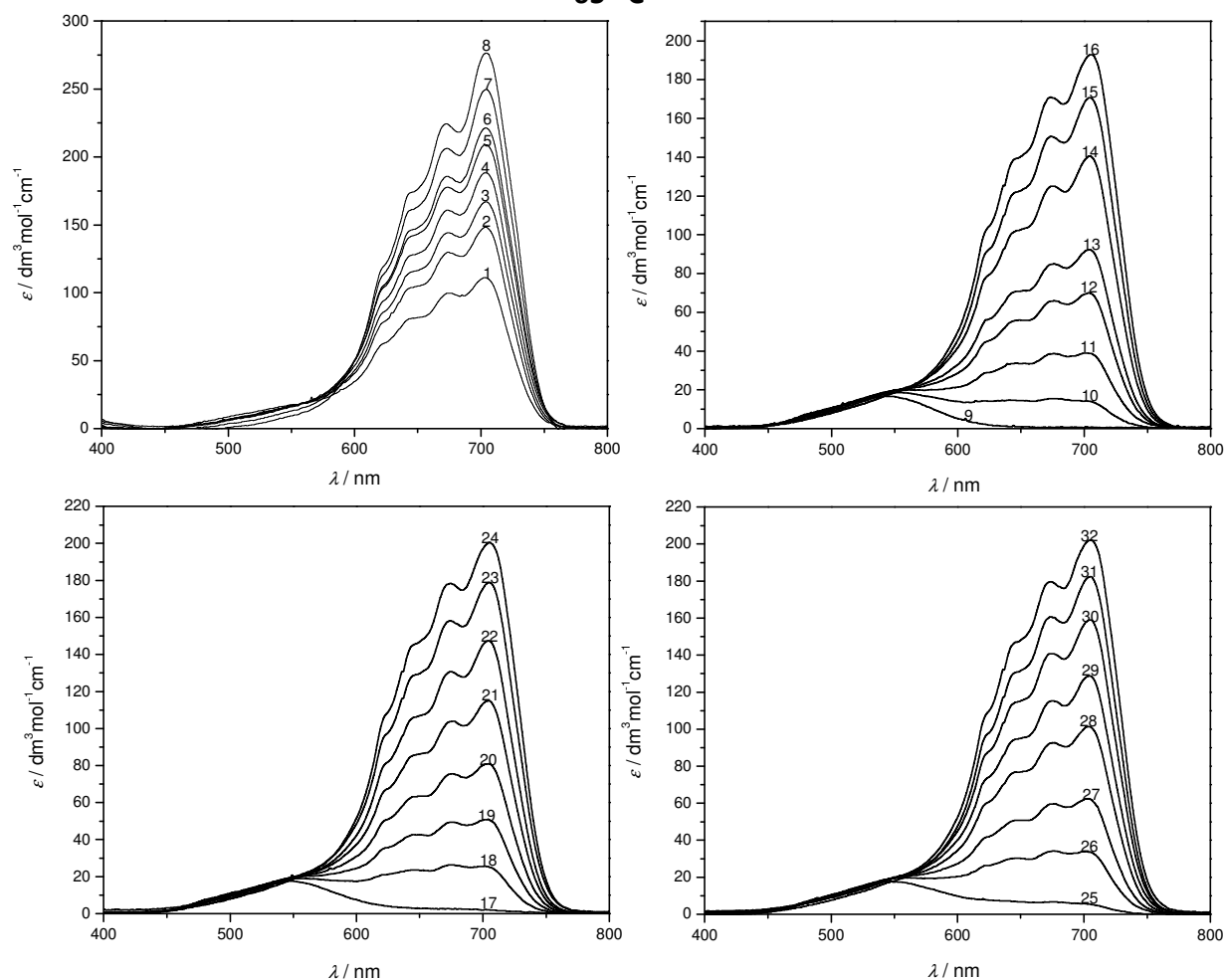
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00729	0,9636	17	0,01069	0,1198
2	0,00498	1,0751	18	0,01088	0,4559
3	0,00722	1,2049	19	0,01081	0,6136
4	0,00494	1,2740	20	0,01074	0,7746
5	0,00717	1,3668	21	0,01068	0,9240
6	0,00490	1,4539	22	0,01061	1,0790
7	0,00487	1,5727	23	0,01058	1,2699
8	0,00484	1,7248	24	0,01049	1,3854
9	0,01107	0,02213	25	0,01098	0,2410
10	0,01093	0,3490	26	0,01086	0,5114
11	0,01084	0,5609	27	0,01079	0,6688
12	0,01077	0,7202	28	0,01070	0,8760
13	0,01072	0,8250	29	0,01068	0,9850
14	0,01066	1,0310	30	0,01061	1,1342
15	0,01054	1,2134	31	0,01033	1,2581
16	0,01052	1,3301	32	0,01028	1,3715

NH₄NO₃·4DMSO
55 °C



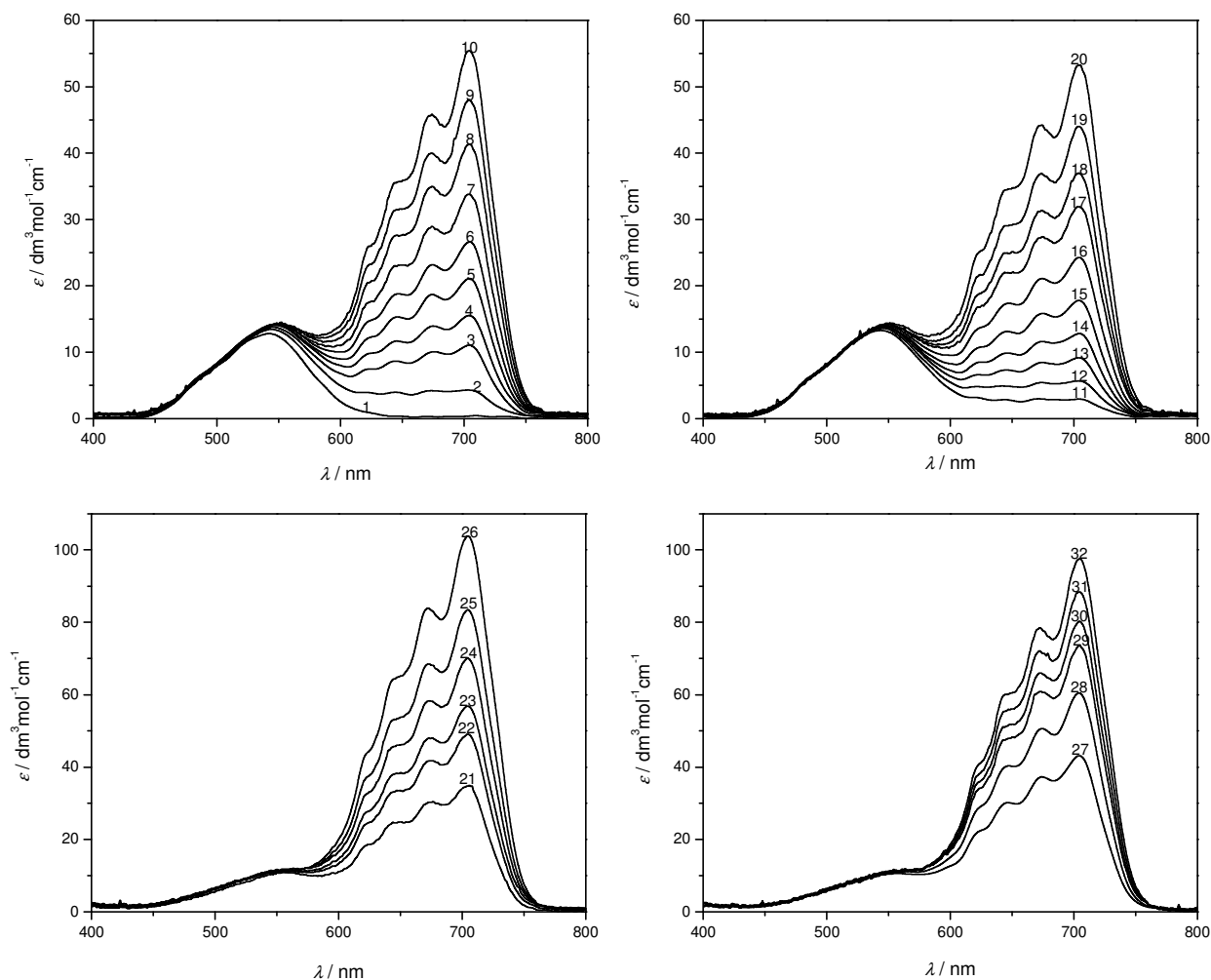
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00725	0,9576	17	0,01078	0,1208
2	0,00495	1,0684	18	0,01082	0,4530
3	0,00717	1,1973	19	0,01075	0,6097
4	0,00491	1,2660	20	0,01068	0,7697
5	0,00712	1,3582	21	0,01061	0,9182
6	0,00487	1,4448	22	0,01054	1,0722
7	0,00484	1,5628	23	0,01051	1,2619
8	0,00481	1,7139	24	0,01043	1,3766
9	0,01100	0,0220	25	0,01091	0,2395
10	0,1086	0,3468	26	0,01079	0,5082
11	0,01077	0,5574	27	0,01072	0,6646
12	0,01070	0,7157	28	0,01063	0,8705
13	0,01065	0,8198	29	0,01061	0,9788
14	0,01059	1,0245	30	0,01054	1,1270
15	0,01048	1,2058	31	0,01039	1,2657
16	0,01045	1,3217	32	0,01034	1,3794

NH₄NO₃·4DMSO
65 °C



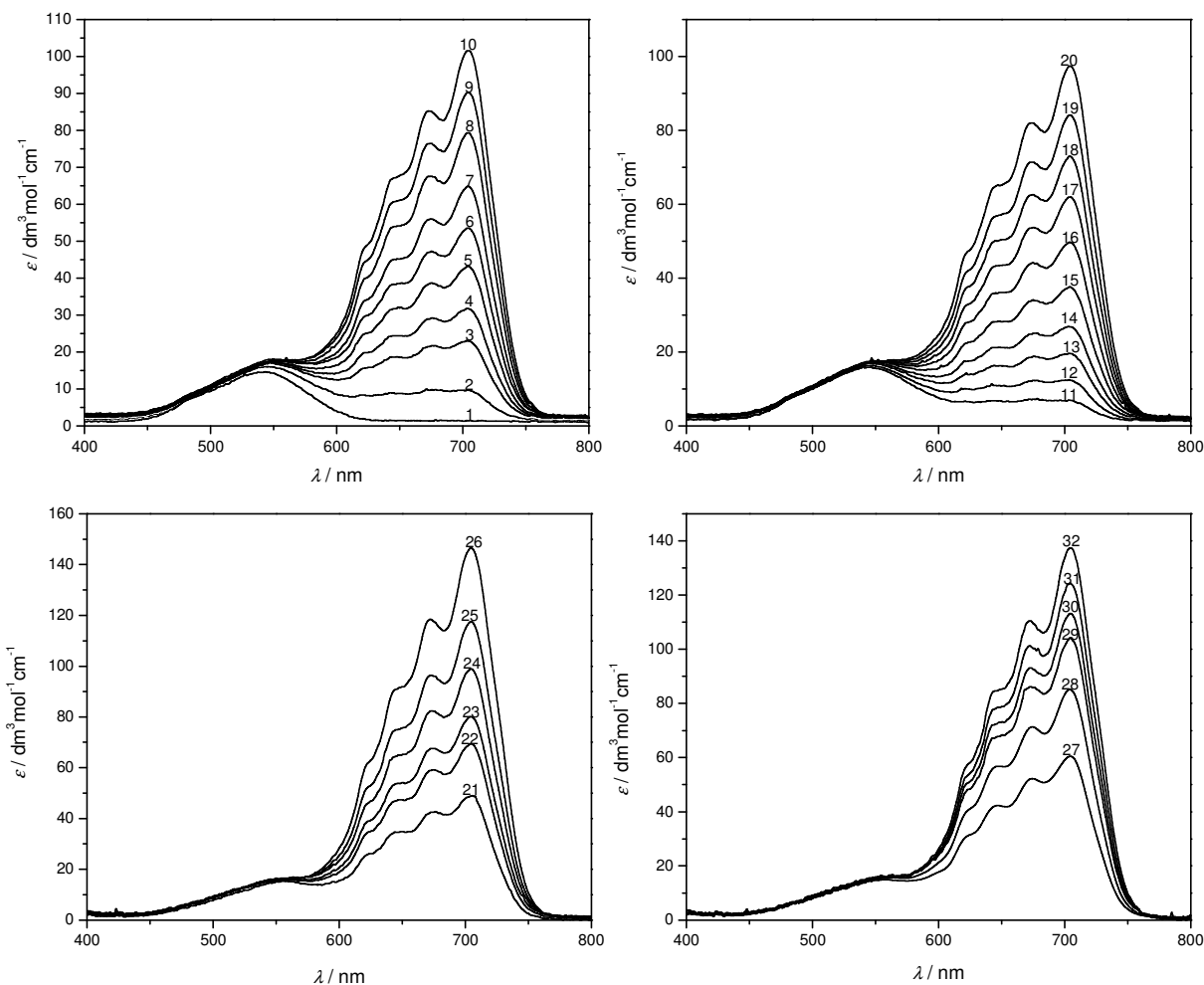
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,00720	0,9515	17	0,01087	0,1218
2	0,00492	1,0616	18	0,01075	0,4502
3	0,00713	1,1898	19	0,01068	0,6060
4	0,00488	1,2580	20	0,01061	0,7649
5	0,00708	1,3496	21	0,01054	0,9124
6	0,00484	1,4356	22	0,01047	1,0655
7	0,00481	1,5529	23	0,01045	1,2541
8	0,00478	1,7030	24	0,01036	1,3680
9	0,01093	0,0219	25	0,01084	0,2380
10	0,01079	0,3447	26	0,01072	0,5050
11	0,01070	0,5539	27	0,01066	0,6604
12	0,01063	0,7113	28	0,01056	0,8651
13	0,01059	0,8147	29	0,01055	0,9727
14	0,01052	1,0180	30	0,01048	1,1200
15	0,01041	1,1982	31	0,01044	1,2714
16	0,01039	1,3134	32	0,01039	1,3863

NH₄NO₃·5DMSO
35 °C



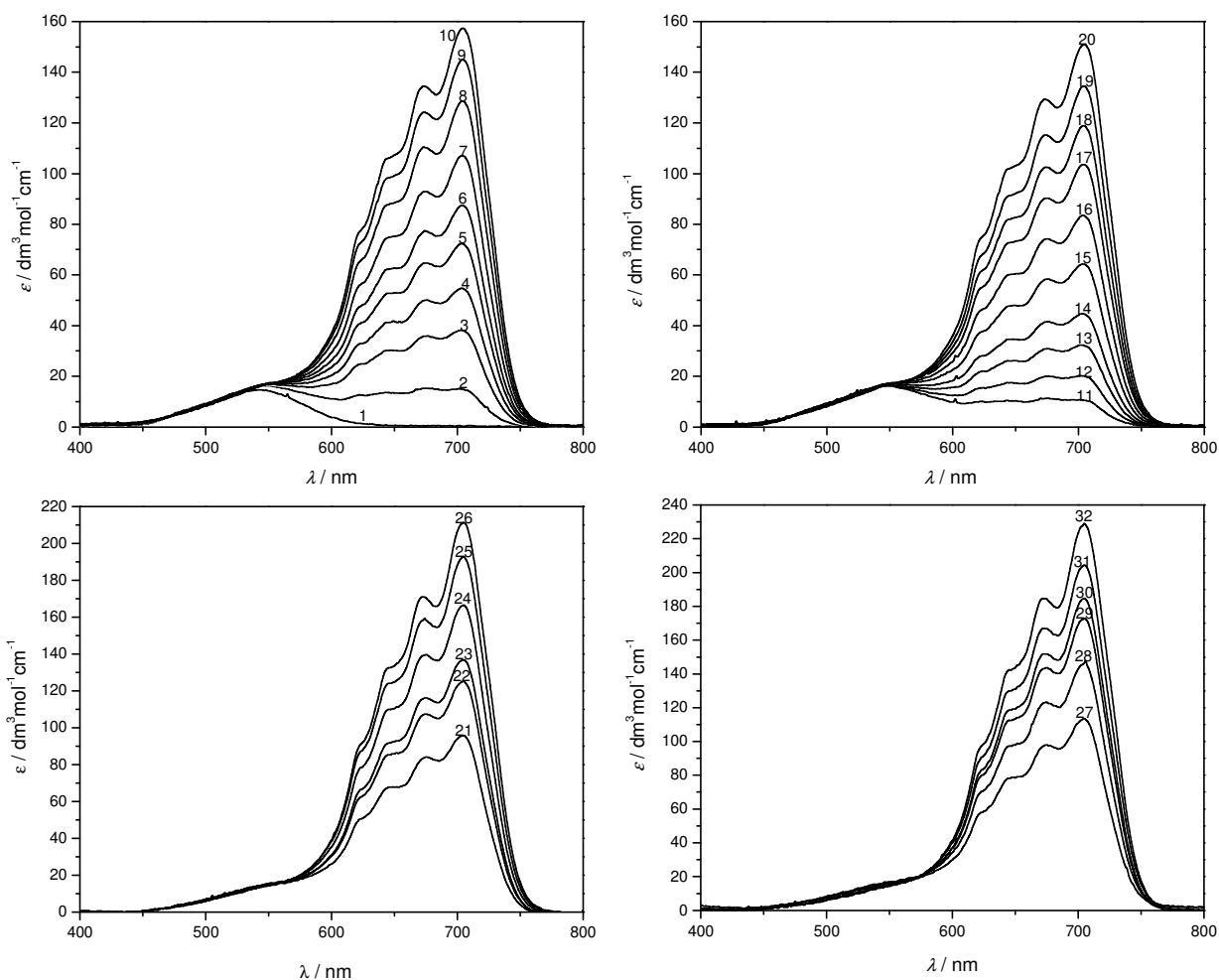
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01164	0,0233	17	0,01109	1,0295
2	0,01134	0,4029	18	0,01105	1,1074
3	0,01131	0,6208	19	0,01100	1,2056
4	0,01126	0,7278	20	0,01093	1,3286
5	0,01119	0,8429	21	0,00668	0,9572
6	0,01114	0,9381	22	0,00668	1,1134
7	0,01108	1,0563	23	0,00664	1,2332
8	0,01102	1,1672	24	0,00660	1,3554
9	0,01097	1,2594	25	0,00655	1,5092
10	0,01091	1,3615	26	0,00648	1,7126
11	0,01146	0,3402	27	0,00445	1,0604
12	0,01140	0,4606	28	0,00441	1,2459
13	0,01164	0,5710	29	0,00438	1,3710
14	0,01129	0,6666	30	0,00436	1,4588
15	0,01123	0,7827	31	0,00433	1,5916
16	0,01116	0,9001	32	0,00430	1,7141

NH₄NO₃·5DMSO
45 °C



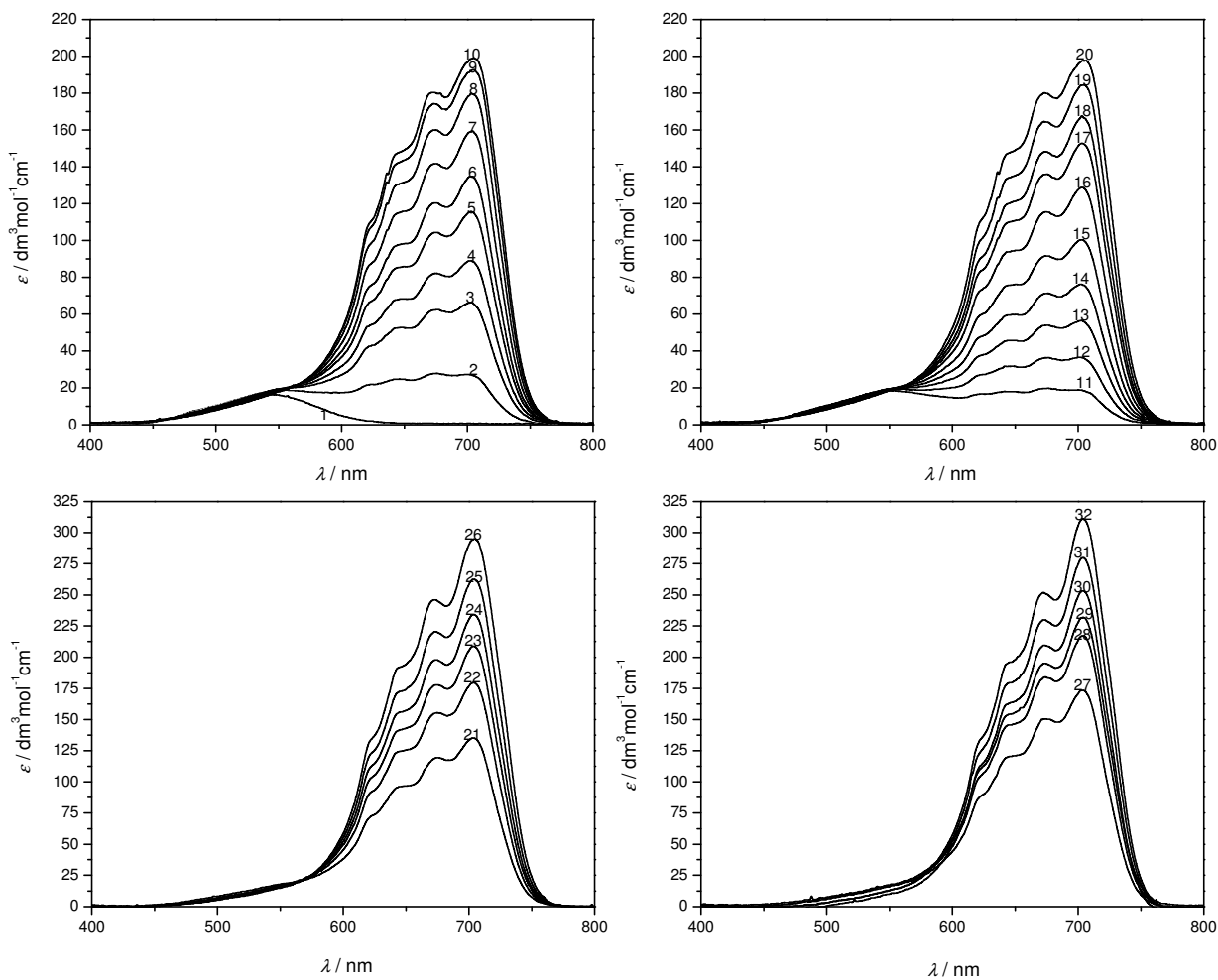
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01157	0,0231	17	0,01103	1,0231
2	0,01135	0,4003	18	0,01098	1,1006
3	0,01124	0,6169	19	0,01093	1,1983
4	0,01118	0,7232	20	0,01087	1,3206
5	0,01112	0,8376	21	0,00663	0,9498
6	0,01107	0,9323	22	0,00663	1,1051
7	0,01101	1,0498	23	0,00659	1,2242
8	0,01095	1,1601	24	0,00655	1,3457
9	0,0109	1,2518	25	0,00650	1,4986
10	0,01085	1,3534	26	0,00644	1,7001
11	0,01138	0,3379	27	0,00441	1,0523
12	0,01132	0,4576	28	0,00437	1,2368
13	0,01127	0,5673	29	0,00435	1,3612
14	0,01122	0,6624	30	0,00433	1,4485
15	0,01116	0,7777	31	0,00430	1,5806
16	0,01109	0,8945	32	0,00427	1,7026

NH₄NO₃·5DMSO
55 °C



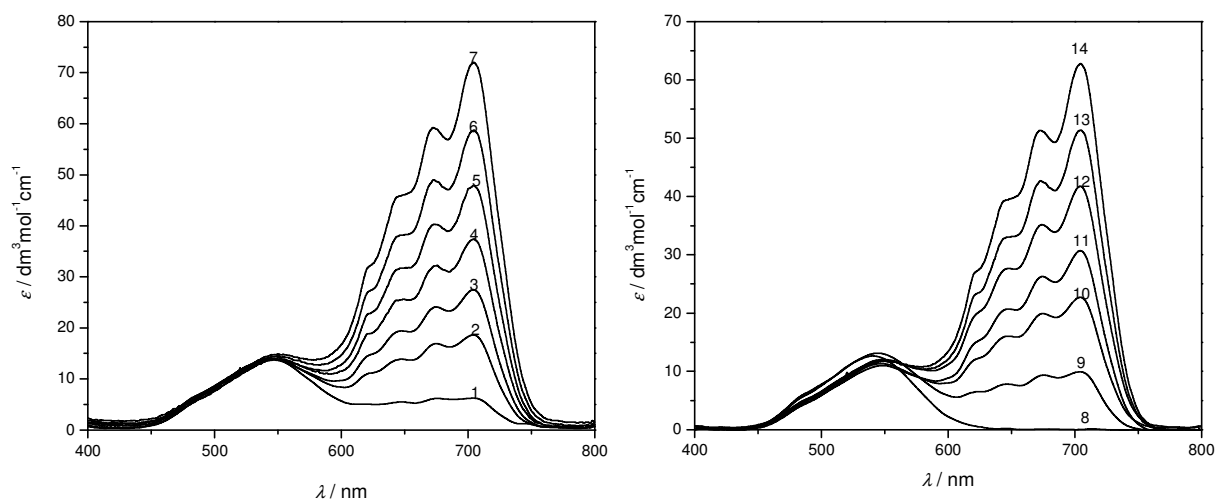
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01149	0,0230	17	0,01096	1,0168
2	0,01128	0,3977	18	0,01092	1,0938
3	0,01117	0,6129	19	0,01087	1,1910
4	0,01111	0,7185	20	0,01080	1,3126
5	0,01105	0,8323	21	0,00659	0,2439
6	0,01100	0,9264	22	0,00659	1,0983
7	0,01094	1,0433	23	0,00655	1,2167
8	0,01089	1,1530	24	0,00652	1,3376
9	0,01084	1,2442	25	0,00647	1,4897
10	0,01078	1,3452	26	0,00640	1,6911
11	0,01131	0,3357	27	0,00439	1,0458
12	0,01125	0,4546	28	0,00435	1,2293
13	0,01119	0,5636	29	0,00432	1,3530
14	0,01114	0,6581	30	0,00430	1,4399
15	0,01109	0,7728	31	0,00427	1,5713
16	0,01102	0,8889	32	0,00425	1,6926

NH₄NO₃·5DMSO
65 °C



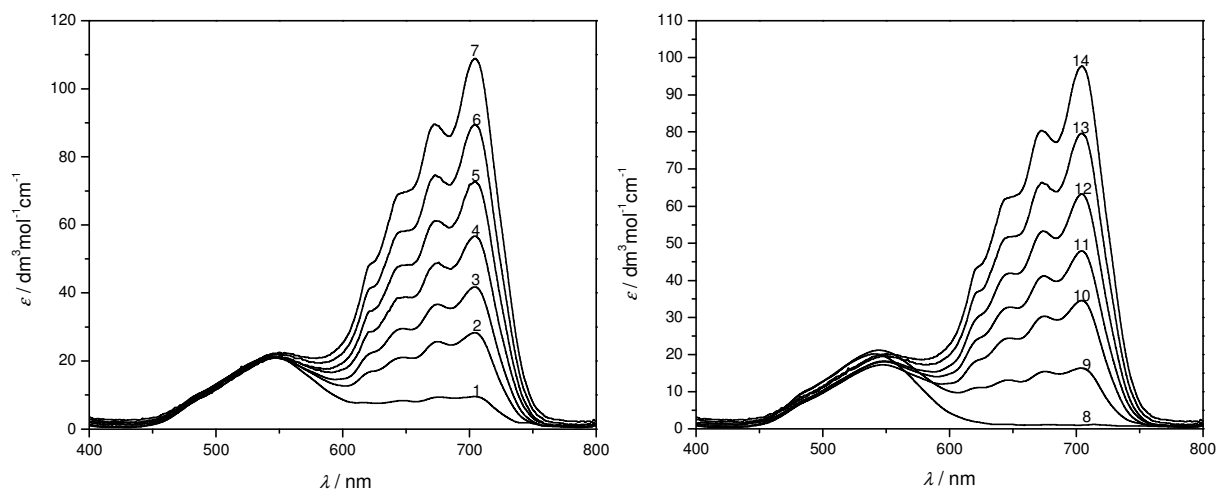
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Br}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01141	0,0228	17	0,01089	1,0104
2	0,01120	0,3950	18	0,01085	1,0870
3	0,01110	0,6089	19	0,01080	1,1837
4	0,01104	0,7139	20	0,01073	1,3047
5	0,01098	0,8271	21	0,00655	0,9379
6	0,01094	0,9206	22	0,00655	1,0915
7	0,01088	1,0368	23	0,00651	1,2093
8	0,01082	1,1459	24	0,00648	1,3295
9	0,01077	1,2366	25	0,00643	1,4808
10	0,01072	1,3371	26	0,00636	1,6812
11	0,01123	0,3335	27	0,00436	1,0393
12	0,01117	0,4516	28	0,00432	1,2218
13	0,01112	0,5599	29	0,00429	1,3448
14	0,01107	0,6538	30	0,00428	1,4313
15	0,01101	0,7678	31	0,00425	1,5620
16	0,01095	0,8832	32	0,00422	1,6827

NH₄NO₃·6DMSO
35 °C



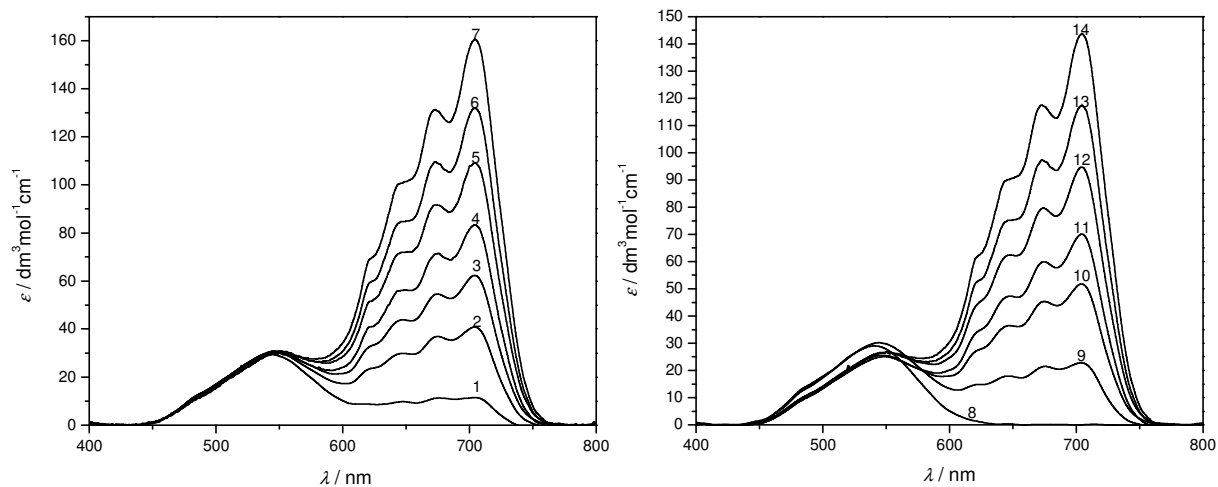
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01344	0,5409	8	0,01365	0,0273
2	0,01329	0,8913	9	0,01337	0,7121
3	0,01322	1,0703	10	0,01326	0,9798
4	0,01314	1,2495	11	0,01317	1,1711
5	0,01306	1,4363	12	0,01311	1,3226
6	0,01297	1,6207	13	0,01302	1,5125
7	0,01289	1,8112	14	0,01294	1,6942

NH₄NO₃·6DMSO
45 °C



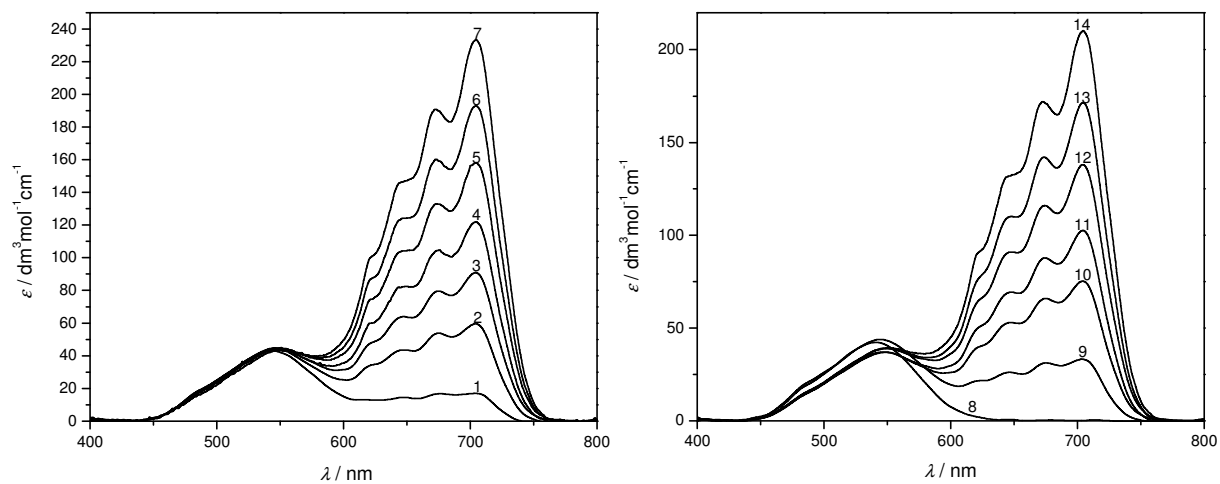
spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01332	0,5360	8	0,01352	0,0270
2	0,01317	0,8831	9	0,01325	0,7055
3	0,01309	1,0604	10	0,01313	0,9707
4	0,01302	1,2379	11	0,01305	1,1602
5	0,01293	1,4229	12	0,01298	1,3103
6	0,01285	1,6055	13	0,01290	1,4984
7	0,01276	1,7941	14	0,01282	1,6783

NH₄NO₃·6DMSO
55 °C



spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01319	0,5310	8	0,01340	0,0268
2	0,01305	0,8748	9	0,01312	0,6989
3	0,01297	1,0505	10	0,01301	0,9616
4	0,01289	1,2262	11	0,01293	1,1493
5	0,01281	1,4094	12	0,01286	1,2980
6	0,01273	1,5903	13	0,01278	1,4842
7	0,01264	1,7771	14	0,01270	1,6624

NH₄NO₃·6DMSO
65 °C



spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$	spektar broj	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol dm}^{-3}$
1	0,01307	0,5260	8	0,01327	0,02655
2	0,01292	0,8665	9	0,01300	0,6924
3	0,01285	1,0405	10	0,01289	0,9525
4	0,01277	1,2146	11	0,01281	1,1384
5	0,01269	1,3960	12	0,01274	1,2856
6	0,01261	1,5751	13	0,01266	1,4701
7	0,01252	1,7601	14	0,01258	1,6465

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	Borko M. Matijević
Mentor: MN	Dr István Zsigrai, red. prof. PMF-a u Novom Sadu
Naslov rada: NR	Građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u rastopima smeše neorganskih soli i polarnih organskih jedinjenja
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/Engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Srbija
Uže geog. područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2011
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 8. Strana: 193. Lit. citata: 273. Tabela: 107. Slika: 291.
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Fizička hemija
Predmetna odrednica/ Ključne reči: PO	rastopi soli, spektrofotometrija, konstante stabilnosti, termodinamika, amonijum-nitrat, dimetilsulfoksid, acetamid
UDK:	Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne

Čuva se: ČU	sredine, 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 rastopima koji sadrže jednu neorgansku so i jedno organsko jedinjenje i/ili vodu pri različitom sastavu sistema i na različitim temperaturama. Jedan od sistema je amonijum-nitrat – acetamid – voda sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0,0, 1,61$ i $2,61$), a drugi sistem je amonijum–nitrat – dimetil-sulfoksid (DMSO) sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ($z = 1 - 6$), na različitim temperaturama (35, 45, 55 i 65 °C).</p> <p>Cilj ovog istraživanja je bio određivanje stabilnosti kompleksa kobalta koji se grade sa sa halogenidnim jonima i komponentama rastvarača, pronalaženje kvalitativne i kvantitativne zavisnosti konstanti stabilnosti kompleksa kobalta(II) sa halogenidnim jonima od temperature i molskog odnosa komponenti sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ odnosno $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$, određivanje termodinamičkih parametara koji karakterišu reakcije asocijacije u ovim sistemima.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	26.03.2009.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: (Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet) KO Predsednik: Član: Član: Član:	<p>Dr Slobodan Gadžurić, docent PMF-a u Novom Sadu Dr István Zsigrai, red. prof. PMF-a u Novom Sadu, u penziji Dr Slavko Mentus, red. prof. Fakultet za fizičku hemiju u Beogradu</p>

**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	Borko M. Matijević
Mentor: MN	Prof. dr István Zsigrai
Title: TI	Formation of cobalt(II) halide complexes in molten mixtures of inorganic salts with polar organic compounds
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	2011
Publisher: PU	Autor's reprint
Publ. place: PP	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Physical description: PD	Chapters: 8; pictures: 291; pages: 193; literature: 273; tables: 107
Scientific field: SF	Chemistry
Scientific discipline: SD	Physical chemistry
Subject/Key words SKW	Molten salt, spectrophotometry, stability constants, thermodynamics, ammonium nitrate, dimethyl sulfoxide, acetamide

UC: Holding data: HD	Faculty of Science, Library of Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
Note: N	None
Abstract: AB	<p>In this dissertation the complex formation between cobalt(II) and halide ions in the melts consisting of one inorganic salt, an organic compound and/or water has been studied at different temperatures. Two molten salt systems have been investigated: 1) ammonium nitrate-acetamide-water system $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 0.0$ 1.61 2.61) and 2) ammonium nitrate-dimethyl sulfoxide $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot z\text{DMSO}$ ($z = 1 - 6$), at four different temperatures: 35, 45, 55 and 65 °C.</p> <p>The purpose of this work was to determine stability of cobalt(II) complexes formed with the halide ions and the components of the solvents, to describe the qualitative and quantitative relationships between the stability of the complexes and the melt composition, as well as the changes in the cobalt(II) coordination due to a complex formation. Thermodynamic parameters for cobalt(II) – halide association process in these melts were also determined.</p>
Accepted by the Scientific Board on: ASB	26.03.2009.
Defended: DE	
Thesis defend board: DB President: Member(Supervisor): Member: Member:	<p>dr Slobodan Gadžurić, Ass. Professor, Faculty of Science, Novi Sad</p> <p>dr István Zsigrai, Full Professor, Faculty of Science, Novi Sad, retired</p> <p>dr Slavko Mentus, Full Professor, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade</p>

BIOGRAFIJA



Borko Milovana Matijević rođen je 19.02.1980. godine u Kikindi, gde je završio osnovnu školu „Đura Jakšić“ i srednju Hemijsko-tehnološku školu. 1999. godine upisuje prvu godinu osnovnih studija na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, gde je 10.02.2004. diplomirao sa prosečnom ocenom 9,08 i stekao zvanje diplomirani hemičar. Po završetku osnovnih studija upisuje magistarske, a kasnije prelazi na doktorske studije. Od letnjeg semestra školske 2003/04. angažovan je na izvođenju nastave iz predmeta Analitička hemija I, a kasnije i na predmetima Računanje u hemiji, Analitička hemija II, Praktikum iz analitičke hemije i Hemija kompleksnih ravnoteža studentima prve, druge i četvrte godine Departmana za hemiju PMF-a. Koautor je dve zbirke zadataka za pripremanje prijemnog ispita iz hemije. Bavi se naučnim radom iz problematike rastopa soli i ima objavljeno više naučnih radova i saopštenja. Član je Srpskog hemijskog društva i hemijskog društva Vojvodine.

u Novom Sadu, 11.04.2011.

Borko Matijević