



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



Sanja D. Dožić

**TERMOHROMNO PONAŠANJE HALOGENIDNIH
KOMPLEKSA KOBALTA(II) U
VIŠEKOMPONENTNIM SISTEMIMA**

-DOKTORSKA DISERTACIJA-

Novi Sad, 2013.

*E*ksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u Laboratoriji za analitičku hemiju na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Tokom studija, kao i u toku same izrade teze, imala sam veliku čast da učim od mog mentora prof. dr. Slobodana Gadžurića. Dugujem mu duboku zahvalnost za neizmerno strpljenje, dragocenu podršku, ljudske i stručne savete i pruženoj prilici da učim i radim ono što volim. Hvala za безусловnu veru u mene.

Posebnu zahvalnost dugujem svom kolegi, ali pre svega prijatelju, docentu dr. Milanu Vranešu na svesrdnoj pomoći, brojnim idejama i sugestijama u toku izrade eksperimentalnog dela i pisanja teze, a iznad svega na poklonjenom vremenu i velikoj iskrenosti.

Ogromnu zahvalnost dugujem i mom profesoru dr. Ištvanu Žigraiju, koji je pokazao veliko interesovanje i svojim korisnim savetima i sugestijama doprineo da ovaj rad bude što bolji.

Najiskrenije se zahvaljujem prof. dr. Đendi Vaštag za sve savete, ali i profesionalne razgovore koji su mogući samo sa vrsnim pedagozima kakva je ona.

Veliku zahvalnost dugujem članovima komisije prof. dr. Aleksandru Nikoliću i prof. dr. Aleksandri Zarubici, kojima se iskreno zahvaljujem na interesovanju i sugestijama oko pisanja ovog rada. Zahvaljujem se prof. dr. Katalin Mesaroš-Sečenji, dr. Berti Barta Holo i Marku Rodiću koji su mi pomogli prilikom termičke i rendgenske analize uzoraka.

Želim da se zahvalim mojim dragim kolegama dr. Borku Matijeviću, Nemanji Baniću, Suzani Apostolov, Snežani Papović, Aleksandru Totu, Nebojši Zecu, Jelici Zorić, Moniki Kinki i Milici Vuleković za svakodnevnu pomoć i veliku podršku tokom rada.

Hvala Mariji Lesjak i Jovani Francuz na velikom prijateljstvu tokom studiranja i rada, a zaposlenima i studentima na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine na interesovanju i kolegijalnosti.

Mom Nikoli hvala na beskrajnom razumevanju.

Mojim roditeljima i sestrama beskrajno hvala na ljubavi i podršci.

Novi Sad, oktobar 2013.

Sanja Dožić

SADRŽAJ

I. UVOD	1
I.1. CILJ RADA	3
I.2. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA O GRAĐENJU KOMPLEKSA METALA U RAZLIČITIM SISTEMIMA	4
I.2.1. PROUČAVANJE HALOGENIDNIH KOMPLEKSA METALA U SISTEMIMA SA VISOKOM TAČKOM TOPLJENJA	4
I.2.2. PROUČAVANJE HALOGENIDNIH KOMPLEKSA METALA U SISTEMIMA SA NISKOM TAČKOM TOPLJENJA	6
I.2.2.1. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA METALA U VODENIM RASTOPIMA SOLI	7
I.2.2.2. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA METALA U ORGANSKIM RASTVARAČIMA I SMEŠAMA NEORGANSKIH SOLI SA ORGANSKIM SUPSTANCAMA	8
I.2.2.3. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA METALA U JONSKIM TEČNOSTIMA	9
I.3. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA O GRAĐENJU HALOGENIDNIH KOMPLEKSA KOBALTA(II)	11
II. TEORIJSKI DEO	14
II.1. HROMOTROPNI EFEKAT	14
II.1.1. TERMOHROMNI EFEKAT	14
II.1.1.1. MEDIJUMI ZA ISPITIVANJE TERMOHROMNOG EFEKTA SUPSTANCI	16
II.1.1.2. PRIMENA TERMOHROMNOG EFEKTA	20
II.1.2. SOLVATOHROMNI EFEKAT	21
II.1.2.1. ELEKTROSTATIČKI MODEL	22
II.1.2.2. EMPIRIJSKE SKALE KAO MODEL ZA PROCENU KOORDINACIONIH SVOJSTAVA MOLEKULSKIH RASTVARAČA	22
II.1.2.3. SOLVATACIONI MODEL	27
II.1.2.4. SOLVATACIJA KATJONA DONORSKIM RASTVARAČIMA	27
II.1.2.5. SOLVATACIJA ANJONA DONORSKIM RASTVARAČIMA	28
II.1.2.6. FORMIRANJE KOMPLEKSA U DONORSKIM RASTVARAČIMA	28
II.1.2.7. SOLVATOHROMNE SUPSTANCE	30
II.1.3. FOTOHROMNI EFEKAT	32
II.1.4. PIEZOHROMNI EFEKAT	33
II.1.5. MAGNETOHROMNI EFEKAT	33
II.1.6. ELEKTROHROMNI EFEKAT	33
II.2. MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE	34
II.3. IDEALNI I REALNI RASTVORI	37
II.3.1. PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE	37
II.3.2. PARCIJALNE MOLARNE ZAPREMINE	38
II.3.3. PRIVIDNE MOLARNE ZAPREMINE	40
II.3.4. DODATNE MOLARNE ZAPREMINE	41
II.4. OPŠTA SVOJSTVA ISPITIVANIH SUPSTANCI	43
II.4.1. SVOJSTVA I PRIMENA AMONIJUM-NITRATA	43
II.4.2. SVOJSTVA I PRIMENA FORMAMIDA	43
II.4.3. SVOJSTVA I PRIMENA N-METILFORMAMIDA	45
II.4.4. SVOJSTVA I PRIMENA N,N-DIMETILFORMAMIDA	47
II.4.5. SVOJSTVA I REAKCIJE KOMPLEKSNIH JEDINJENJA KOBALTA(II)	48
III. EKSPERIMENTALNI DEO	51
III.1. APARATURA	51
III.2. HEMIKALIJE I RASTVORI	52
III.2.1. HEMIKALIJE	52

III.2.2. PRIPREMANJE RASTVORA ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKA MERENJA	53
III.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE	54
III.3.1. MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA	54
III.3.2. MERENJE GUSTINE RASTVORA	55
III.3.3. MERENJE ELEKTRIČNE PROVODLJIVOSTI	57
III.3.4. MERENJE VISKOZNOSTI RASTVORA	58
III.3.5. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA	59
III.3.6. RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA	60
III.3.7. ODREĐIVANJE TAČKE TOPLJENJA I EKSPLOZIVNOSTI NOVOSINTETISANOG Co(ClO ₄) ₂ ·6NMF	60
IV. REZULTATI I DISKUSIJA	62
IV.1. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA ISPITIVANIH SISTEMA	62
IV.1.1. REZULTATI MERENJA GUSTINA I VOLUMETRIJSKE OSOBINE ISPITIVANIH SISTEMA	62
IV.1.1.1. SISTEM AMONIJUM-NITRAT + FORMAMID	63
IV.1.1.2. SISTEM AMONIJUM-NITRAT + N-METILFORMAMID	72
IV.1.1.3. SISTEM AMONIJUM-NITRAT + N,N-DIMETILFORMAMID	78
IV.1.1.4. POREĐENJE VOLUMETRIJSKIH OSOBINA ISPITIVANIH SISTEMA	85
IV.1.2. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA U ISPITIVANIM SISTEMIMA	89
IV.1.3. REZULTATI MERENJA VISKOZNOSTI SISTEMA AMONIJUM-NITRAT + FORMAMID	97
IV.2. RENDGENO-STRUKTURNA I TERMIČKA ANALIZA Co(ClO₄)₂·6NMF	103
IV.3. APSORPCIONI SPEKTRI. UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA I TEMPERATURE	105
IV.3.1. APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT + FORMAMID	106
IV.3.2. APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT + N-METILFORMAMID	111
IV.3.3. APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT + N,N-DIMETILFORMAMID	115
IV.4. KONSTANTE STABILNOSTI HLORO KOMPLEKSA KOBALTA(II)	117
IV.4.1. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI POMOĆU PROGRAMA STAR	118
IV.4.2. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI POMOĆU PROGRAMA HYPESPEC	125
IV.5. IZRAČUNATI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA	130
IV.6. DIJAGRAMI RASPODELA KOMPLEKSNIH ČESTICA	133
IV.7. TERMODINAMIČKI PARAMETRI ZA REAKCIJE GRAĐENJA KOMPLEKSA KOBALTA(II) U ISPITIVANIM SISTEMIMA	137
IV.8. TERMOHROMNI EFEKAT U ISPITIVANIM SISTEMIMA	141
V. IZVOD	150
VI. SUMMARY	153
VII. LITERATURA	156
VIII. PRILOG	CD

I. UVOD

Ljudsko društvo danas koristi različite izvore energije kao što su: drvo, ugalj, sirova nafta, prirodni gas, uljni škriljci, biomasa, vodena snaga, plima i oseka, nuklearna fuzija i fisija, energija vetra i morskih talasa, geotermalna energija i energija Sunčevog zračenja. Kao posledica upotrebe klasičnih izvora energije, kao i zbog povećanja njihove cene na tržištu, sve je veća zainteresovanost za korišćenje takozvanih alternativnih izvora energije, od kojih je najznačajnija energija Sunčevog zračenja.

Danas se Sunčeva (solarna) energija uglavnom koristi u stambenim prostorima (za grejanje prostorija, zagrevanje vode), poljoprivredi (staklenici, plastenici, sušenje poljoprivrednih proizvoda), a u poslednje vreme sve su zastupljenije i solarne elektrane. Plastenici su posebno pogodni kao objekti za primenu solarne energije (Kürklü, 1998.).

Prema podacima iz literature, (Telkes, 1974.) oko 80% toplotne energije dobijene sagorevanjem fosilnih goriva, a koja se koristi za zagrevanje stambenih i poslovnih zgrada, može biti zamenjena solarnom energijom.

Međutim, jedan od velikih problema današnjice jeste i skladištenje solarne energije. Kao jedan od najefikasnijih načina skladištenja ove energije jeste skladištenje u hemijskim sistemima.

Stoga su u ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani različiti sistemi u cilju pronalazjenja takvog materijala koji ima mogućnost istovremene kontrole temperature i osenčenja sa jedne strane, a sa druge ima sposobnost skladištenje energije. Upotrebom takvih sistema koristi se lako dostupna Sunčeva energija.

Prema postojećim podacima (Službeni glasnik Republike Srbije, 2007.; Mihajlov, 2010.; Tešić i dr., 2011.) naša zemlja ima ogroman potencijal za korišćenje solarne energije. U zemljama Evropske Unije postoje propisi (Directive European Union, 2009.) koji regulišu smanjenje upotrebe fosilnih goriva i njihovu zamenu obnovljivim izvorima energije. Zato su ispitivanja u ovoj oblasti izuzetno važna i značajna, ne samo kod nas, već i šire. Usklađivanjem zakonodavstva iz oblasti energetike naše zemlje, sa zakonima EU pretpostavlja se da će istraživanja u ovoj oblasti kod nas postati sve intenzivnija.

Istraživački pravci u ovoj oblasti obuhvataju studije novih materijala, njihovu fizičko-hemijsku karakterizaciju, kao i proučavanja optičkih svojstava termohromnih supstanci koji su obično prelazni materijali. Takav je na primer kobalt(II) jon, koji sa različitim ligandima gradi komplekse koji podležu reverzibilnim promenama optičkih osobina koje se dešavaju kao odgovor na promenu temperature. Takođe, promena boje od blede ružičaste do tamno plave je posledica promene geometrije kompleksa kobalt(II) jona i ukoliko su ovi procesi endotermni i

kombinovani sa materijalima pogodne latentne ili specifične toplote topljenja, mogu biti iskorišćeni za skladištenje energije. Reverzibilnost ovih procesa može da obezbedi konstantnu temperaturu u stambenim zgradama i u staklenicima koji se koriste za gajenje biljaka u slučajevima promenljivih klimatskih uslova.

I.1. CILJ RADA

Predmet ove doktorske disertacije je proučavanje građenja i termohromnog ponašanja hloro kompleksa kobalt(II) jona u tri različita medijuma koji se sastoje od neorganske soli (amonijum-nitrata) i molekuskog rastvarača, pomešanih u različitim molskim odnosima, i to:

- ❖ amonijum-nitrat + formamid (FA)
- ❖ amonijum-nitrat + *N*-metilformamid (NMF) i
- ❖ amonijum-nitrat + *N,N*-dimetilformamid (DMF)

Ispitivanja će biti rađena na različitim temperaturama u intervalu od 308,15 do 348,15 K. Za navedene sisteme, a u cilju njihove fizičko-hemijske karakterizacije, biće izmerene gustine, električne provodljivosti i viskoznosti na različitim temperaturama i u širokom opsegu koncentracija amonijum-nitrata. Iz izmerenih vrednosti gustina biće izračunate parcijalne i prividne molarne zapremine pojedinih komponenti, odnosno njihove vrednosti pri beskonačnom razblaženju rastvora. Isto tako, biće izračunati i koeficijenti termičkog širenja rastvora pri različitim koncentracijama amonijum-nitrata u ispitivanom temperaturnom intervalu. Na osnovu podataka volumetrijskih, konduktometrijskih i viskozimetrijskih merenja, biće razmotrene vrste interakcija koje se javljaju između čestica komponenti rastvarača, što će pomoći razumevanju mehanizama reakcija kompleksiranja kobalta(II) koji se odvijaju u ispitivanim medijumima.

Građenje hloro kompleksa kobalta(II) biće proučavano spektrofotometrijskom metodom u vidljivom delu spektra, a analizom apsorpcionih spektara biće razmotrena promena geometrije kompleksa pri reakcijama asocijacije. Na osnovu rezultata spektrofotometrijskih merenja pomoću odgovarajućih računarskih programa, biće izračunate konstante stabilnosti nastalih kompleksa na različitim temperaturama. Termodinamički parametri za reakcije kompleksiranja kobalta(II) biće izračunati na osnovu dobijenih konstanti stabilnosti.

U radu će biti upoređene izračunate konstante stabilnosti nastalih kompleksa kao i termodinamički parametri koji karakterišu reakcije nastajanja hloro kompleksa kobalta(II) u svim ispitivanim sistemima. Na osnovu dobijenih vrednosti biće razmotren uticaj sastava rastvarača (solvatohromni efekat) i temperature (termohromni efekat) na reakcije kompleksiranja kobalta(II).

Takođe, dobijeni podaci koji govore o interakcijama u ispitivanim medijumima će biti upoređeni sa spektrofotometrijskim podacima i na taj način objašnjen uticaj interakcija na spektralne promene hloro kompleksa kobalta(II) u cilju pronalaženja najpogodnijeg medijuma za primenu termohromizma u praksi.

I.2. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA O GRAĐENJU KOMPLEKSA METALA U RAZLIČITIM SISTEMIMA

Sistemi u kojima se ispituju reakcije građenja kompleksa metala grubo se mogu podeliti na medijume sa visokom i niskom tačkom topljenja. Ova tematika postala je predmet proučavanja mnogih naučnika u proteklih pedesetak godina. Ovde ćemo dati kratak pregled samo onih radova koji su bili od važnosti prilikom izrade ove doktorske disertacije. To su radovi koji se bave proučavanjem reakcija građenja halogenidnih kompleksa metala u sistemima sa visokom tačkom topljenja, odnosno anhidrovanim rastopima soli, i sistemima sa niskom tačkom topljenja u koje spadaju: vodeni rastopi soli, smeše neorganska so + organski rastvarač, čisti organski rastvarači i njihove smeše, kao i jonske tečnosti.

I.2.1. PROUČAVANJE HALOGENIDNIH KOMPLEKSA METALA U SISTEMIMA SA VISOKOM TAČKOM TOPLJENJA

Kao što je već rečeno, sistemi koji imaju visoku tačku topljenja su anhidrovani rastopi soli. Ranije su bili posebno interesantni, jer se u njima može obezbediti veoma visoka koncentracija rastvorka, a reakcije se mogu izvoditi na visokim temperaturama, što nije moguće postići u vodenim rastvorima. Rastopi soli su neisparljivi, imaju veliku termičku stabilnost i toplotni kapacitet.

Jedan od prvih radova u kojima su proučavani halogenidnih kompleksa metala u anhidrovanim rastopima soli bio je rad *van Artsdalena* (van Artsdalen, 1956.) koji je građenje halogenidnih kompleksa metala u nitratnim rastopima ispitivao krioskopskom metodom. Zatim slede radovi u kojima se građenje kompleksa proučava merenjem elektromotorne sile ili merenjem rastvorljivosti (Duke, Garfinkel, 1961.; Christie, Ostergang, 1962.). Neslaganje rezultata dobijenih u ovim radovima kritikovali su *Braunstein* i saradnici (Braunstein i dr., 1962.).

U to vreme *Blander* je izveo model koji se bazira na kvazi-kristalnoj strukturi rastopa soli (Blander, 1959.; Blander, 1961.) u svrhu objašnjenja jonskih reakcija i termodinamičkih parametara u recipročnim smešama anhidrovanih rastopa soli. Primenljivost ovog modela na anhidrovane rastope soli ispitivali su *Braunstein*, *Blander* i saradnici. Oni su proučavali nastajanje halogenidnih kompleksa srebra(I) (Manning, i dr., 1963.; Braunstein, Hagman, 1963.; Thomas, Braunstein, 1964.; Braunstein, 1966.), olova(II) (Braunstein, Minano, 1964.) i kadmijuma(II) (Braunstein, Minano, 1966.; Flaherti, Braunstein, 1967.) u rastopljenom kalijum-nitratu. Konstante stabilnosti za građenje ovih kompleksa određene su merenjem elektromotorne sile koncentracionog sprega. U ovim radovima proučavan je i uticaj veličine katjona na konstante asocijacije halogenidnih kompleksa.

Blander i Hill su proučavali uticaj sastava rastvarača na konstante stabilnosti hloridnih kompleksa srebra(I) u anhidrovanom sistemu natrijum-nitrat + kalijum-nitrat (Hill, Blander, 1961.). Izvedena je jednačina, po kojoj je energija asocijacije prve konstante stabilnosti hloridnog kompleksa srebra(I) linearna funkcija sastava rastvarača binarnog sistema.

Koristeći kao ligand smešu hlorid-bromid, *Bombi* i saradnici (Bombi i dr., 1975.) su odredili zavisnost promene energije asocijacije kompleksa od sastava „mešanog liganda”.

U anhidrovanim sistemima, *Gaur* i saradnici proučavali su potenciometrijskom metodom građenje kompleksa srebra(I) u smeši natrijum-nitrat + barijum-nitrat (Gaur, Bansal, 1971.) i nastajanje kompleksa olova(II) u smeši kalijum-nitrat + barijum-nitrat (Gupta, Gaur, 1982.), a razmatrana je i mogućnost primene elektroda drugog i trećeg reda u anhidrovanim rastopima. U smeši kalijum-nitrat + kalcijum-nitrat proučavano je građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II) (Gal i dr., 1979.).

Nitratni rastopi alkalnih i zemnoalkalnih metala, kao i njihove smeše su ispitivani kao rastvarači pogodni za građenje kompleksa metala. Ustanovljeno je da su veoma dobri za ispitivanje ravnotežnih procesa kompleksiranja (Singh, 2002.), a potenciometrija je bila najviše korišćena metoda. Razlog velike primene potenciometrije je idealno ponašanje najčešće korišćene indikatorske Ag/AgX (X = Cl⁻, Br⁻ ili I⁻) elektrode u rastopima soli alkalnih metala i njihovim smešama (Gal i dr., 1979.).

Nasuprot tome, *White* i saradnici su potenciometrijski proučavali reakcije cijanidnih i jodidnih jona sa srebrom(I) u rastopu litijum-hlorid + kalijum-hlorid (White i dr., 1968.). Voltametrijski su određene konstante stabilnosti za veliki broj prelaznih metala u smešama halogenida alkalnih metala sa fluoridnim, jodidnim i cijanidnim jonima (Kitamura i dr., 1975.; Kitamura i dr., 1975a.).

Prilikom proučavanja reakcija kompleksiranja srebra(I) sa sulfatnim (Watt, Blander, 1960.) i hromatnim (Manning, Blander, 1962.) jonima u rastopu kalijum-nitrata, odnosno cijanidnim jonima u smeši natrijum-nitrat + kalijum-nitrat (Alvarez-Funes, Hill, 1963.), primećeni su prvi problemi oko primene teorije kvazi-kristalne strukture rastopa soli. Naime, 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 okso-anjonima tipa XO₄²⁻ (X = Cr, Mo i S) u nitratnim rastopima alkalnih metala i njihovim smešama, kao i primenljivost *Blander*-ovog modela na ove sisteme (Bombi i dr., 1972.; G.G. Bombi i dr., 1973.). Oni su zaključili da energija asocijacije proučavanih kompleksa ne zavisi od temperature kada su rastvarači čiste komponente, a da 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 *Blander*-a i *Hill*-a (Hill, Blander, 1961.), nije linearna funkcija sastava rastvarača. Primena jednačine je potvrđena i u slučaju kompleksiranja srebra(I) sa jednovalentnim anjonima (Bombi i dr., 1973.). *Vallet* i *Braunstein* (Vallet, Braunstein, 1973.) su takođe proučavali reakciju kompleksiranja srebra(I) sa sulfatnim jonima u kalijum-nitratu i dobili identične rezultate kao i *Bombi*. Oni su porast energije asocijacije kompleksa sa temperaturom pokušali da objasne kao posledicu promene „specifične entropije asocijacije”, koja se javlja usled promene broja stepeni slobode sulfatnog jona pri kompleksiranju.

Primenom kvazi-kristalne teorije na komplekse sa polivalentnim anjonima bavili su se *Holmberg* i *Thomé*. Potencijometrijskom metodom i metodom merenja rastvorljivosti, oni su u sistemu kalijum-nitrat + natrijum-nitrat odredili konstante stabilnosti viših katjonskih kompleksa srebra(I) sa nitratnim (*Holmberg*, *Thomé*, 1980b.), hromatnim (*Holmberg*, *Thomé*, 1980c.), jodatnim (*Holmberg*, *Thomé*, 1980d.), fosfatnim (*Holmberg*, *Thomé*, 1980a.) i molibdatnim (*Holmberg*, *Thomé*, 1981.) 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 (*Bombi* i dr., 1972.), kao ni teorijom o „unutrašnjoj entropiji” (*Holmberg*, *Thomé*, 1980b.). Oni su izveli zaključak da se kvazi-kristalna teorija rastopa soli ne može primeniti na sisteme koji kao reaktante sadrže polivalentne i poliatomske kompleksne jone (*Holmberg*, *Thomé*, 1981.).

Holmberg je takođe proučavao više anjonske (*Holmberg*, 1976.) i više katjonske komplekse (*Holmberg*, 1976a.) srebra(I) sa jodidnim jonima u smeši kalijum-nitrat + natrijum-nitrat merenjem rastvorljivosti. Uspeo je da odredi konstante stabilnosti viših katjonskih kompleksa srebra(I) sa jodidnim jonima (npr. $[\text{Ag}_4\text{I}]^{3+}$).

Gal i saradnici su proučavali više anjonske hloridne komplekse srebra(I) koje je zbog male koncentracije liganda bilo nemoguće izučavati metodom merenja elektromotorne sile. Konstante stabilnosti su određivane merenjem distribucije srebra(I) između rastopa i organskog rastvora i merenjem rastvorljivosti srebro(I)-hlorida u rastopu (*Mendez* i dr., 1968.; *Gal* i dr., 1973.).

Jonskom izmenom na zeolitu (*Liquornik*, *Irvine*, 1970.) polarografskom metodom (*Inman*, *Bockris*, 1961.) određene su konstante stabilnosti hloridnih kompleksa cinka(II) u sistemu kalijum-nitrat + natrijum-nitrat.

U novije vreme velika pažnja posvećena je proučavanju halogenida lantanoida u anhidrovanim rastopima soli. Razlog tome je njihova velika primena u industrijskim i nuklearnim pogonima. Za ovu vrstu istraživanja najviše se koriste spektrofotometrija (*Hayashi* i dr., 2004.) i elektroanalitičke metode (*Matsumiya*, *Matsumoto*, 2004.).

I.2.2. PROUČAVANJE HALOGENIDNIH KOMPLEKSA METALA U SISTEMIMA SA NISKOM TAČKOM TOPLJENJA

U sisteme sa niskom tačkom topljenja možemo svrstati sve one sisteme čija je $T_t \leq 373,15$ K. Na ovom mestu biće dat kratak pregled podataka iz literature koji su bazirani na proučavanju halogenidnih kompleksa metala u: vodenim rastopima soli, smešama neorganska so + organski rastvarač, čistim organskim rastvaračima i njihovim smešama, kao i u jonskim tečnostima.

I.2.2.1. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA METALA U VODENIM RASTOPIMA SOLI

Pod vodenim rastopima soli podrazumevamo sisteme koji sadrže neorgansku so i malu količinu vode koja nije dovoljna da u potpunosti hidratiše sve jone soli. Vodeni rastopi soli su delimično zadržali osobine anhidrovanih rastopa, ali zbog prisustva vode u sistemu imaju znatno nižu tačku topljenja, što povoljno utiče na njihovu primenu.

Proučavanja vodenih rastopa započeo je *Braunstein* sa saradnicima (Hess i dr., 1964.; Braunstein, 1968.). Oni su ispitivali građenje hloridnih kompleksa kadmijuma(II) u vodenom rastopu amonijum-nitrata. U istom sistemu, merenjem rastvorljivosti proučavani su i halogenidni kompleksi srebra(I) (Gal, 1968.). U ovim radovima, je ispitana mogućnost primene *Blander*-ovog kvazi-kristalnog modela anhidrovanih rastopa soli na rastope koji u svom sastavu sadrže vodu. Međutim, ovaj model se nije mogao primeniti na ove sisteme, što je kasnije podstaklo naučnike da razrade kvazi-kristalni model vodenih rastopa soli (Braunstein, 1967.).

U nekoliko radova *Braunstein*-a i saradnika proučavano je građenje halogenidnih kompleksa kadmijuma(II) (Braunstein, Braunstein, 1971.; Braunstein i dr., 1973.) u vodenom rastopu kalijum-nitrata ili kalcijum-nitrata, kao i u njihovoj eutektičkoj smeši.

U rastopljenoj smeši kalcijum-nitrat + kalijum-nitrat + voda, na različitim temperaturama i pri različitom sadržaju vode u rastopu (Gal i dr., 1976.) određene su konstante stabilnosti i termodinamički parametri za hloridne komplekse kadmijuma(II). Ovde je razrađen model za interpretaciju jonskih reakcija u električki nesimetričnim vodenim rastopima koji daje zavisnost prve konstante asocijacije od sadržaja vode u sistemu.

U radu *Zsigrai*-ja i saradnika ispitana je ravnotežna reakcija nastajanja halogenidnih kompleksa srebra(I) u kalcijum-nitratu-tetrahidratu (Zsigrai, Szécsényi, 1983.; Zsigrai i dr., 1984.).

Halogenidni kompleksi cinka(II) i žive(II) ispitivani su u rastopu amonijum-nitrata-dihidrata (Pacák, Sláma, 1971.) kao i u rastopljenoj smeši amonijum-nitrat + kalcijum-nitrat + voda (Nikolić, Stojić, 1980.), a merenjem elektromotorne sile određivane su konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa.

Kompleksi olova(II) pored pomenutih anhidrovanih rastopa, ispitani su i u vodenim rastopima (Bengtsson, Holmberg, 1989.). Merenjem elektromotorne sile ispitano je građenje halogenidnih kompleksa olova(II) u: vodenom rastopu amonijum-nitrat + voda (Blander, 1961.), u smeši amonijum-nitrat + kalcijum-nitrat + voda (Zsigrai i dr., 1979.) i u kalcijum-nitratu-tetrahidratu (Zsigrai, Szécsényi, 1990.). Metodom merenja rastvorljivosti proučavano je građenje halogenidnih kompleksa olova(II) u rastopljenoj smeši kalcijum-nitrat + amonijum-nitrat + voda (Zsigrai, Novakov, 1994.; Zsigrai, Novakov, 1991.) i kalcijum-nitratu-tetrahidratu (Zsigrai, Gadzurić, 1997.).

U vodenom rastopu magnezijum-hlorida (Angell, Gruen, 1966.) ispitani su načini koordinacije nikla(II) i bakra(II). Nikal(II) jon se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji, sa povećanjem sadržaja magnezijum-hlorida uočeno je da se koordinacija menja u tetraedarsku. Isto se zapaža i u slučaju bakra(II).

I.2.2.2. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA METALA U ORGANSKIM RASTVARAČIMA I SMEŠAMA NEORGANSKIH SOLI SA ORGANSKIM SUPSTANCAMA

Građenje kompleksa metala sa različitim neorganskim i organskim ligandima ispitivano je u mnogim organskim rastvaračima. U ovom poglavlju prvenstveno će biti reči o organskim supstancama koje su korištene kao rastvarači u smešama sa amonijum-nitratom koje su ispitivane u ovoj disertaciji. Ovde će biti dat kratak pregled radova koji se bave proučavanjem reakcija kompleksiranja metala u formamidu, *N*-metilformamidu i *N,N*-dimetilformamidu, kao i u njihovim smešama sa drugim organskim rastvaračima ili neorganskim solima. Osim toga, biće dat pregled radova o organskim supstancama koji su bitni za same početke proučavanja građenja kompleksa metala i onih koji su bili od značaja za izradu ove doktorske disertacije.

Solvatacija metalnih jona amidima proučavana je u nekoliko radova (Chalaris, Samios, 1998.; Pukhovskii i dr., 2002.). Zaključeno je da je solvatacija metalnih jona slabija u protičnim u poređenju sa aprotičnim rastvaračima. U radovima *Marcus*-a i *Meüicik*-a (Marcus, 1985.; Meüicik, Chudziak, 1985.) objavljene su vrednosti promena entalpija za reakcije solvatacije alkalnih i zemnoalkalnih metala u rastvorima amida.

Solvatacija anjona molekulima rastvarača je izraženija u protičnim nego u aprotičnim rastvaračima. Do ovog zaključka došao je *Fujii* sa saradnicima (Fujii i dr., 2006.), proučavajući termodinamičke parametre hloridnih kompleksa metala u smeši protičnog i aprotičnog molekulskog rastvarača.

U radovima *Ishiguro*-a i saradnika pokazano je da je kompleksiranje halogenidnih jona sa prelaznim metalima favorizovano u aprotičnim u poređenju sa protičnim rastvaračima (Ishiguro i dr., 1987.; Ishiguro i dr., 1988.; Fujii i dr., 2005.). Ovakav zaključak autori su doneli na osnovu rezultata dobijenih za entropijske vrednosti pri stvaranju halogenidnih kompleksa metala u protičnim i aprotičnim rastvaračima.

U radu *Fujii*-a i saradnika (Fujii i dr., 2005.) poređena je stabilnost halogenidnih kompleksa metala u dva aprotična rastvarača: dimetilsulfoksidu (DMSO) i DMF pri čemu je ona veća u DMF. Kao uzrok veće stabilnosti kompleksa, navedena je veća promena entropije sistema pri kompleksiranju kada je u pitanju rastvarač DMF kao i jače dipol-dipol interakcije između molekula DMSO u poređenju sa molekulima DMF. Ovaj zaključak potkrepljen je i rezultatima u drugim radovima (Suzuki, Ishiguro, 1990.; Ishiguro i dr. 1987.; Ishiguro i dr., 1988.).

U FA su ispitivani hloridni kompleksi nikla(II) (Freire, Freire, 2012.). Dati su *Raman*, IR i UV/vis spektri kompleksa nikla(II). Na osnovu dobijenih spektara i njihove analize, došli su do zaključka da se u najvećoj meri formiraju tri kompleksne čestice sastava: $[\text{Ni}(\text{FA})_5\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Ni}(\text{FA})_4\text{Cl}_2]$ i $[\text{Ni}(\text{FA})_6]\text{Cl}_2$, a da njihov udeo u rastvoru zavisi od koncentracije hloridnog jona. Isto tako u ovom radu izvršeno je poređenje prisustva čestice $[\text{Ni}(\text{S})_6]^{2+}$ u tri vrste rastvora koje kao rastvarače imaju S = FA, NMF i DMF, pri istom sadržaju NiCl_2 i zaključeno je da udeo čestice $[\text{Ni}(\text{S})_6]^{2+}$ raste u smeru FA < NMF < DMF, čime su i oni potvrdili ranije pretpostavke o solvataciji jona metala u rastvorima amida.

Pomoću *Raman*-ske spektroskopije male frekvencije, u FA su proučavani hloridni kompleksi aluminijuma(III), gde je ustanovljeno da se FA za aluminijum koordinuje preko O

i N atoma. Identifikovane čestice u ovom rastvoru su $[\text{Al}(\text{FA})_5]\text{Cl}_3$, $[\text{Al}(\text{FA})_3\text{Cl}_2]^+$ i $[\text{AlCl}_4]^-$. Autori su primetili da se povećanjem temperature sistema, udeo čestice $[\text{Al}(\text{FA})_5]\text{Cl}_3$ smanjuje, a da udeo $[\text{Al}(\text{FA})_3\text{Cl}_2]^+$ i $[\text{AlCl}_4]^-$ čestica raste (Campos i dr., 2013.).

U sistemu koji čini smeša FA i odabrana neorganska so (NH_4SCN , KSCN , NH_4NO_3 , LiNO_3 , NH_4ClO_4 i NH_4Br) određene su prividne i parcijalne molarne zapemine koncentrovanih sistema u cilju ispitivanja interakcija u ovim sistemima, koje mogu biti ključne za kompleksiranje metala u ovim medijumima. One su izračunate na osnovu izmerenih gustina pri različitom sadržaju neorganskih soli na temperaturi od 293,15 K (Bruno, Della Monica, 1976.).

Hloridni kompleksi kobalta(II), nikla(II) i cinka(II) u NMF ispitani su od strane Fujii-a i saradnika (Fujii i dr., 2005.). Kalorimetrijskim i spektrofotometrijskim studijama izračunate su konstante stabilnosti kompleksa, kao i termodinamički parametri za reakcije kompleksiranja. Autori su u ovom radu svoje rezultate uporedili sa rezultatima dobijenim u aprotičnim rastvaračima.

Pored FA i NMF, halogenidni kompleksi metala ispitani su i u DMF. U radu Libus-a i Tialowska-e govori se o manjoj stabilnosti halogenidnih kompleksa metala u DMF nego u vodi (Libuš, Tialowska, 1975.). Ova konstatacija potvrđena je i radom (Ozutsumi i dr., 1991.) gde je korišćena spektrofotometrijska metoda.

U radovima Ishiguro-a i saradnika, korišćenjem kalorimetrijske i spektrofotometrijske metode proučavani su hloro kompleksi bakara(II) (Ishiguro i dr., 1985.), nikla(II) i cinka(II) (Ishiguro i dr., 1987.), mangana(II) i kobalta(II) (Ishiguro i dr., 1988.) u DMF. U ovim radovima na osnovu dobijenih rezultata i njihovom analizom izračunate su konstante stabilnosti i termodinamički parametri reakcija kompleksiranja metala.

Kalorimetrijskom metodom ispitivano je građenje kompleksa bakra(II) u DMF, pri čemu je ustanovljeno da dolazi do građenja različitih kompleksnih čestica tipa $[\text{Cu}(\text{DMF})_n]^{2+}$ ($n = 1 - 4, 6$), izračunate su konstante stabilnosti i promene entalpija i entropija prilikom reakcija kompleksiranja (Ishiguro i dr., 1987.).

Pored hloridnih izučavani su i bromidni kompleksi mangana(II), kobalta(II) i nikla(II) u DMF od strane Ozutsumi-a i Ishiguro-a (Ozutsumi, Ishiguro, 1990.).

U smeši DMF i NMF su proučavani kompleksi mangana(II), nikla(II) i cinka(II) pomoću Raman-ske spektroskopije malih frekvencija. U radu su Fujii i saradnici (Fujii i dr., 2006.) odredili solvatacione brojeve rastvarača za ispitivane metale u celom opsegu koncentracija rastvarača. Takođe govore o promeni entropije reakcija solvatacije metala koja je izraženija u rastvorina sa većom količinom DMF u sistemu.

I.2.2.3. PROUČAVANJE GRAĐENJA KOMPLEKSA METALA U JONSKIM TEČNOSTIMA

Jonske tečnosti predstavljaju soli čije su tačke topljenja ispod 373,15 K. Sastoje se iz velikog organskog katjona i organskog ili neorganskog anjona. Zbog jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava i dobre rastvorljivosti neorganskih i organskih jedinjenja u njima, one se mogu koristiti kao rastvarači u mnogim procesima. Osim toga, pogodnost predstavlja i

moгуćnost sinteze jonskih tećnosti unapred isplanirane strukture u cilju dobijanja najpogodnijeg rastvaraća za željeni proces, što ih čini tzv. dizajniranim rastvaraćima.

Proućavanje kompleksa metala u jonskim tećnostima započeta su pre desetak godina. U radovima *Wei*-a i saradnika u jonskim tećnostima tipa $[C_nOHmim]X$, koje kao katjon imaju 1-hidroksialkil-3-metilimidazolijum u kombinaciji sa različitim anjonima $X = BF_4^-$, PF_6^- i $CF_3CO_2^-$ ispitani su kompleksi nikla(II) (*Wei* i dr., 2008.; *Wei* i dr., 2009.). U ovim radovima spektrofotometrijskom metodom ispitana je promena geometrije kompleksnih ćestica nikla(II) u zavisnosti od promene sastava sistema i temperature.

U radu *Gallo*-a i saradnika proućavano je nastajanje hloro kompleksa nikla(II), gvoźđa(III), iterbijuma(II) i kobalta(II) (*Gallo* i dr., 2002.) u 1-butil-3-metilimidazolijum-tetrafluoroboratu i 1-butil-3-metilimidazolijum-heksafluorofostatu, pomoću UV/Vis spektrofotometrijske metode.

Komplekse koji nastaju u sistemu uranil-tocijanata i 1-alkil-3-metilimidazolijum-katjona (*Aoyagi* i dr., 2011.) proućavali su *Aoyagi* i saradnici.

I.3. PREGLED LITERATURNIH PODATAKA O GRAĐENJU HALOGENIDNIH KOMPLEKSA KOBALTA(II)

Halogenidni kompleksi kobalta(II) ispitivani su u anhidrovanim rastopima soli, vodenim rastopima soli, delimično solvatisanim sistemima, vodenim rastvorima, čistim organskim rastvaračima, smešama organskih rastvarača itd.

Istraživanja vezana za reakcije kompleksiranja kobalta(II) u rastopima soli objavljena su davne 1958. godine od strane *Ballhausen*-a i saradnika (Ballhausen, Leibr, 1958.) koji su predstavili rezultate proučavanja uticaja vrste liganda na koordinacioni broj kobalta(II) i strukturu nagrađenih kompleksa.

Proučavanja halogenidnih kompleksa kobalta(II) u rastopu litijum-nitrat + kalijum-nitrat objavili su *Tananaev* i *Dzhurinskii* (Tananaev, Dzhurinskii, 1960.; Tananaev, Dzhurinskii, 1960a.). Oni govore o promeni geometrije kompleksa kobalta(II) usled promene koncentracije halogenidnih jona u rastopu.

U smeši litijum-hlorid + kalijum-hlorid, *Gruen* i *McBeth* su proučavali uticaj temperature na položaj apsorpcionih maksimuma, intenzitet apsorpcije i koordinaciju hloridnih kompleksa kobalta(II) kao i drugih prelaznih metala (Gruen, McBeth, 1963.). Potpunija proučavanja kompleksiranja prelaznih metala dali su *Øye* i saradnici, a eksperimente su vršili u rastopljenom aluminijum-hloridu (Øye, Gruen, 1964.) i smeši aluminijum-hlorid + kalijum-hlorid (Øye, Gruen, 1965.). U njihovim radovima prvi put je predstavljen oktaedarski model koordinacije, po kome je svaki jon kobalta(II) okružen sa po šest hloridnih jona.

Kasnije slede radovi *Angell*-a i saradnika (Angell, Gruen, 1967.) koji si u smeši cink-hlorid + aluminijum-hlorid i *Kerridge*-a i saradnika (Kerridge, Sturton, 1974.) koji su u sistemu cink-hlorid + cink-sulfat proučavali uticaj temperature i sastava sistema na ravnotežu građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) i promenu geometrije iz tetraedarske u oktaedarsku.

Cotton i *Bergman* (Cotton, Bergman, 1964.) 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) sa nitratnim jonima. Na osnovu njihovih rezultata, nitratnom kompleksu kobalta(II) sastava $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ u čistom nitratnom rastopu sa sigurnošću je pripisana oktaedarska struktura (Duffy, Ingram, 1968.).

Pacák i *Sláma* su uspeali da odrede niže konstante stabilnosti kobalta(II) sa halogenidnim jonima u eutektikumu litijum-nitrat + kalijum-nitrat + natrijum-nitrat potencimetrijskim merenjima, koristeći odgovarajuće koncentracione spregove (Pacák, Sláma, 1971.). Određivanje viših konstanti kompleksiranja ovom metodom nije moguće, jer se koriste veoma male koncentracije centralnog jona i liganda. Iz tih razloga su se dalji radovi bazirali na spektrofotometrijskim merenjima.

Hemmingsson i *Holmberg* (Hemmingsson, Holmberg, 1980.) su proučavali građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) u eutektičkoj smeši litijum-nitrat + kalijum-nitrat. Oni su odredili konstante stabilnosti za komplekse $[\text{CoCl}_i]^{2-i}$ i $[\text{CoBr}_i]^{2-i}$ ($i = 1-4$). Na

osnovu ovih podataka, izračunati su spektri pojedinih kompleksnih čestica. Analizom spektara i njihovom obradom odgovarajućim kompjuterskim programima, 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) (*Kerridge*, *Carthey*, 1982.), dok su *Tumidajski* i *Blander* (*Tumidajski*, *Blander*, 1995.) određujući rastvorljivost kobalt(II)-hlorida u sistemu natrijum-hlorid + aluminijum-hlorid, uspeli da odrede konstante stabilnosti za neke komplekse kobalta(II) u ovom sistemu.

Pored anhidrovanih rastopa, halogenidni kompleksi kobalta(II) jona proučavani su i u vodenim rastopima. *Kerridge* i saradnici (*Kerridge* i dr., 1986.) su u rastopu amonijum-nitrat + kalcijum-nitrat + voda proučavali spektrofotometrijskom metodom komplekse kobalta(II). Došli su do zaključka da po dodatku hlorida ili bromida dolazi do promene koordinacije kobalta(II) iz oktaedarske u tetraedarsku (ili deformisanu oktaedarsku) što se slagalo sa rezultatima dobijenim u anhidrovanim rastopima. Pokazano je da građenje hloridnih i bromidnih kompleksa kobalta(II) zavisi od sadržaja vode u sistemu. Sa povećanjem sadržaja vode opada intenzitet apsorpcionih spektara.

Zsigrai i saradnici proučavali su hloridne i bromidne komplekse kobalta(II) u sistemima kalcijum-nitrat-tetrahidrat (*Zsigrai* i dr., 2004.) i kalcijum-nitrat + amonijum-nitrat + voda sa različitim molskim odnosima komponenti (*Vraneš* i dr., 2007.) i odredili konstante stabilnosti nagrađenih kompleksa.

Konstante stabilnosti halogenidnih kompleksa kobalta(II) određene su i u vodenom rastvoru od strane *Pan*-a i saradnika (*Pan*, *Susak*, 1989.). Pokazali su da je promena geometrije molekula prilikom kompleksiranja kobalta sa halogenidnim jonima u vodi skoro identična kao ona koja se javlja u vodenim rastopima soli.

Kompleksi kobalta(II) pored gore navedenih sistema ispitani su i u delimično solvatisanim sistemima, koji su slični vodenim rastopima, s tom razlikom da umesto vode sadrže organski rastvarač.

U rastopu acetamida određene su sukcesivne konstante stabilnosti hloridnih kompleksa kobalta(II), $[\text{CoCl}_i]^{2-i}$ ($i = 1-4$) (*Savović* i dr., 1996.).

Kobalt(II)-hloridni kompleksi ispitivani su od strane *Savović*-a i saradnika u rastopu 20 mol% kalcijum-nitrata-tetrahidrata + 80 mol% acetamida spektrofotometrijskom metodom (*Savović* i dr., 2004.). Na osnovu dobijenih spektara i njihove analize, 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, 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.

Građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) proučavano je i u sistemima $0,277 \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 0,723 \text{ CH}_3\text{CONH}_2$ (*Gadžurić* i dr., 2002.) i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (2,61-z)\text{CH}_3\text{CONH}_2 + z\text{H}_2\text{O}$ (*Zsigrai* i dr., 2005.; *Gadžurić* i dr., 2011.) pri čemu su određene konstante stabilnosti i termodinamički parametri za reakcije formiranja ovih kompleksa.

Pored toga, ispitivani su i halogenidni kompleksi kobalta(II) u sistemima koji sadrže smešu amonijum-nitrat + DMSO (*Matijević* i dr., 2012; *Gadžurić* i dr., 2012.)

Halogenidni kompleksi kobalta(II) pored navedenih sistema ispitani su i u čistim molekulskim rastvaračima, njihovim međusobnim smešama, kao i u čistim jonskim tečnostima. Izdvajamo sledeće radove: u vodenim rastvorima (Bjerrum i dr., 1975.; Skibsted, Bjerrum, 1978.), u acetonu (Fine, 1962.; Sawada i dr., 1983.), u alkoholima (Sone i dr., 1976.), u FA (Dawson, Chaudet, 1951.), u NMF (Fujii i dr., 2005.), u DMF (Buffagni, Dunn, 1961.; Ishiguro i dr., 1988.; Jung i dr., 1996.), u DMSO (Suzuki i dr., 1990.), u nitrometanu (Buffagni, Dunn, 1961.), u heksametilfosfortriamidu (Ozutsumi, Ishiguro, 1989.), u gelovima na bazi tiazola (Kuroiwa i dr., 2004.), u smešama odabranih molekulskih rastvarača sa vodom (Wagner-Czauderna i dr., 2004.), u smešama NMF i DMF (Fujii i dr., 2006.), u smešama DMA i DMSO (Fitzgerald, Watts, 1966.), i u jonskim tečnostima (Gallo i dr., 2002.). U Laboratoriji za analitičku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, u toku su proučavanja termohromnih hloro kompleksa kobalta(II) u jonskim tečnostima kao zelenim rastvaračima (Banić i dr., 2013.).

II. TEORIJSKI DEO

II.1. HROMOTROPNI EFEKAT

Jedan od najlepših i najzanimljivijih aspekata hemije, a posebno koordinacione hemije, su boje supstanci. Hemijskim reakcijama ili fizičkim promenama može doći do promene boja supstanci.

Parametri koji mogu izazvati promenu boje supstance su:

- ❖ temperatura,
- ❖ molekularni rastvarač u kome je supstanca rastvorena,
- ❖ svetlost,
- ❖ pritisak,
- ❖ magnetno polje i
- ❖ električno polje.

Ispitivanje različitih uticaja na promenu boje supstance predmet su sve većeg broja naučnih istraživanja, a posebno interesovanje istraživača izazvala je velika primena ovih efekata u praksi. **Hromotropnim efektom** nazivamo sve reverzibilne promene boje supstance koje su izazvane navedenim fizičko-hemijskim parametrima.

Hromotropni fenomeni supstanci se mogu preklapati i nije neuobičajeno da jedna supstanca menja boju usled promene temperature, što je poznato kao **termohromni efekat**, i usled promene molekularnog rastvarača ili promene sastava rastvarača, kada taj proces nazivamo **solvatohromnim efektom**. Pored ovih efekata, postoje **fotohromni efekat**, što predstavlja promenu boje izazvanu elektromagnetnim zračenjem, **piezohromni efekat** ili efekat pod uticajem promene pritiska, **magnetohromni efekat** koji predstavlja promenu boje pod uticajem magnetnog polja i **elektrohromni efekat** koji nastaje usled uticaja električnog polja.

II.1.1. TERMOHROMNI EFEKAT

Termohromni efekat predstavlja fenomen promene boje supstance usled njenog zagrevanja ili hlađenja (Linert i dr., 2001.). Naime, supstance apsorbuju određenu količinu toplote usled čega dolazi do promena u molekularnoj ili kristalnoj strukturi, pri čemu emituju

svetlost različitih talasnih dužina. Za neorganske supstance promena boje je posledica promena u njihovoj kristalnoj rešetci, promene geometrije molekula ili promene broja molekula rastvarača u koordinacionoj sferi centralnog jona (Day, 1968.).

Termohromne promene čiste supstance mogu se razlikovati od onih promena koje ista supstanca ima kada je dispergovana u nekom rastvaraču ili pak kada je u smeši sa nekom drugom supstancom. Temperatura na kojoj dolazi do promene boje supstance naziva se termohromna temperatura supstance. Termohromne promene supstanci mogu biti reverzibilne ili ireverzibilne. One supstance koje su termostabilne, odnosno ne menjaju sastav zagrevanjem/hlađenjem, a menjaju boju u zavisnosti od temperature, imaju termohromizam reverzibilnog karaktera. Ireverzibilne termohromne promene supstanci su posledica raspadanja supstanci ili uklanjanja jedne faze iz sistema.

Houston i saradnici (Houston, 1871.) su ispitivali veliki broj supstanci još u 19. veku, tako što su ih zagrevali na plameniku. Ispitivali su samo one supstance čija je promena boje bila reverzibilna. Neke obojene supstance kao što su gvožđe(II)-cijanid, antimoni(III)-sulfid, oksidi gvožđa, olovo(II)-hromat, olovo(II)-oksid, kalijum-dihromat potamne ili pocrne zagrevanjem. Zagrevanjem narandžaste supstance kao što su arsen(III)-sulfid, živa(II)-oksid, olovo(II)-jodid i gvožđe(III)-oksalat postanu crvene ili tamno crvene boje, dok žute supstance kao što su živa(II)-sulfat i barijum-hromat postanu narandžaste ili narandžasto-crvene boje.

Neki metali mogu usled zagrevanja imati više boja, tako, hidratizirani hrom(III)-hlorid je karakterističan po tome što zagrevanjem menja boju iz crvene preko ljubičaste do zelene. On ima oktaedarsku ili kvazi-oktaedarsku strukturu i promena boje zavisi isključivo od hidratacije i geometrije ovog jedinjenja. Isto tako kalaj(II)-oksid prelazi iz bele u zelenu boju, na visokim temperaturama može imati i narandžastu, pa čak i crvenu boju dok se hlađenjem može vratiti zelena boja.

Houston i saradnici (Houston, 1871.) su posmatrali termohromni efekat i pri hlađenju supstanci. Ispitivali su kristalni živa(II)-sulfid koji hlađenjem postane jarko crvene boje, dok olovo-hromat menja boju iz žuto-narandžaste u žuto-zelenu, a živa(II)-sulfat snižavanjem temperature menja boju iz žute u zelenu. Isti autori su ispitivali i promene boje i ponašanje jedinjenja kobalta(II) sa temperaturom u rastvaračima kao što su voda, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol i aceton spektrofotometrijski. Najveći intezitet promene boje sa temperaturom utvrđen je u rastvaračima 2-propanol i aceton, a najmanji u vodi. Merenje je vršeno u opsegu temperature od 293,15 do 353,15 K, na nižoj temperaturi rastvori su bili ružičasto obojeni, a na povišenoj plavi.

Postoji veliki broj primera o termohromizmu koji se javlja u ravnotežnim reakcijama između kompleksnih vrsta prelaznih metala u različitim rastvaračima (El-Ayaan i dr., 2001.; Sone, Fukuda, 1987.). Ispitivanja termohromnog ponašanja kompleksnih čestica kobalta(II) se sistematski ispituju i u Laboratoriji za analitičku hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, gde je urađena i ova doktorska disertacija. Kompleksi kobalta(II) su ispitani u različitim rastvaračima kako u eutektičkim smešama neorganska so + organski rastvarač, tako i u vodenim rastopima soli (Marinković i dr., 1998.; Zsigrai i dr., 2001.; Zsigrai i dr., 2004.; Zsigrai i dr., 2005.; Vraneš i dr., 2007.; Vraneš i dr., 2009.; Gadžurić i dr., 2010.; Matijević i dr., 2010.; Vraneš i dr., 2010.; Gadžurić i dr., 2011.; Gadžurić i dr., 2012.; Matijević i dr., 2012.).

Termohromizam je ispitan i kod molekulskih struktura organo-metalnih jedinjenja, na bazi cikličnih diaminskih helata nikla(II), bakra(II), gvožđa(II/III) i kobalta(II). (Day, 1968.; El-Ayaan i dr., 2001.).

II.1.1.1. MEDIJUMI ZA ISPITIVANJE TERMOHROMNOG EFEKTA SUPSTANCI

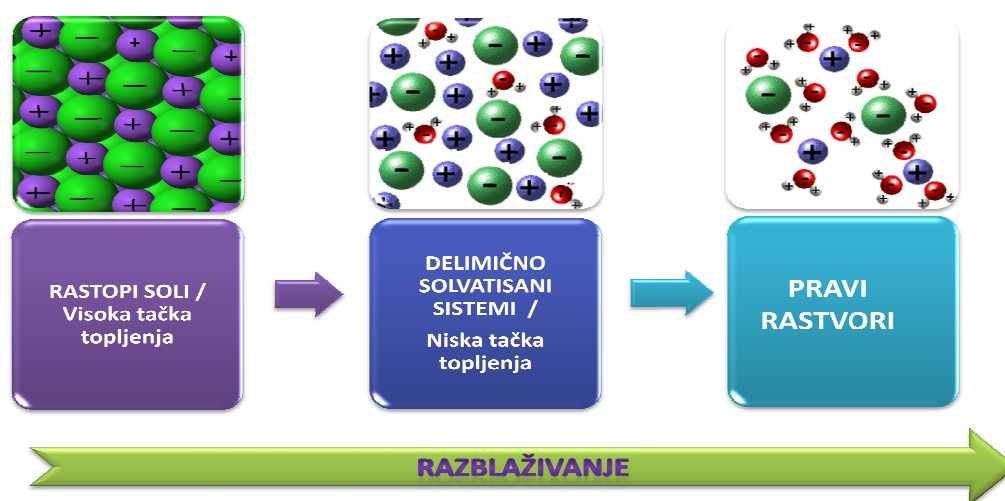
Medijumi za ispitivanje termohromnog efekta supstanci su prvobitno bili ograničeni na razblažene vodene rastvore (Barkatt, Angell, 1975.; Bjerrum i dr., 1975.; Swaddle, Fabes, 1980.). Međutim, ubrzo je ustanovljeno da vodeni rastvori nisu adekvatni medijumi za ispitivanje, jer u njima preovladavaju dipol-dipol ili jon-dipol interakcije. Ove interakcije su veoma slabe, tako da usled povećanja temperature dolazi do njihovog slabljenja, odnosno energija se većinom troši na translatorno i rotaciono kretanje molekula, dok je preostala uložena energija nedovoljna da bi ispitivana supstanca promenila geometriju, a samim tim i boju.

Dalja ispitivanja su bila orijentisana na proučavanja rastopa soli, kao koncentrovanih rastvora koji predstavljaju rastoplenu neorgansku so ili pak rastopljene eutektičke smeše. Mogu se smatrati beskonačno koncentrovanim rastvorima elektrolita. Sastoje se od naelektrisanih čestica, koje obrazuju jonske parove i komplekse na visokim temperaturama i zbog toga je teško predvideti njihovu mikroskopsku strukturu i termodinamičke osobine na osnovu poznatih osobina čestica iz kojih se sastoje. Reakcije u rastopima imaju neke prednosti u odnosu na reakcije u vodenim rastvorima. U rastopima je brzina hemijskih reakcija veća nego u vodenim rastvorima, jer je temperatura koju je moguće postići za odvijanje reakcija viša (nije ograničena tačkom ključanja rastvarača). Takođe je u rastopima moguće postići veću koncentraciju reaktanta nego u vodenim rastvorima čime se može uticati na tok i brzinu reakcije. Maksimalne koncentracije rastvorka u vodenim rastvorima su određene rastvorljivošću same supstance u vodi, što u rastopima nije slučaj. U rastopima soli preovlađuju jake jon-jon interakcije, pa se smatralo da su pogodni za ispitivanje termohromnog efekta supstanci (Bailey, Janz, 1966.). Radovi iz ove oblasti većinom obuhvataju rastope halogenida alkalnih metala ili njihove smeše poput litijum-bromid + kalijum-bromid (Sundheim, Kukk, 1961.; Sundheim, Harrington, 1959.) gde su ispitani halogenidni kompleksi kobalta(II), nikla(II) i mangana(II) sa promenom temperature. U manjoj meri, proučavani su i oksid-anjonski sistemi, tj. rastopi sulfata i karbonata alkalnih metala, kao potencijalnih medijuma (Nachtrieb, Gruen, 1958.). Međutim, anhidrovane smeše npr. halogenidnih soli alkalnih metala nisu predstavljale dobre medijume za ispitivanje termohromizma. S druge strane, rastopi soli imaju izuzetno visoku tačku topljenja (ona iznosi preko 700 K) što je bio još jedan uzrok njihove slabe primene.

U cilju smanjenja tačke topljenja, a da se barem delimično zadrže osobine rastopljenih jonskih jedinjenja i interakcije u njima, proučavani su delimično solvatisani (hidratisani) sistemi. Ukoliko se u anhidrovani rastop soli doda mala količina nekog molekuskog rastvarača, koja je nedovoljna da popuni solvatacione sfere svih jona, onda se takva smeša naziva delimično solvatisanim sistemom.

Delimično solvatisani sistem soli čini prelaz između rastopa soli i pravih rastvora (Slika 2.1.). Priroda interakcija unutar njega je veoma kompleksna, što teorijska proučavanja

ovakvih sistema čini složenijim. Uprkos velikom teorijskom i praktičnom značaju, ovi sistemi su za sada nedovoljno istraženi.



Slika 2.1. Uticaj razblaženja molekulskim rastvaračem na strukturu rastopa soli

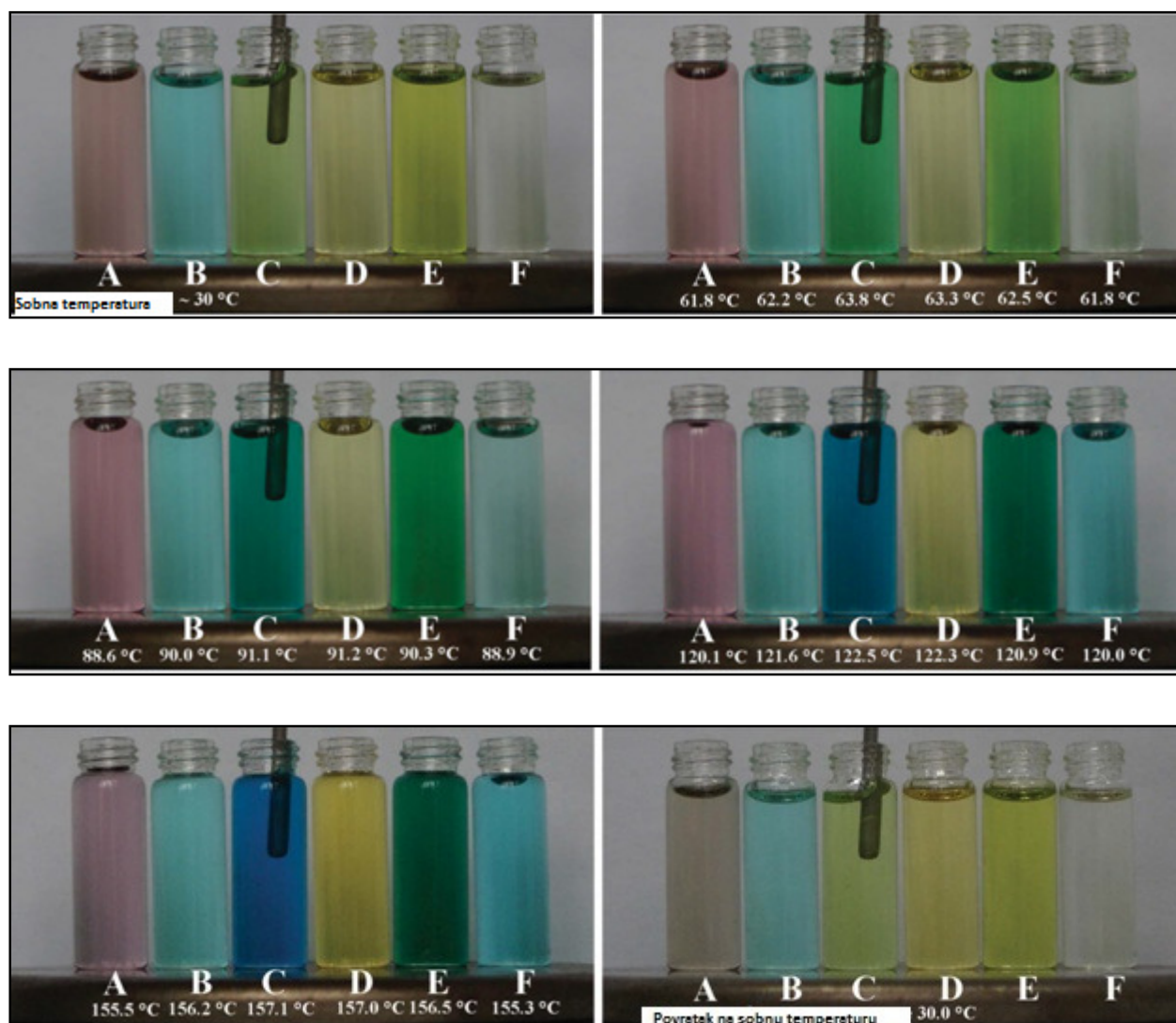
S obzirom na činjenicu da su i delimično solvatisani sistemi u stvari veoma koncentrovani rastvori elektrolita, njihovi pojedinačni joni se ne mogu posmatrati izolovano, kao što je to slučaj kod razblaženih (pravih) rastvora. Zbog visoke koncentracije soli interakcije tipa jon-jon i jon-dipol su višestruke i sve se moraju uzeti u obzir. Pri beskonačnom razblaženju može se smatrati da se jedan jon ponaša nezavisno od drugih. Bilo je pokušaja da se interakcije u delimično solvatisanim sistemima opišu proširenjem *Debye-Hückel*-ove teorije, ali se pokazalo da se ona može primeniti samo na razblažene rastvore (Frank; Thompson, 1959.). Više uspeha imali su pokušaji koji su se bazirali na proširenju teorija o rastopima soli (Kraus, 1958.), ali do sada ni jedna teorija nije uspela da objasni ponašanje koncentrovanih rastvora u širokom opsegu koncentracija. Delimično solvatisani sistemi imaju tačku topljenja ispod 373,15 K. Zbog šire mogućnosti primene ovakvih sistema, postali su značajni u današnjim proučavanjima.

U praksi mogu da se izdvoje tri klase delimično solvatisanih sistema sa niskom tačkom topljenja ($T_f \leq 373,15$ K):

1) Prvu klasu čine sistemi koji sadrže neorgansku so i malu količinu vode, nazivamo ih vodenim rastopima soli. To su sistemi koji sadrže delimično hidratizane jone metala i bili su predmet proučavanja prvih radova u ovoj oblasti. Jedan od rastopa iz ove klase, o kom postoji mnogo podataka u literaturi jeste kalcijum-nitrat-tetrahidrat (Angell, 1965.). Danas postoje radovi u kojima je ispitivan termohromni efekat kompleksnih jedinjenja kobalta(II) u kojima se kao medijumi koriste vodeni rastopi soli (Zsigrai i dr., 2004.; Vraneš i dr., 2007.; Vraneš i dr., 2009.).

2) 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. Ovi sistemi su ispitivani i kao fazno-promenljivi materijali za akumulaciju toplote (Kerridge, 1988.; Savović i dr., 1996.; Babić i dr., 2001.; Zsigrai i dr., 2005.; Gadžurić i dr., 2011.). Pored čvrste organske supstance, kao što je acetamid, ispitivani su sistemi koji uz neorgansku so sadrže DMSO (Matijević i dr., 2010.; Matijević i dr., 2012.; Gadžurić i dr., 2012.), FA (Gadžurić i dr., 2012.), NMF (Gadžurić i dr., 2012.), i DMF (Gadžurić i dr., 2012.).



Slika 2.2. Fotografije termohromnog efekta različitih soli metala
 (A) $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, $\text{CrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (B) $0,00125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
 (C) $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (D) $0,005 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, FeCl_3 ;
 (E) smeša $0,00125 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, FeCl_3 i $0,025 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i (F) $0,01 \text{ mol}\cdot\text{dm}^3$, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u odabranoj niskotopivoj eutektičkoj smeši holin-hlorid + etilenglikol (Gu, 2011.)

Ova klasa medijuma se pokazala kao veoma pogodna za ispitivanje termohromnog efekta supstanci. Velika prednost ovih sistema je ta što su komponente koje ih čine jeftine i lako dostupne, pa zbog toga lako mogu zadovoljiti industrijske potrebe, i jeftiniju primenu. Na Slici 2.2. su predstavljene fotografije na kojima se vidi termohromni efekt različitih soli prelaznih metala rastvorenih u smeši holin-hlorid + etilenglikol.

3) Pored delimično solvatisanih sistema koje smo opisali, u poslednje vreme se velika pažnja pridaje sistemima koji su potencijalni medijumi za ispitivanje termohromnog efekta, a nazivaju se jonskim tečnostima. Glavna razlika između onoga što danas nazivamo jonskim tečnostima i rastopa soli u klasičnom smislu, jeste razlika u njihovim tačkama topljenja. Jonske tečnosti, kao što je već rečeno, su tečne na sobnoj temperaturi. Ova jedinjenja imaju nisku tačku topljenja zbog lošeg „pakovanja” i sterne zaklonjenosti centara naelektrisanja jona. Jonske tečnosti su se pokazale kao dobri medijumi za ispitivanje termohromnog efekta zbog svojih jedinstvenih fizičko-hemijskih i zelenih osobina. U radu Wei-a i saradnika (Wei i dr., 2008.) se napominje da je ključan faktor kod jonskih tečnosti postojanje donorske grupe (-OH, -CN, -NH₂ itd.) koja ima mogućnost koordinovanja sa jonima metala, što je preduslov za postojanje termohromnog efekta. Jonske tečnosti imaju veliku termičku stabilnost, biodegradabilne su, neisparljive i nezapaljive i kao takve bile bi idealne za širu primenu. Sa druge strane, visoka cena čistih jonskih tečnosti, velika viskoznost i niska molarna provodljivost ograničavaju njihovu širu upotrebu. Zbog toga je u našoj Laboratoriji za analitičku hemiju na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine sintetisana jonska tečnost 1-(2-hidroksetil)-3-metilimidazolijum-nitrat u cilju proučavanja termohromizma kobala(II). Međutim, za razliku od nikla(II) (Wei, 2008.), termohromizam kobalta(II) nije potvrđen u novosintetisanoj jonskoj tečnosti (Vraneš i dr., 2013a.).

Radi poređenja navedenih klasa sistema sa niskom tačkom topljenja, u Tabeli 2.1. prikazani su neki fizičko-hemijski parametri odabranih vodenih rastvora, rastopa soli, delimično solvatisanih sistema, jonskih tečnosti i smeše jonske tečnosti i molekuskog rastvarača. Iz Tabele 2.1. se vidi da vodeni rastvori imaju male vrednosti električne provodljivosti, osim kada su u pitanju vodeni rastvori jakih elektrolita. Rastopi soli su viskozniji od vodenih rastvora i imaju izuzetno veliku provodljivost. Sudeći po fizičko-hemijskim parametrima, delimično solvatisani sistemi nalaze se na granici između ova dva navedena sistema. S druge strane, jonske tečnosti imaju znatno veće vrednosti viskoznosti u odnosu na sve ostale sisteme. Električna provodljivost jonskih tečnosti je manja u odnosu na rastope soli, što je opet posledica veličine jona koji čine jonsku tečnost i njihove slabe pokretljivosti, mada kod ovih poređenja treba naglasiti da postoji razlika u temperaturama pri kojima je provodljivost merena. Dodatkom molekuskog rastvarača u jonsku tečnost može dovesti do povećanja molarne provodljivosti, jer sa jedne strane dolazi do smanjenja viskoznosti sistema, ali i do solvatacije jona organskim molekulima čime slabe jon-jon interakcije u jonskim tečnostima, što dovodi do njihove veće odnosno manje pokretljivosti (Seddon i dr., 2000.)

U novije vreme, ispitivanja termohromizma proširena su i na materijale na bazi silicijum(IV)-oksida koji su poznatiji kao silikatni gelovi. Ovi gelovi imaju izuzetno veliku otpornost. U radu Gardener-a i saradnika poslužili su kao medijum za ispitivanja termohromnog efekta bakar(II) jona (Gardener, Perry, 2003.), dok su Carmona i saradnici predstavili nove sol-gel termohromne senzore koji su na bazi kobalta (II) (Carmona i dr., 2010.).

Tabela 2.1. Pregled nekih fizičko-hemijskih parametara odabranih vodenih rastvora, rastopa soli, delimično solvatisanih sistema, jonskih tečnosti i smeše jonske tečnosti i molekuskog rastvarača

Sistem	Temperatura (K)	Električna provodljivost (S·cm ⁻¹)	Molarna provodljivost (S·cm ² ·mol ⁻¹)	Viskoznost (mPa·S)	Referenca
Destilovana voda i vodeni rastvori					
H ₂ O	298,15	4,0·10 ⁻⁸	7,0·10 ⁻⁷	0,895	Wasserscheid, Keim, 2000.
1 mol·dm ⁻³ KCl _(aq)	298,15	0,013	129	0,9	Wasserscheid, Keim, 2000.
0,1 mol·dm ⁻³ CH ₃ COOH _(aq)	298,15	3,4·10 ⁻⁴	5,0·10 ⁻¹	1,059	Wasserscheid, Keim, 2000.
Rastopi soli i eutektička smeša					
NaCl _(l)	1173,15	3,88	154	1,0	Wasserscheid, Keim, 2000.
LiCl _(l)	1053,15	7,59	217	-	Wasserscheid, Keim, 2000.
NaNO _{3(l)}	723,15	0,72	34	6,9	Wasserscheid, Keim, 2000.
LiCl-KCl _(l)	723,15	1,57	53	2,4	Trulove, Mantz, 2003.
Delimično solvatisani sistemi					
NH ₄ NO ₃ + 5FA	308,15	0,0546	13,8	5,1	ovaj rad
NH ₄ NO ₃ + 5DMF	308,15	0,0201	8,8	-	ovaj rad
Jonske tečnosti					
[bmim][PF ₆] [*]	298,15	0,00015	0,0038	36	Trulove, Mantz, 2003.
[bmim][BF ₄] [*]	298,15	0,00035	0,0032	21	Trulove, Mantz, 2003.
[bmim][NTf ₂] [*]	298,15	0,00041	0,0015	25	Reddy i dr., 2006.
Smeša jonske tečnosti i molekuskog rastvarača					
0,5[bmim][NTf ₂] + 0,5PC ^{**}	298,15	0,0075	0,0028	17	Vraneš i dr., 2013.

* [bmim][PF₆] - 1-butil-3-metilimidazolijum-heksafluorofosfat;

[bmim][PF₆] - 1-butil-3-metilimidazolijum-tetrafluoroborat;

[bmim][NTf₂] - 1-butil-3-metilimidazolijum-*bis*(trifluorometilsulfonil)imid;

** ekvimolarna smeša [bmim][NTf₂] sa propilen-karbonatom.

II.1.1.2. PRIMENA TERMOHROMNOG EFEKTA

U prethodnom poglavlju pomenuto je da postoje različiti medijumi koji služe kao rastvarači za termohromne supstance i oni se danas u velikoj meri ispituju. Zainteresovanost istraživača za njihovo proučavanje opravdavaju činjenice o mogućoj primeni ovakvih sistema. Termohromni materijali danas imaju komercijalnu upotrebu kao: vizuelni indikatori temperature, svetlosni i temperaturni filtri ili kao dekorativni markeri.

Dve osnovne vrste termohromnih materijala su tečni kristali i leuko-boje. Tečni kristali se koriste kao precizni pokazatelji promene temperature, jer njihovo obojenje direktno zavisi od temperature, a dešava se u uskom intervalu temperature. Tečni kristali imaju

ograničen dijapazon boja, pa im je zato i primena ograničena. Leuko boje, pak omogućavaju širi raspon boja koji može da se koristi, ali nemaju odgovarajuću tačnost u očitavanju temperature, pošto se prelaz boje odigrava u širem temperaturskom opsegu. Tečni kristali su danas sastavni deo termometara koji se koriste u prostorijama, frižiderima, akvarijumima, mogu meriti i telesnu temperaturu, tako da su našli primenu i u medicini. Visoke temperature, ultraljubičasto zračenje, neke hemikalije i/ili rastvarači imaju negativan uticaj na životni vek tečnih kristala.

Termohromni materijali predstavljaju glavnu komponentu „prozora budućnosti”. To su naime dvoslojni prozori, gde je između dva stakla uliven jedan od termohromnih materijala. Danas se još uvek traga za idealnim materijalom koji ispoljava termohromna svojstva. Ovi sistemi imaju primenu u zaštiti od preteranog zagrevanja životnog i radnog prostora. Oni su našli primenu i u poljoprivredi za zaštitu biljaka u staklenicima od prekomernog Sunčevog zračenja. Premazivanjem staklenika ovim materijalima dobija se prostor sa autoregulišućim osenčenjem, bez potrebe za dodatnim izvorima energije za njegovo funkcionisanje. Zbog jednostavnog principa funkcionisanja, oni imaju praktično neograničen rok upotrebe. Korišćenjem ovakvih sistema značajno se snižavaju troškovi potrebni za održavanje optimalne mikroklimе kako stambenih objekata, radnih kancelarija tako i prostora za uzgoj biljaka. Upotreba im je zdravstveno bezbedna i ekološki prihvatljiva. Predloženo je da se termohromni efekat kobalta(II) u kombinaciji sa latentnom toplotom topljenja fazno-promenljivog materijala u komercijalnim medijumima koristi za „autoregulišuće osenčenje”, odnosno za zaštitu osetljivih biljnih vrsta u staklenicima od pregrevanja kao i za pasivno solarno zagrevanje objekata (Marinković i dr., 1998.).

II.1.2. SOLVATOHROMNI EFEKAT

Uticaj molekuskog rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije proučavan je još krajem 19. veka. Ovaj uticaj definisan je istovremeno sa otkrićem keto-enolne tautomerije 1,3-dikarboksilnih jedinjenja, kada je *Claisen* (Claisen, 1896.) objasnio da vrsta proizvoda koji će nastati u hemijskoj reakciji zavisi od rastvorene supstance, temperature i prirode molekuskog rastvarača u kome se reakcija odvija. Reviziju tadašnjih rezultata uradio je *Stobbe* (Stobbe, 1903.) iz koje je kasnije proistekla podela rastvarača u dve grupe, na protične i aprotične rastvarače.

Mnogi primeri iz literature svedoče o uticaju molekuskog rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije (Diederich, 1991.), na pomeranja UV/vis/IR apsorpcionih traka (Fawcett i dr., 1993.), kao i na izgled NMR spektara određene supstance (Symons, 1983.).

Ovaj efekat zavisi i od različitih interakcija koje se mogu uspostavljati, a to su: jon-jon, jon-dipol, dipol-dipol, jon-indukovani dipol, dipol-indukovani dipol, hidrofobne interakcije, vodonične veze i druge (Israelachvili, 1992.).

U cilju objašnjenja uticaja molekuskih rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije, odnosno solvatohromnog efekta, nastala su različita naučna tumačenja. Elektrostatički model i empirijske skale molekuskih rastvarača predstavljaju samo neka od tih objašnjenja.

II.1.2.1. ELEKTROSTATIČKI MODEL

Prvi pokušaji da se objasni uticaj rastvarača na položaj hemijske ravnoteže, bili su bazirani na proučavanju uticaja polarnosti rastvarača. Problem je nastupio kod definisanja i kvantitativnog opisa interakcija koje rastvarač ostvaruje sa rastvorenom supstancom kao i interakcija među molekulima samog rastvarača. Stoga je definisan elektrostatički model koji je opisivao solvataciju jona polarnim molekulskim rastvaračima imajući u vidu fizičke konstante kao što su relativna permitivnost (ϵ), stalni dipolni momenat (μ) i indeks prelamanja svetlosti (n) u datom rastvaraču (Reichardt, 1988.).

U elektrostatičkom modelu osnovnim stanjem nazvano je ono stanje koje supstanca ima u obliku pre rastvaranja ili ono stanje koje je prethodilo promeni sastava rastvarača. Stanje supstance nakon rastvaranja ili promene sastava rastvarača naziva se *Franck-Codon*-ovo (*F-C*) pobuđeno stanje (Franck, 1926.; Condon, 1928.). Različita boja supstanci u osnovnom i *F-C* pobuđenom stanju kod prelaznih metala, može da se objasni teorijom ligandnog polja, odnosno cepanjem *d*-orbitala centralnog jona koji se odigrava pod uticajem molekula rastvarača. Zbog toga dolazi do promena u geometriji i/ili magnetnim osobinama centralnog jona, usled čega kod solvatohromnih supstanci dolazi do promena boje.

Jedan od prvih pristupa elektrostatičkog modela jeste poređenje apsolutnih vrednosti dipolnih momenata osnovnog stanja i *F-C* pobuđenog stanja supstance u ispitivanom rastvaraču. Postojali su pokušaji da se naprave i druge varijante ovog modela, na osnovu indeksa prelamanja svetlosti u čistom rastvaraču i indeksa prelamanja svetlosti u rastvoru, gde je referentna supstanca rastvorena u tom rastvaraču (Kundt, 1878.).

Međutim, u praksi su ovi modeli retko služili za klasifikaciju rastvarača po polarnosti i da se na osnovu ovih parametara proceni na koji način će rastvarač uticati na tok hemijske reakcije. Interakcije rastvorak/rastvarač su veoma kompleksne i odvijaju se na molekulskom nivou, pa se uticaj rastvarača ne može posmatrati preko individualnih fizičkih konstanti molekulskih rastvarača. Interakcije su rezultat brojnih specifičnih (koordinacionih i vodoničnih veza) i nespecifičnih faktora. Zbog toga nije moguće pronaći jedinstven fizičko-hemijski parametar koji bi okarakterisao rastvarač i na osnovu koga bi bilo moguće predvideti njegov uticaj na položaj hemijske ravnoteže.

II.1.2.2. EMPIRIJSKE SKALE KAO MODEL ZA PROCENU KOORDINACIONIH SVOJSTAVA MOLEKULSKIH RASTVARAČA

Loša klasifikacija rastvarača je dovela do stvaranja novog modela, odnosno stvaranja raznih empirijskih skala, koje opisuju molekulske rastvarače preko njihovih koordinacionih osobina. Klasifikacija molekulskih rastvarača preko empirijskih skala usledila je zahvaljujući rezultatima dobijenim: merenjem energije jonizacije (Briegleb, 1961.), spektrofotometrijskim merenjima u vidljivoj oblasti (Waddington, 1972.), merenjima promene entropije ispitivanog sistema (Bolles, Drago, 1966.), konduktometrijskim merenjima (Gutmann, 1968.), polarografskim merenjima (Shoap i dr., 1955.), IR spektroskopijom (Sherry, Purcell, 1970.) i NMR spektroskopijom (Popov, 1979.).

Jedan od prvih pristupa formiranja empirijskih skala za klasifikaciju rastvarača i njihovih interakcija sa centralnim jonom potekli su od *Gutmann*-a i saradnika (Gutmann, 1968.; Gutmann, 1978.). Tada je prvi put uveden pojam **donorskog broja rastvarača** (D_N). Donorski broj je definisan kao promena entalpije reakcije solvatacije antimon(V)-hlorida, rastvorenog u 1,2-dihloretanu, sa molekulima ispitivanog donorskog rastvarača. Antimon(V)-hlorid se smatra akceptorom elektrona srednje jačine, odnosno nalazi se na samoj granici između tvrdih i mekih akceptora, a 1,2-dihloretan je izabran kao referentni rastvarač zbog svojih slabih solvatacionih mogućnosti. Ova koordinaciona osobina rastvarača je u korelaciji sa baznim osobinama rastvarača, međutim, ne treba je poistovećivati sa baznom konstantom koja je određena u vodi. Donorski broj rastvarača zasniva se na ideji da se sama koordinacija može posmatrati kao reakcija supstitucije molekula rastvarača konkurentnim ligandima (u ovom slučaju Cl^- jonima) u koordinacionoj sferi centralnog jona (Sb^{5+}). Mana *Gutmann*-ove metode bila je nemogućnost direktnog merenja donorskih brojeva rastvarača koji su u svom sastavu imali sumpor ili fosfor, pošto oni stupaju u reakciju sa antimon(V)-hloridom.

Nakon *Gutmann*-ove empirijske skale, definisane su i druge skale koje su za cilj imale procenu koordinacionih osobina različitih molekulskih rastvarača. (Maria, Gal, 1985.; Persson i dr., 1985.)

Takođe je definisana i **donorska snaga rastvarača**, (D_S), gde se umesto antimon(V)-hlorida kao referentna supstanca koristi živa(II)-bromid (Persson i dr., 1987.).

Navedene metode podobne su za klasifikaciju velikog broja molekulskih rastvarača, ali nijedna od empirijskih skala nije mogla biti primenjena za opštu klasifikaciju svih molekulskih rastvarača.

U Tabeli 2.2. predstavljena je empirijska donorska skala odabranih molekulskih rastvarača, gde su dati koordinacioni parametri kao što su donorski broj (D_N) i donorska snaga (D_S).

U prvom delu Tabele 2.2. (rastvarači od hloroforma do nitrobenzena) grupisani su molekulski rastvarači koji imaju veoma male vrednosti donorskih parametara, pa se mogu smatrati izuzetno slabim donorima elektrona. Ovi rastvarači se ne koordinuju, a solvatacija centralnog jona ostvarena je slabim *London*-ovim disperzionim silama. Rastvarači koji se mogu nazvati **tvrdim donorima elektrona**, nalaze se u drugom delu Tabele 2.2. i to su rastvarači sa vrednostima donorskog broja u opsegu od 10 do 25. Ovi rastvarači teško predaju svoj elektronski par, pa solvatišu centralni jon elektrostatičkim silama. Rastvarači kod kojih donorski broj ima vrednost u opsegu od 25 do 30 smatraju se graničnim rastvaračima (između tvrdih i mekih). **Mekim donorima elektrona** nazvani su molekulski rastvarači sa velikim vrednostima donorskih brojeva (preko 30) i donorske snage (preko 40). Oni lako predaju svoj elektronski par i sa jakim elektron-akceptorima mogu ostvariti koordinativno-kovalentne veze.

Kasnije su definisani i **akceptorski brojevi rastvarača** (A_N) (Mayer i dr., 1975a.; W. Linert i dr., 1997.) kao hemijski pomeraji ^{31}P -NMR spektra *n*-heksana koji je izabran za referentni rastvarač (ima vrednost $A_N = 0$) u odnosu na sistem koji sadrži trietilfosfin-oksidi i antimon(V)-hlorid u 1,2-dihloretanu (čiji položaj ^{31}P -NMR spektra je proizvoljno uzet da iznosi 100). Molekulski rastvarači sa velikom vrednošću akceptorskog broja imaju izrazitu težnju da prihvate elektronski par od donora elektrona, zbog čega takvi rastvarači imaju veliku solvatacionu moć kada su anjoni u pitanju (Tabela 2.3.).

Tabela 2.2. Vrednosti donorskih brojeva (D_N) (Gutman, 1978.)
i donorske snage (D_S) (Persson i dr., 1987.) za pojedine molekulske rastvarače

Rastvarač	D_N	D_S	Rastvarač	D_N	D_S
SLABI DONORI ELEKTRONA			TVRDO-MEKI DONORI ELEKTRONA		
hloroform	0,0	0,0	trimetilfosfat		23,0
ugljentetrahlorid	0,0	0,0	<i>N</i> -metilformamid	27,0	23,0
cikloheksan	0,0	0,0	<i>N,N</i> -dimetilformamid	26,6	24,0
heksan	0,0	0,0	tetrametilurea	31,0	24,0
dihlormetan	0,0	7,0	triethylamin	31,7	24,0
1,2-dihloretan	0,0	8,0	<i>N,N</i> -dimetilacetamid	27,8	25,0
benzen	0,1	9,0	dimetilsulfoksid	29,8	27,0
nitrometan	2,7	9,0	<i>N,N</i> -diethylformamid	30,9	
metilfeniletar	7,9	9,0	<i>N</i> -metilpirolidin		27,0
furan	4,3	10,0	butantiol		28,0
nitrobenzen	4,4	10,0	tetrametil sulfoksid		29,0
			anilin	33,3	34,0
TVRDI DONORI ELEKTRONA			MEKI DONORI ELEKTRONA		
benzonitril	11,9	12,0	piridin	33,1	39,0
1,4-dioksan	14,8		tetrahidrotiofen		43,0
metilacetat	16,5	12,0	di- <i>n</i> -butilamin		46,0
etilacetat	17,1		piperidin	51,0	51,0
propilen-karbonat	15,1	12,0	<i>N,N</i> -dimetiltioformamid		52,0
dietiletar	19,2	12,0	<i>N</i> -metiltiopirolidin		56,0
sirćetna kiselina	10,5	14,0	tributilfosfit		59,0
difenilsulfid		14,0	trifenilfosfin		67,0
γ -butirolakton	14,0		etilamin	55,0	
acetonitril	14,1	14,0	etilendiamin	55,0	
tetrametilensulfon	14,8	15,0	tributilfosfin		76,0
aceton	17,0	15,0	triethylamin	61,0	
tetrahidrofuran	20,0	15,0	<i>n</i> -butanol	220,0	
metanol	19,0	16,0			
voda	18,0	17,0			
formaldehid		18,0			
acetaldehid	18,9				
1-butanol	24,0	19,0			
1,2-etandiol		20,0			
<i>n</i> -propanol	20,0				
etanol	20,0	20,0			
formamid	24,0	21,0			

Ove empirijske skale molekulske rastvarača su zasnovane na pretpostavkama da rastvarač ima nezavisne osobine od rastvorene supstance, odnosno da će takav redosled donorsko-akceptorskih osobina rastvarača koji je određen u prisustvu antimon(V)-hlorida biti sličan i u rastvorima sa drugim centralnim jonima. Mada ova pretpostavka nikada nije u strogom smislu takva, iznenađujuće je to da se javlja dobra saglasnost i u prisustvu drugih

centralnih jona. Ipak, postoje sistemi gde se ovim korelacionim osobinama rastvarača ne mogu objasniti uticaji rastvarača na ravnotežu hemijske reakcije.

Tabela 2.3. Vrednosti akceptorskih brojeva (A_N) za odabrane molekulske rastvarače (Mayer i dr., 1975a.; Mayer i dr., 1977.; Mayer, 1979.)

Rastvarač	A_N	Rastvarač	A_N
<i>n</i> -heksan (referentni rastvarač)	0,0	γ -butirolakton	17,3
tetrahidrofuran	1,4	propilenkarbonat	18,3
dietiletar	3,9	<i>N,N</i> -dimetilformamid	18,8
benzen	8,2	acetonitril	18,9
ugljentetrahlorid	8,6	dimetilsulfoksid	19,3
etilacetat	9,3	nitrometan	20,5
dietilamin	9,4	hlороform	23,1
1,2-dimetoksietilen	10,2	<i>N</i> -metilformamid	32,1
metilacetat	10,7	1-butanol	32,2
1,4-dioksan	10,8	1-propanol	33,7
aceton	12,5	etanol	37,1
<i>N,N</i> -dimetilacetamid	13,6	formamid	39,8
piridin	14,2	metanol	41,5
nitrobenzen	14,8	sirćetna kiselina	52,9
trimetilfosfin	16,3	trietilfosfin-oksidi i $SbCl_5$	100,0
1,2-dihloretan	16,7	u 1,2-dihlorometanu (referentni rastvarač)	

Nedostaci *Gutmann*-ove (a i drugih empirijskih skala) bio je u tome što se kod formiranja ovih skala nisu uzimali u obzir sledeći faktori:

Entropijski doprinos promeni slobodne *Gibbs*-ove energije solvatacije jona. Primer koji ilustruje ovaj nedostatak jeste razlika u solvataciji jona u vodi i u metanolu, koja se dosta razlikuje iako ovi rastvarači imaju približno jednake vrednosti donorskih brojeva ($D_{N \text{ voda}} = 18$; $D_{N \text{ metanol}} = 19$). Solvatacija katjona je dosta slabija u metanolu nego u vodi (Marcus, 1983.). Metanol i voda su protični rastvarači i njihovi molekuli su skloni građenju vodoničnih veza. Voda ima nešto uređeniju strukturu u odnosu na metanol i na taj način rastvaranjem supstance u tako uređenom sistemu dolazi do povećanja neuređenosti odnosno entropije, više nego u metanolu (Persson, 1986.).

Isto tako, ukoliko uporedimo protične i aprotične rastvarače ovaj entropijski doprinos ukupnoj promeni slobodne *Gibbs*-ove energije solvatacije jona biće još izraženiji. Dodatak jonskog jedinjenja u protične rastvarače koji imaju veliku uređenost sistema, dovodi do povećanja entropije sistema (*structure breaking*), dok će dodatak jonskog jedinjenja u aprotične rastvarače, izazvati smanjenje entropije sistema (*structure making*). Naime, ako su protični rastvarači u pitanju, solvatacija jona uzrokuje kidanje postojećih vodoničnih veza među molekulima rastvarača, oni će se orjentisati oko jona i na taj način odvajati od istoimenih molekula, što će povećavati neuređenost čitavog sistema. Ovo nije slučaj sa aprotičnim rastvaračima jer je u njima pre dodatka jona u rastvor već prisutna neuređenost sistema. Prema tome, u reakciji solvatacije jona u protičnim rastvaračima, dominantan je entropijski doprinos promeni slobodne *Gibbs*-ove energije. Iz tog razloga u nekim sistemima

nije dovoljno posmatrati samo donorske osobine rastvarača već je neophodno pratiti i ostale promene termodinamičkih parametara.

Promena entalpije reakcije solvatacije jona. Kalorimetrijska merenja su pokazala da se više energije oslobodi prilikom solvatacije alkalnih i dvovalentnih jona prelaznih metala rastvaračem DMF nego NMF. Ovakav podatak govori o jačoj solvataciji pomenutih jona u aprotičnim rastvaračima, kakav je npr. DMF (Marcus, 1985.; Meücik, Chudziak, 1985.). Oba rastvarača imaju veoma slične donorske brojeve ($D_{N\ NMF} = 27,0$; $D_{N\ DMF} = 26,6$), a opet imaju različite solvatacione moći. Ključnu ulogu u ovom slučaju ima promena entalpije reakcije solvatacije jona ovim rastvaračima. Naime, solvatacija jona u NMF iziskuje utrošak energije na raskidanje postojećih vodoničnih veza koje se uspostavljaju između molekula NMF, što nije slučaj kod DMF. To može predstavljati razlog jače solvatacije jona u DMF. Kod procenjivanja *Gutmann*-ovih donorskih brojeva rastvarača nije se mogao uzeti ovaj faktor u obzir, jer su izučavani sistemi pored ispitivanog rastvarača sadržali i referentni rastvarač (1,2-dihloretan) tako da interakcije između molekula ispitivanog rastvarača nisu dolazile toliko do izražaja. Odavde se vidi da se solvataciona sposobnost nekog molekuskog rastvarača ne može objasniti proučavanjem samo interakcija između jona i molekula rastvarača, već se moraju uzeti u obzir i interakcije između samih molekula rastvarača.

Sterni efekti. Ovi efekti igraju važnu ulogu pri stvaranju interakcija u ispitivanim sistemima između rastvorene supstance i molekula rastvarača, ali i između samih molekula rastvarača. Mogu imati presudan uticaj naročito ako su u pitanju interakcije između velikih organskih molekula i malih metalnih jona.

Prisustvo različitih konkurentnih liganada u ispitivanom sistemu. Pored molekula rastvarača i centralnog jona u ispitivanim sistemima mogu da se nalaze i ligandi koji konkurišu molekulima rastvarača za koordinaciono mesto centralnog jona. U takvim slučajevima važno je znati koliki je afinitet konkurentnih liganada prema centralnom jonu, a zatim kolika je količina prisutnih liganada u ispitivanim sistemima (Drago i dr., 1981.).

I pored navedenih ograničavajućih faktora, u mnogim slučajevima empirijske donorske osobine molekuskih rastvarača pokazuju dobra slaganja sa eksperimentalnim podacima i mogu se koristiti za predviđanje uticaja molekuskog rastvarača na tok hemijske reakcije.

II.1.2.3. SOLVATACIONI MODEL

Jedna od uspešnijih metoda za ispitivanje uticaja rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije, a samim tim i za opštu klasifikaciju rastvarača prema njihovim fizičko-hemijskim osobinama jeste solvatohromna metoda. Rastvaranjem supstance u ispitivanom rastvaraču ili promenom sastava rastvarača može da dođe do promena u položaju, intenzitetu i obliku apsorpcionog spektra rastvorenih supstanci. Pošto su te promene posledica interakcija između rastvorene supstance i molekuskog rastvarača, one mogu dati veoma tačne informacije o koordinacionim osobinama samog rastvarača. Korišćenjem solvatohromizma kao metode za karakterizaciju rastvarača, uspešno su definisane karakteristike rastvarača, uzimajući u obzir sve faktore koji utiču na sam tok hemijske reakcije (Mataga, Kubota, 1970.; Dlihne, Moldenhauer, 1985.). Na osnovu promene položaja apsorpcionih maksimuma,

dobijenih analizom UV/vis/IR apsorpcionih spektara, kao posledica promene sastava rastvarača, što je posledica novonastalih interakcija u odnosu na osnovno stanje rastvorenih supstanci, mogu se odrediti parametri koji opisuju molekulske rastvarače. Pomeranje ka većim vrednostima talasnih dužina (batohromni efekat), nazivamo pozitivnim solvatohromozmom. Pomeranje ka manjim talasnim dužinama (hipsokromni efekat) jeste negativni solvatohromizam.

Do sada je solvatohromni uticaj ispitivan u 360 različitih rastvarača. Solvatohromna metoda daje sveobuhvatnu sliku o uticaju rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije, jer uzima u obzir sve interakcije koje se uspostavljaju u ispitivanom sistemu. Nedostatak ove metode jeste taj što je zasnovan na opisnom i relativnom principu i ne sadrži jasnu matematičku kvantifikaciju.

U cilju potpunije karakterizacije uticaja molekulskih rastvarača na položaj ravnoteže hemijskih reakcija kompleksiranja, u poslednjih nekoliko godina istraživačke aktivnosti su usmerene na dve glavne oblasti proučavanja:

- ❖ proučavanje termodinamičkih parametara hemijskih reakcija kompleksiranja i
- ❖ proučavanje interakcija između komponenata u ispitivanim sistemima.

Ovakvim načinom proučavanja ispitivanih sistema mogu se objasniti hemijska reaktivnost i solvaciona sposobnost molekulskih rastvarača. Upravo ovakav način ispitivanja i karakterizacije ispitivanih sistema jesu predmet istraživanja ove doktorske disertacije.

II.1.2.4. SOLVATACIJA KATJONA DONORSKIM RASTVARAČIMA

Sposobnost koordinacije liganada u koordinacionoj sferi centralnog jona određen je kako donorskim osobinama liganda, bilo da su oni neorganskog ili organskog porekla, tako i akceptorskim svojstvima centralnog jona.

Mekim akceptorima elektrona nazvani su centralni joni koji lako primaju elektronski par od donora elektrona. Ovakvi centralni joni u rastvorima su najčešće solvatisani, mogu biti solvatisani od strane rastvarača sa tvrdim, srednjim i mekim donorskim osobinama. Nasuprot njima **tvrdi akseptori elektrona** mogu da budu solvatisani samo rastvaračima koji su izraziti donori elektrona.

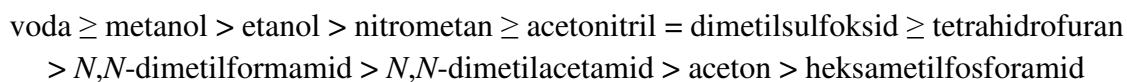
Prema literaturnim podacima (Persson, 1986.) ustanovljeno je da su dvovalentni joni (npr. bakar(II), nikal(II), kobalt(II) i sl.) jače solvatisani rastvaračima koji imaju veći donorski broj/donorsku snagu, jer su sami po sebi slabiji akseptori elektrona u poređenju sa jednovalentnim jonima (npr. natrijum, litijum i sl.). Jednovalentni joni su jači akseptori, pa je za njihovu solvataciju dovoljan i srednji ili tvrdi donor elektrona.

Kakav će proizvod nastati u okviru ovih sistemima i kakve će biti geometrije prvenstveno zavisi od osobina molekulskih rastvarača i osobina centralnog jona. Pored toga zavidnu ulogu imaće termodinamički parametri hemijskih reakcija, sterna efekti, prisustvo konkurentnih liganada ukoliko su prisutni u rastvoru i drugo.

II.1.2.5. SOLVATACIJA ANJONA DONORSKIM RASTVARAČIMA

Empirijske veličine koje bi mogle okarakterisati meru solvatacionih svojstava donorskih rastvarača sa anjonima nisu još uvek pronađene. Podaci koji predstavljaju meru anjonske solvatacione moći rastvarača izvedene su iz termodinamičkih pretpostavki. Solvatacija anjona funkcioniše po drugačijem principu nego kada su katjoni u pitanju. Između anjona i molekula rastvarača ostvaruju se jon-dipol elektrostatičke interakcije, osim njih i znatno slabije *London*-ove sile.

Najviše su proučavane interakcije između halogenidnih jona i molekula rastvarača, pa postoje podaci u literaturi o vrednostima slobodnih energija u toku solvatacije hloridnog jona različitim rastvaračima (Mayer, Gutmann, 1975.; Mayer; Gutmann, 1970.). Rezultati pokazuju da se vrednosti anjonske donorske snage rastvarača jako razlikuju od rastvarača do rastvarača, a anjonske solvatacione osobine se smanjuju u nizu:



Možemo konstatovati da anjonska donorska snaga rastvarača nema sličnosti sa donorskom snagom rastvarača za katjone i da su to dve različite koordinacione osobine koje važe za isti rastvarač. Isto tako vidimo da anjonska donorska snaga molekulskog rastvarača ima više sličnost sa baznom konstantom rastvarača i da se menjaju u istom smeru.

Halogenidni joni snažno su solvatisani od strane većine rastvarača, a skloni su i građenju vodoničnih veza, gde sposobnost opada u smeru $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. (Persson, 1986.).

II.1.2.6. FORMIRANJE KOMPLEKSA U DONORSKIM RASTVARAČIMA

Proučavanjem termodinamičkih parametara reakcija kompleksiranja metala i interakcija koje su prisutne u ispitivanim rastvorima mogu se objasniti mehanizmi formiranja kompleksa. Na osnovu toga doneto je nekoliko bitnih zaljučaka u vezi uticaja molekulskog rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije kompleksiranja metala, (Mayer, 1975.) a to su:

1. Elektrostatičke interakcije unutar ispitivanog sistema su kontrolisane od strane molekulskog rastvarača. Jedan od pokazatelja uticaja rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije je relativna permitivnost molekulskog rastvarača.
2. Donorsko-akceptorske osobine molekulskih rastvarača takođe utiču na položaj reakcije kompleksiranja metalnih jona u ispitivanim sistemima. Ove osobine možemo proceniti putem donorskih i akceptorskih brojeva molekulskih rastvarača.
3. Interakcije između molekula rastvarača, odnosno sposobnosti samoasocijacije molekula rastvarača, posebno su izražene kod protičnih rastvarača i mogu imati značajan uticaj na odvijanje reakcije kompleksiranja.

Navedeni uticaji molekulskih rastvarača na položaj ravnoteže reakcija kompleksiranja metala ne mogu se posmatrati odvojeno.

Neorganske soli nisu solvatisane ili su pak delimično solvatisane u rastvaračima male relativne permitivnosti, dok je u rastvaračima velike relativne permitivnosti solvatacija neorganskih soli potpuna. U delimično solvatisanim sistemima naelektrisanja jona nisu

razdvojena usled solvatacije molekulima rastvarača. U takvim rastvorima između jona dominiraju elektrostatičke sile. Konstante stabilnosti nastalih kompleksnih čestica, koji se sastoje od centralnog jona i liganada, koji nisu poreklom od molekula rastvarača, će u takvim sistemima biti velike. Međutim, pretpostavke u vezi vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa ne mogu se donositi samo na osnovu relativne permitivnosti molekulskog rastvarača, što potkrepljuju sledeći primeri:

Primer 1. Vrednosti konstanti stabilnosti halogenidnih kompleksa kobalta(II) u vodi (Bixler, Larson, 1974.; Bjerrum i dr., 1975a.) imaju mnogo manje vrednosti nego što bi se očekivalo na osnovu relativne permitivnosti vode ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,4$). Molekuli vode vrše potpunu solvataciju jona i smanjuju mogućnost nastanka kompleksa. Međutim, na dodatno smanjenje vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa u vodenim rastvorima utiče i prisustvo interakcija između molekula rastvarača. Molekuli vode imaju sposobnost samoasocijacije vodoničnim vezama, a po istom donorsko-akceptorskom principu grade i vodonične veze sa anjonima kojima je reaktivnost tada smanjena (Ahrland, Rawsthorne, 1970.).

Primer 2. Dva rastvarača, piridin i DMF, se razlikuju po strukturi i fizičko-hemijskim svojstvima. Gledajući samo vrednosti relativnih permitivnosti rastvarača ($\epsilon_{\text{Piridin}} = 12$, $\epsilon_{\text{DMF}} = 36$) reklo bi se da će konstante stabilnosti kompleksa metala sigurno biti veće u rastvoru piridina. Situacija je međutim suprotna, konstante stabilnosti su mnogo veće u rastvoru DMF. U piridinu donorski atom je azot koji uspostavlja jake interakcije sa centralnim jonom, piridin iako ima malu vrednost relativne permitivnosti ima veliku vrednost donorskog broja ($D_{\text{N piridin}} = 33,1$). Zbog toga se velika energija troši na desolvataciju jona u odnosu na onu koja se dobija kompleksiranjem. *N,N*-dimetilformamid ima manju vrednost donorskog broja ($D_{\text{N DMF}} = 26,6$) od piridina, a donorski atom je kiseonik koji ne gradi jake interakcije sa centralnim jonom. (Ahrland i dr., 1983.; Ahrland i dr., 1986.).

Iz navedenog sledi da relativna permitivnost molekula nije dovoljana pri proceni uticaja molekulskog rastvarača na položaj ravnoteže hemijske reakcije kompleksiranja metala, već se moraju uzeti u obzir i drugi navedeni faktori.

Proučavanjem termodinamičkih parametara i utvrđivanjem vrste interakcija unutar ispitivanog sistema, mogu se dobiti ključne informacije za procenu toka reakcije. Suštinska razlika pri proučavanju građenja kompleksa između centralnog metalnog jona i određenih liganada u protičnim i aprotičnim rastvaračima, jeste u promenama vrednosti entalpija i entropija prilikom rastvaranja neorganske soli i kompleksiranja metala u ispitivanim sistemima.

Prilikom rastvaranja neorganske soli u protičnim i aprotičnim rastvaračima utvrđena je manja solvatacija jona metala u protičnim nego u aprotičnim rastvaračima. Pri dodatku neorganske soli u protičnom rastvaraču dolazi do narušavanja uređene strukture, koju formiraju molekuli rastvarača, povezujući se vodoničnim vezama, pa je za proces solvatacije jona potrebno uložiti dodatnu energiju koja se troši na raskidanje vodoničnih veza. Pojedini radovi (Marcus, 1985.; Meüćik, Chudziak, 1985.) govore o različitim promenama entalpija reakcija solvatacije dvovalentnih prelaznih metala u protičnim i aprotičnim rastvaračima. Ispitujući termodinamičke parametre zaključeno je da se javlja manja solvatacija jona metala u NMF nego u DMF.

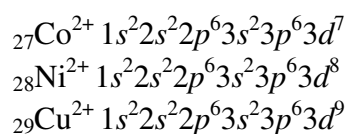
Pored promena entalpija koje igraju ključnu ulogu pri rastvaranju neorganskih soli u molekulskim rastvaračima, pri reakcijama kompleksiranja metala dragocene informacije

moгу dati proučavanja o promenama vrednosti entropija hemijskih reakcija. Entropijski doprinos na položaj ravnoteže reakcija kompleksiranja metala daleko je povoljniji u aprotičnim nego u protičnim molekulskim rastvaračima. Ako se uzme NMF, kao protični rastvarač, neuređenost sistema je mala, jer su molekuli rastvarača solvatisali jone, a oni slobodni izgradili vodonične veze sa susednim molekulima NMF. Nakon dovođenja energije za desolvataciju jona, jon se odvaja od molekula NMF i umesto da prevlada uticaj entropije zbog povećane neuređenosti, molekuli rastvarača se orjentišu kako bi se vodoničnim vezama vezivali međusobno. Zbog toga je u protičnim rastvaračima pored utroška energije za desolvataciju smanjen entropijski efekat. U aprotičnim rastvaračima, kao što je DMF, entropijski efekat je veoma izražen pošto molekuli rastvarača nemaju afinitet za građenje vodoničnih veza. Zbog toga je formiranje kompleksa metalnih jona u aprotičnim rastvaračima povoljnije, s obzirom na veći entropijski doprinos (Mayer, Gutmann, 1972.; Persson, 1986.). U radovima *Ishiguro-a* i saradnika (Ishiguro i dr., 1985.; Ishiguro i dr., 1987.; Ishiguro i dr., 1988.) i *Fujii-a* i saradnika (Fujii i dr., 2005.) pokazano je da halogenidni kompleksi dvovalentnih metala imaju veće konstante stabilnosti u aprotičnim nego u protičnim rastvaračima i takav trend pripisali su većim promenama vrednosti entropija reakcija kompleksiranja metala u aprotičnim rastvaračima.

II.1.2.7. SOLVATOHROMNE SUPSTANCE

Prelazni metali menjaju boju tako što se kompleksiraju sa molekulima rastvarača pa do promene boje dolazi usled zamene postojećih anjona molekulima rastvarača. Potencijalni ligandi konkurišu jedan dugom za koordinaciono mesto centralnog jona, usled čega dolazi do cepanja ligandnog polja metala što se detektuje promenom boje.

Trijada prelaznih metala (kobalt, nikal i bakar) imaju različite solvatohromne efekte, odnosno boje u istom molekulskom rastvaraču, što je posledica različite strukture elektronskog omotača ovih jona:

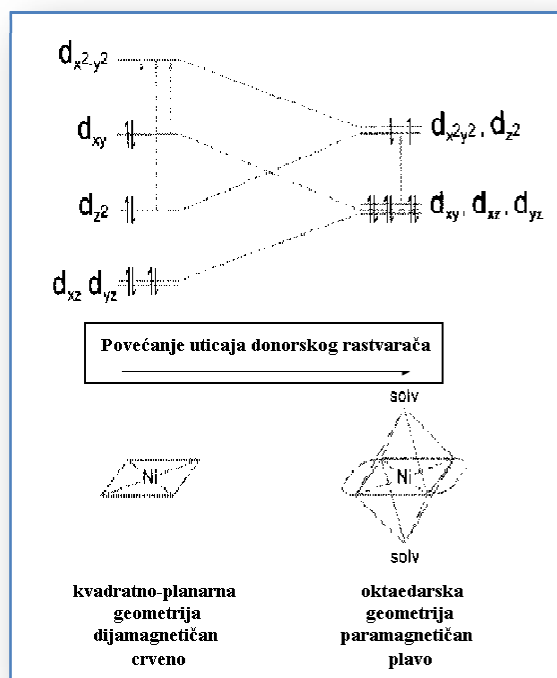


Solvatohromni efekat nikla(II) se javlja kao posledica promene magnetnih svojstava atoma iz dijamagnetične u paramagnetičnu formu, odnosno promene geometrije kompleksa iz kvadratno-planarne u oktaedarsku (Slika 2.3.).

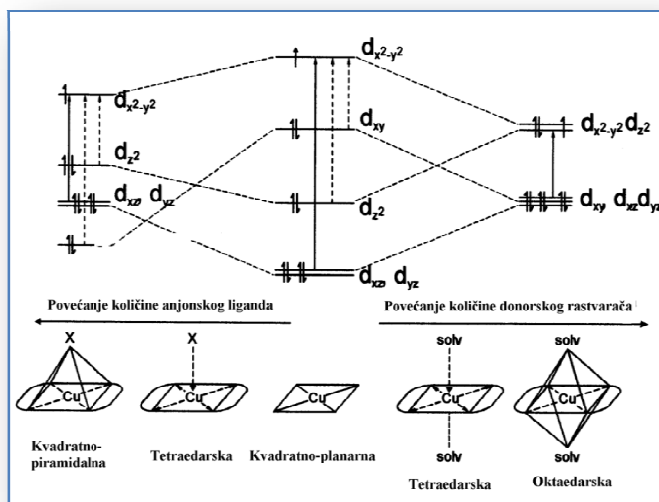
U rastvaračima sa malim vrednostima donorskog broja, joni nikla(II) nisu solvatisani i zadržaće kvadratno-planarnu geometriju, dok u rastvaračima sa velikim vrednostima donorskog broja, dolazi do solvatacije i promene iz kvadratno-planarne u oktaedarsku geometriju. Pomenute promene geometrije nikla(II) su potvrđene elektronskom spektroskopijom (Linert, Fukuda, 1999.).

Neorganske soli bakra(II) su dobro rastvorne. Koordinacija liganada za bakar(II) jon takođe dovodi do *d-d* prelaza, što uzrokuje promenu geometrije kompleksa u rastvoru. (Koppel, Palm, 1972.) Sa Slike 2.4. se vidi da u zavisnosti od vrste liganda može nastati pet

različitih koordinacionih vrsta kompleksa bakra(II). Vidimo da će različite donorske vrste favorizovati stvaranje određene koordinacione vrste. Povećanje koncentracije halogenidnih jona u rastvoru favorizovaće prvenstveno kvadratno-planarnu, a potom tetraedarsku i kvadratno-piramidalnu strukturu. Povećanjem količine molekuskog rastvarača, u odnosu na količinu halogenidnih jona, favorizuje nastajanje tetraedarske i oktaedarske strukture kompleksa bakra(II).

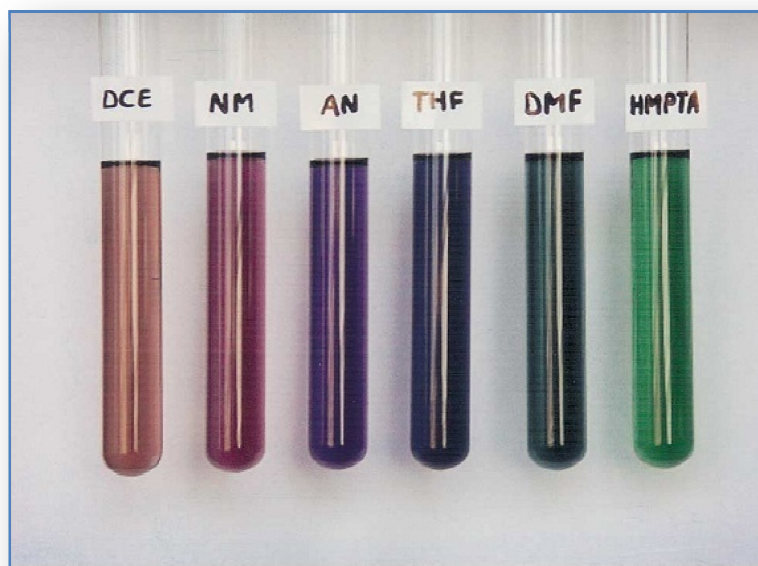


Slika 2.3. Promena geometrije kompleksa nikla(II) usled koordinacije nikla donorskim rastvaračem



Slika 2.4. Promena geometrije kompleksa bakra(II) usled koordinacije bakra anjonskim liganadima i donorskim rastvaračima

Kompleksi bakra(II) mogu imati čitav spektar boja koje zavise od vrste molekuskog rastvarača (Slika 2.5.).



Slika 2.5. Promena boje rastvora istog kompleksa bakra(II) u različitim molekulskim rastvaračima (DCE - dihloretan; NM - nitrometan; AN - acetonitril; THF - tetrahidrofuran; DMF - *N,N*-dimetilformamid; HMPTA - heksametilfosfatriamid) (Linert i dr., 2001.)

O osobinama kobalt(II) jona i načinu njegove koordinacije sa postojećim ligandima, biće više reči u Poglavlju II.4.5.

Koordinacija anjonskih liganada za jone prelaznih metala zavisi od koncentracije jona u rastvoru i od vrste rastvarača prisutnog u rastvoru. Postoje podaci gde su ispitivani apsorpcioni spektri prelaznih metala u različitim molekulskim rastvaračima, pri istom sadržaju anjonskog liganda. Zaključeno je da će u rastvaračima koji imaju jače akceptorske osobine biti favorizovano stvaranje kompleksnih vrsta gde se kao ligand koordinuje anjon. (Sone, Fukuda, 1983.; Sone, Fukuda, 1987.).

II.1.3. FOTOHROMNI EFEKAT

Fotohromizam je reverzibilna promena boje supstance usled njene izloženosti elektromagnetnom zračenju. Ovaj fenomen prvi je objavio *ter Meer* (*ter Meer*, 1876.) kada je pokazao da kalijumove soli u dinitrometanu reverzibilno menjaju boju kada su izložene zračenju. Istraživanje fotohromnog efekta nastavljeno je četrdesetih godina prošlog veka kada su potvrđene *ter Meer*-ove tvrdnje, a ovi efekti primećeni su kako kod neorganskih tako i kod organskih supstanci (Brown, 1971.). Većina organskih supstanci se aktivira pod uticajem ultraljubičaste svetlosti, mada se neke aktiviraju i običnom svetlošću, talasne dužine od 430 nm. Usled ozračivanja može doći do *cis-trans* izomerije, keto-enolne tautomerije, homolitičkog/heterolitičkog raskidanja veze itd. Organske supstance kod kojih je zapažen

ovaj fenomen su: disulfoksidi, hidrazoni, ozazoni, semikarbazoni, stilbenski derivati, sukcinilni anhidridi, derivati kamfora, kreatinski derivati, o-nitrobenzilni derivati itd. Neke neorganske komponente imaju sposobnost apsorbovanja vidljive svetlosti unutar šupljina koje poseduju, usled čega menjaju boju. Primeri fotohronmih neorganskih supstanci su neki metalni oksidi i alkalni sulfidi, neka jedinjenja žive i bakra i neki minerali i jedinjenja prelaznih metala.

II.1.4. PIEZOHROMNI EFEKAT

Piezohromizam je pojava reverzibilne promene boje supstance usled promene pritiska. Najčešće su ispitivani prelazni metali u smešama sa nekim drugim komponentama. Ustanovljeno je da pri promeni pritiska dolazi do promene geometrije molekula, tako da promena pritiska menja simetriju, a samim tim i promenu boje ispitivanog jedinjenja. Kobalt(II)-hlorid u metanolu povećanjem pritiska menja boju, jer dolazi do promene koordinacije kobalta(II) iz tetraedarske u oktaedarsku strukturu (Sone, Fukuda, 1987.), a boja se menja iz plave u ružičastu.

II.1.5. MAGNETOHROMNI EFEKAT

Magnetohromizam predstavlja promenu boje supstance nastale usled vibracija izazvanih prisustvom magnetnog polja. Primeri ovog fenomena uglavnom su isti kao i kod termohromizma, a to su npr. mešoviti kompleksi nikla(II) i kobalta(II). Magnetohromizam ovih jedinjenja ispitivali su *Negre* i saradnici spektrofotometrijskom metodom (*Negre* i dr., 2000.). Oni su ustanovili da promene boje supstanci usled promena magnetnog polja postoje, ali da one nisu tako nagle kao što je to slučaj kod drugih ranije opisanih efekata.

II.1.5. ELEKTROHROMNI EFEKAT

Elektrohromizam je pojava promene boje usled dejstva električnog polja. Elektrohromni materijali su poznati još od 1968. godine (*Deb*, 1968.). Postoje tri klase elektrohromnih materijala, a to su: filmovi od metalnih oksida, molekulske boje i provodni polimeri. Većina elektrohromnih materijala su čvrste supstance koje imaju veoma široku primenu: sastavni su delovi televizijskih ekrana, kompjuterskih monitora i memorijskih kartica. Karakteristični su po dugotrajnosti i stabilnosti.

II.2. MEĐUMOLEKULSKE INTERAKCIJE

Međumolekulske interakcije deluju između molekula i one postoje i kada nema preklapanja orbitala ili razmene elektrona. One su po svom intezitetu slabije od sila koje učestvuju u hemijskoj vezi, ali imaju veliki značaj zato što utiču na fizičke osobine jedinjenja (utiču na odstupanje od idealnog stanja kod gasova i rastvora, površinski napon, viskoznost i drugo.).

Pored jon-jon interakcija postoje i sledeće međumolekulske interakcije: jon-dipol, *van der Waals*-ove sile, vodonične veze i hidrofobne interakcije.

Jon-dipol interakcije su interakcije između jona i molekula koji ima stalni dipolni moment. Ako se centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja u molekulu ne poklapaju, molekul je polaran i definiše se vektor dipolnog momenta. Električni dipoli su posledica nepoklapanja centara pozitivnog i negativnog naelektrisanja u molekulu. Nenaelektrisani molekul može imati električni dipolni moment. U zavisnosti od orijentacije molekula ove interakcije mogu biti privlačne ili odbojne.

Van der Waals-ove sile formiraju slabe veze između molekula. Privlačne *van der Waals*-ove sile između atoma ili molekula proporcionalne su $(1/r)^6$, gde je r rastojanje između čestica. Potencijal koji se najčešće koristi za opisivanje *van der Waals*-ovih sila je *Lennard - Jones* potencijal, koji je dat sledećom jednačinom:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (2.1.)$$

Potencijal je poznat i pod nazivom „6-12” potencijal zbog zavisnosti privlačnih interakcija od $(1/r)^6$ i odbojnih od $(1/r)^{12}$. Empirijska konstanta ε predstavlja karakterističnu energiju interakcije među česticama. Karakteristično rastojanje, σ predstavlja udaljenost između dva atoma (ili molekula) kada je $\varphi(r) = 0$.

U *van der Waals*-ove sile spadaju: dipol-dipol, dipol-indukovani dipol interakcije i *London*-ove disperzione sile.

Dipol-dipol interakcije su privlačne sile i javljaju se između polarnih molekula sa stalnim dipolnim momentom, elektrostatičke prirode su. Da bi se polarni molekuli privlačili, njihovi dipolni momenti se moraju pogodno orijentisati (suprotnim polovima jedan prema drugom), što znači da ove interakcije zavise od geometrije molekula. Često se nazivaju *Keesom*-ove sile. Ako se privlače raznorodni molekuli sa dipolnim momentima μ_1 i μ_2 , srednja energija međudejstva između molekula za dipol-dipol (orijentacione) interakcije prema *Keesom*-u glasi:

$$E_{d-d} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6 kT} \quad (2.2.)$$

gde su: ϵ_0 - permitivnost vakuuma, k - Boltzmann-ova konstanta i T - termodinamička temperatura. Povećanjem temperature kretanje dipola postaje haotičnije, što ima za posledicu smanjenje dipol-dipol interakcija među molekulima.

Poznato je da se i nepolarni molekuli uzajamno privlače (tečni alkeni, tečni inertni gasovi i drugo) ovaj tip sila nazivaju se *London-ove ili disperzione sile*, a tumače se trenutnim ili virtuelnim dipolima. Susedni trenutni dipoli se orijentišu i suprotnim krajevima privlače. S obzirom da se elektroni stalno kreću, može doći do nepoklapanja pozitivnog i negativnog naelektrisanja u atomu, odnosno može doći do nastanka dipola. Disperzione sile su prisutne među svim molekulima, i direktno su proporcionalne veličini molekula. Spadaju među najslabije interakcije. Energija privlačenja usled delovanja disperzionih sila može se izraziti sledećom jednačinom:

$$E = -k \frac{\alpha^2}{r^6} \quad (2.3.)$$

gde su: α - polarizabilnost, r - rastojanje čestica među kojima deluju London-ove sile, a k - konstanta proporcionalnosti slična za veliki broj molekula i iznosi $1,8 \cdot 10^{-17}$ J.

Dipol-indukovani dipol interakcije su posledica indukovanja dipola u nepolarnom molekulu od strane permanentnog momenta drugog molekula. Polaran molekul svojim električnim poljem indukuje dipolni moment u nepolarnom molekulu čime dolazi do privlačenja. Energije interakcije između polarnog molekula čiji je dipolni moment μ i nepolarnog molekula na rastojanju r izražava se Debye-vom jednačinom:

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (2.4.)$$

gde su: ϵ_0 - permitivnost vakuuma, a α - polarizabilnost molekula u kome se indukuje dipol. Za razliku od dipol-dipol interakcija, indukcione sile ne zavise od temperature.

Vodonične veze su veoma jake dipol-dipol interakcije. Kod ove veze, vodonikov atom je na liniji koji spaja atome A i B: A-H...B. Atom A je elektronegativniji od vodonika, a atom B ili grupa atoma ima slobodan elektronski par ili delokalizovane elektrone. Dakle, vodonično vezivanje moguće je samo među molekulima koji poseduju N-H, O-H ili F-H veze. Vodonične veze su jače interakcije od dipol-dipol interakcija i od London-ovih disperzionih sila. Razlikujemo intermolekulsku (između dva molekula) i intramolekulsku (unutar jednog molekula) vodoničnu vezu. Za biološke sisteme su vodonične veze tipa N-H...O=C od velikog značaja.

Hidrofobne interakcije se javljaju između nepolarnih molekula, koji ne mogu formirati vodonične veze sa polarnim molekulima i stoga su u polarnim rastvaračima nerastvorni. Hidrofobni molekuli imaju težnju da formiraju „agregate” i tako izbegavaju polarne molekule.

Merenjem gustine ispitivanih rastvora, mogu se dobiti podaci o interakcijama između komponenata u rastvoru (Nain, 2006.; Zhao i dr., 2000.; Wang i dr., 2003.). Za proučavanje

interakcija, koriste se i druge metode kao što su: molekulska (Earle i dr., 2007.; Singh, Kumar, 2011.) i *Raman*-ska spektroskopija (Alves i dr., 2006., Silva i dr., 2011.), nuklearna magnetna rezonanca (Tubbs, Hoffmann, 2004.) i FTIR (Stangret i dr., 2007.). Metode koje se najčešće koriste za dodatne informacije o fizičko-hemijskim svojstvima ispitivanih rastvora su merenje viskoznosti (Zamir i dr., 2010.; Campos i dr., 2008.; Cases i dr., 2001.) i električne provodljivosti (Choudhary, Sengwa, 2012.; Harris i dr., 2007.; Widegren i dr., 2005.).

Za razumevanje i interpretaciju naših rezultata, pomogli su nam i radovi u kojima su proučavane volumetrijske osobine primarnih i sekundarnih amida sa drugim molekulskim rastvaračima. Formamid je ispitan u smeši sa vodom (Fu i dr., 2004.; Campos i dr., 2008.), alkoholima (Rani, Maken, 2013.), organskim kiselinama (Cases i dr., 2001.) i aromatičnim jedinjenjima (Liu, 2012.). Volumetrijske osobine NMF su proučavane u vodi (Pal, Singh, 1995.; Papamatthaiakis i dr., 2008.), alkoholima (Saleh i dr., 2001.) i aromatičnim jedinjenjima (Noh i dr., 2010.). Najviše radova na ovu temu objavljeno je o volumetrijskim osobinama DMF, koji je ispitan u smeši sa vodom (Pal, Singh, 1995.; Scharlin i dr., 2002.; Papamatthaiakis i dr., 2008.), alkoholima (Bhuiyan, Uddin, 2008.; Saleh i dr., 2001.), aromatičnim jedinjenjima (Noh i dr., 2010.), ketonima (Venkatesu, Rao, 1998.), etrima (Venkatesu i dr., 2005.), alkinima (Letchera, Whitehead, 1999.), acetonitrilom (Nain, 2006.) itd. Takođe su proučavane interakcije amida (NMF i DMF) u smešama sa jonskim tečnostima (Wang i dr., 2003.; Geng i dr., 2008.; Sadeghi i dr., 2009.; Attri i dr., 2010.; Vraneš i dr., 2013.).

II.3. IDEALNI I REALNI RASTVORI

Smeša dve tečnosti predstavlja idealan rastvor ako je intenzitet interakcija između molekula obe komponente (rastvarača i rastvorene supstance) jednak intenzitetu interakcija između molekula jedne komponente. Idealne rastvore čine fizički i hemijski slične komponente tako da se svaka ponaša kao da je okružena molekulima sopstvene vrste.

Pri određenoj temperaturi i pritisku prilikom mešanja ovakvih rastvora, krajnja zapremina jednaka je zbiru polaznih zapremina, a dodatna molarna zapremina (V^E) je jednaka nuli. Pri istim uslovima, idealni rastvor se gradi bez toplotnog efekta mešanja, pa je vrednost dodatne entalpije mešanja (H^E) takođe jednaka nuli. Na idealan rastvor mogu se primeniti sve termodinamičke jednačine, koji važe za idealne smeše.

Odstupanje ovih vrednosti od nule, smatra se merilom neidealnosti rastvora. U realnim rastvorima sve čestice su homogeno raspoređene, ali energetske nisu ravnopravne. Ako se u ovakvom sistemu nalaze, na primer, dve komponente A i B, sila kojom se privlače dve čestice komponente A može znatno da se razlikuje od sile između čestice A i čestice B. U realnim rastvorima, interakcije među prisutnim česticama nisu jednake pa je $V^E \neq 0$ i $H^E \neq 0$. Sastav i osobine realnih rastvora su funkcije parcijalnih molarnih veličina.

II.3.1. PARCIJALNE MOLARNE VELIČINE

Ekstenzivne veličine stanja sistema kao što su entalpija, entropija, *Gibbs*-ova energija i druge, zavise od sastava sistema, kao i od intenzivnih parametara sistema (pritiska, temperature i zapremine).

Postojanje jednačine stanja, samo dve od prethodne tri veličine čini nezavisno promenljivim. Ako se sistem od tri komponente nalazi na konstantnoj temperaturi i pritisku, promena ekstenzivne veličine X sa količinom komponentata može se prikazati jednačinom:

$$(dX) = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3} dn_2 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_3} \right)_{p,T,n_1,n_2} dn_3 \quad (2.5.)$$

gde su: p - pritisak, T - apsolutna temperatura, n_1 , n_2 , i n_3 - količine komponenti 1, 2 i 3, a

$\left(\frac{\partial X}{\partial n_{1(2,3)}} \right)_{p,T,n_1,n_2,n_3}$ - parcijalne molarne veličine komponenti 1, 2 ili 3.

Jednačina za sistem od tri komponente može se napisati u sledećem obliku:

$$dX = X_1 dn_1 + X_2 dn_2 + X_3 dn_3 \quad (2.6.)$$

Parcijalna molarna veličina komponente 1(2,3), $X_{1(2,3)}$, predstavlja priraštaj ekstenzivne veličine X , kada se sistemu pri $T = \text{const.}$ i $p = \text{const.}$ doda infinitezimalna količina komponente 1, 2 ili 3, preračunata na dodatak jednog mola ove komponente. Zato se može napisati jednačina:

$$X = n_1 X_1 + n_2 X_2 + n_3 X_3 \quad (2.7.)$$

Totalnim diferenciranjem poslednje jednačine infinitezimalna promena X dobija se u obliku:

$$dX = n_1 dX_1 + X_1 dn_1 + n_2 dX_2 + X_2 dn_2 + n_3 dX_3 + X_3 dn_3 \quad (2.8.)$$

Oduzimanjem jednačine (2.6.) od (2.8.), dobija se *Gibs-Duhem*-ova jednačina:

$$n_1 dX_1 + n_2 dX_2 + n_3 dX_3 = 0 \quad (2.9.)$$

Ova jednačina pokazuje važnu osobinu parcijalnih molarnih veličina: u sistemu na određenim T i p , u kome dolazi do promene sastava sistema, promene parcijalnih molarnih veličina nisu nezavisne.

U idealnim sistemima parcijalne molarne veličine su jednake odgovarajućim molarnim veličinama komponente sistema u čistom stanju, dok su kod realnih sistema parcijalne molarne veličine svih ekstenzivnih funkcija zavisne od sastava sistema i razlikuju se od vrednosti za čiste komponente.

II.3.2. PARCIJALNE MOLARNE ZAPREMINE

Parcijalna molarna zapremina komponente X može se zamisliti kao promena zapremine smeše pri dodavanju veoma male količine komponente X smeši pri konstantnom pritisku, konstantom broju molova ostalih komponenti smeše i konstantnoj temperaturi. Parcijalna molarna zapremina komponente X može se takođe zamisliti i kao promena zapremine smeše pri dodavanju jednog mola komponente X beskrajno velikoj količini smeše. Parcijalna molarna zapremina nije obavezno jednaka zapremini jednog mola čiste komponente. Interakcije komponenata smeše mogu se razlikovati od interakcija u čistim komponentama. Pošto okruženje svakog molekula u smeši zavisi od sastava smeše, parcijalne molarne zapremine komponenata takođe zavise od sastava smeše. Termodinamičke osobine smeša menjaju se sa promenom sastava kao posledica promene međumolekulskih interakcija. Ukoliko se binarna smeša ponaša idealno, njena zapremina jednaka je sumi zapremine čistih komponenti smeše i može se izraziti jednačinom:

$$V = n_1 V_1^\circ + n_2 V_2^\circ \quad (2.10.)$$

gde je V_1^0 - molarna zapremina čiste komponente 1 i V_2^0 - molarna zapremina čiste komponente 2.

Za promenu zapremine realne binarne smeše pri konstantnim T i p važe sledeće jednačine:

$$dV = V_1 dn_1 + V_2 dn_2 \quad (2.11.)$$

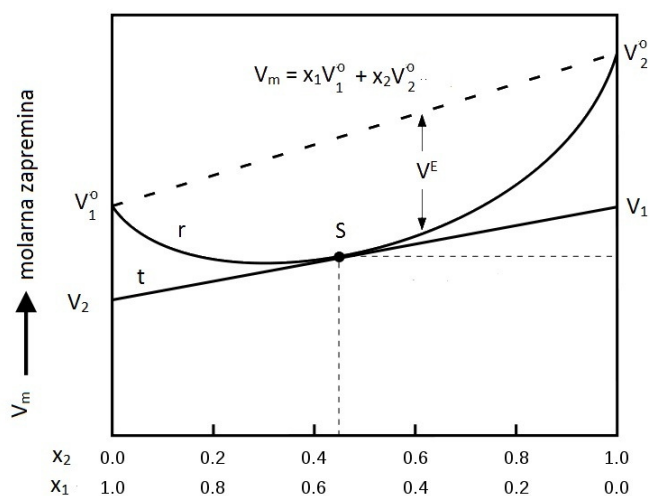
$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 \quad (2.12.)$$

gde su V_1 i V_2 - parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2. Ove zapremine dakle odgovaraju povećanju zapremine sistema (uz uslov da su T i p konstantni) pri dodatku jednog mola jedne komponente količini sistema dovoljno velikoj da se promene koncentracija ostalih komponenti mogu zanemariti. U realnim sistemima parcijalne molarne zapremine su funkcija koncentracije tj. svakom sastavu binarnog sistema odgovaraju određene vrednosti V_1 i V_2 .

Deljenjem jednačine (2.12.) sa $(n_1 + n_2)$ dolazi se do jednačine (2.13.):

$$V_m = x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (2.13.)$$

gde su: V_m - zapremina jednog mola smeše, a x_1 i x_2 - molski udeli komponenata. Na Slici 2.6. prikazana je zavisnost molarne zapremine od sastava sistema. Ponašanje idealnog sistema, prikazano je isprekidanom linijom. Ova linija povezuje molarne zapremine komponenata, V_1^0 i V_2^0 . Linija r prikazuje zavisnost molarne zapremine od sastava smeše za realan sistem. Parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2 mogu se odrediti geometrijskim odnosima. Za sistem čiji je sastav predstavljen tačkom S na Slici 2.6., parcijalne molarne zapremine komponenata odgovaraju vrednostima odsečaka tangente t , konstruisane u tački S , na ordinatnim osama. Eksperimentalno određivanje parcijalne molarne zapremine je jednostavno i zasniva se na merenju gustina smeša poznatih koncentracija ili molskih udela.



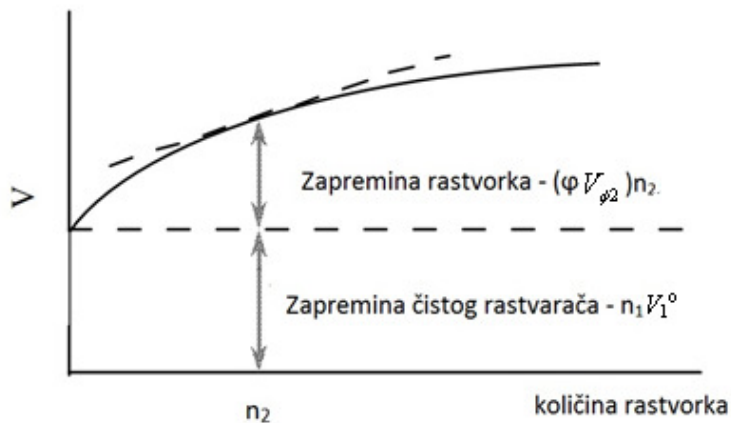
Slika 2.6. Zavisnost molarne zapremine binarne smeše od sastava sistema gde su: V_1^0 , V_2^0 - molarne zapremine čistih komponenti, V_1 , V_2 - parcijalne molarne zapremine, V^E - dodatna molarna zapremina, i x_1 , x_2 - molski udeli komponenti

II.3.3. PRIVIDNE MOLARNE ZAPREMINE

Prividna molarna zapremina komponente sistema povezana je sa njenom parcijalnom molarnom zapreminom. Na osnovu gore pomenutih činjenica, kod razblaženih rastvora parcijalne molarne zapremine rastvarača i rastvorene supstance mogu se različito izraziti. Za razblažene sisteme, za ukupnu zapreminu sistema (V) važi i jednačina:

$$V = V_1^{\circ} n_1 + (V_{\phi_2}) n_2 \quad (2.14.)$$

U ovoj jednačini n_1 i n_2 su količine rastvarača i rastvorene supstance, respektivno. V_1° je molarna zapremina čistog rastvarača, a V_{ϕ_2} je prividna molarna zapremina rastvorka (komponente 2). Prividna molarna zapremina komponente 2 odgovara njenoj parcijalnoj molarnoj zapremini pri beskonačnom razblaženju. U beskonačno razblaženom rastvoru, čestice rastvorene supstance sa svojim solvatnim ljuskama potpuno su okružene molekulima rastvarača. Kada se ovom sistemu doda nešto rastvarača, njegovi molekuli će samo povećavati masu rastvarača između agregacija koje čine molekuli rastvorene supstance sa svojim solvatnim ljuskama. U koncentrovanim rastvorima parcijalna molarna zapremina rastvarača više nije jednaka molarnoj zapremini čistog rastvarača. Na Slici 2.7. prikazana je zavisnost promene ukupne zapremine rastvora (V) od zapremine čistog rastvarača i prividne molarne zapremine rastvorene supstance.



Slika 2.7. Zavisnost ukupne zapremine smeše od zapremine čistog rastvarača i prividne zapremine rastvorka

Kako poslednja jednačina pokazuje, prividna molarna zapremina nudi drugačiju perspektivu na zapreminu smeše. Kad se razmatraju prividne molarne zapremine, čista molarna zapremina rastvarača smatra se efektivnom zapreminom rastvarača. Sve promene zapremine sistema opisuju se prividnom molarnom zapreminom rastvorka. Kad se razmatraju parcijalne molarne zapremine, promena zapremine sistema opisuje se zbirnom promenom zapremine rastvarača i rastvorka.

II.3.4. DODATNA MOLARNA ZAPREMINA

Dodatna molarna zapremina (V^E) predstavlja razliku između realne zapremine, V^{real} , i idealne zapremine, V^{id} , na datom pritisku i temperaturi. Povezanost V^E , V^{real} i V^{id} može se izraziti jednačinom:

$$V^E = V^{\text{real}} - V^{\text{id}} \quad (2.15.)$$

Izraz za dodatnu molarnu zapreminu dobija se deljenjem prethodne jednačine sa ukupnim brojem molova komponenti u sistemu:

$$V^E = V^{\text{real}} - V^{\text{id}} = x_1 V_1^E + x_2 V_2^E \quad (2.16.)$$

gde su: V^E - dodatna molarna zapremina, V^{real} - realna molarna zapremina, V^{id} - idealna molarna zapremina, x_1 i x_2 - molski udeli komponentata 1 i 2 binarne smeše, a V_1^E i V_2^E - parcijalne dodatne molarne zapremine komponenti 1 i 2. *Gibbs-Duhem*-ova jednačina za dodatnu molarnu zapreminu glasi:

$$dV^E = V_1^E dx_1 + V_2^E dx_2 \quad (2.17.)$$

Iz prethodne jednačine sledi:

$$\frac{dV^E}{dx_2} = (-V_1^E + V_2^E) \quad (2.18.)$$

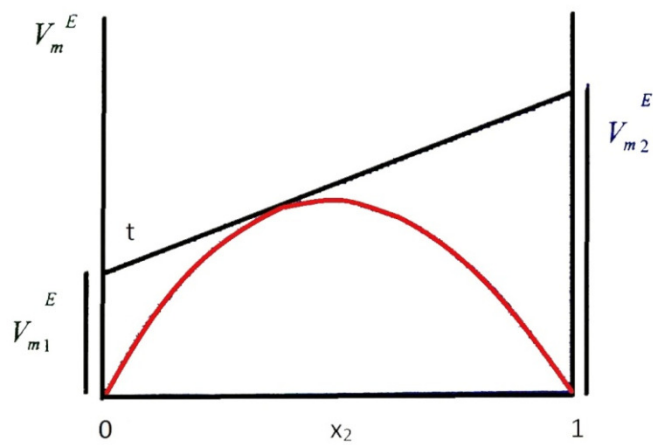
Zavisnost dodatne molarne zapremine (V^E) od molskog udela komponente 2 data je na Slici 2.8. Jednačina za pravu t sa Slike 2.8. glasi:

$$V^E = V_1^E + \frac{dV^E}{dx_2} x_2 \quad (2.19.)$$

Kombinovanjem poslednje dve jednačine dobija se jednačina:

$$V^E = V_1^E + (-V_1^E + V_2^E)x_2 \quad (2.20.)$$

Na osnovu datog izraza sledi da se parcijalne dodatne molarne zapremine čistih komponenti mogu odrediti sa grafika metodom odsečka.



Slika 2.8. Određivanje parcijalne dodatne molarne zapremine metodom odsečka

II.4. OPŠTA SVOJSTVA ISPITIVANIH SUPSTANCI

II.4.1. SVOJSTVA I PRIMENA AMONIJUM-NITRATA

Amonijum-nitrat je bela kristalna supstanca na sobnoj temperaturi i standardnom pritisku. U Tabeli 2.4. data su neka važnija fizička i hemijska svojstva amonijum-nitrata.

Tabela 2.4. Karakteristične konstante amonijum-nitrata

Molarna masa (g·mol ⁻¹)	Tačka topljenja (K)	Tačka ključanja (K)
80,04344	443	473

Amonijum-nitrat ima pet kristalnih modifikacija (Dellien, 1982.) koje se označavaju grčkim slovima α , β , γ , δ i ϵ . Temperature faznih prelaza date su u Tabeli 2.5.

Tabela 2.5. Kristalne modifikacije amonijum-nitrata na različitim temperaturama

Sistem	Temperatura (K)	Struktura	Promena zapremine (%)
-	>442,75	tečnost	-
α	442,75 - 398,35	kubična	+2,1
β	398,35 - 357,35	tetragonalna	-1,3
γ	357,35 - 305,45	α -rombična	+3,6
δ	305,45 - 289,95	β -rombična	-2,9
ϵ	289,95	tetragonalna	-

Amonijum-nitrat se rastvara u vodi uz veliku apsorpciju toplote. Dobro se rastvara u metanolu i etanolu. Postojan je na sobnoj temperaturi, zagrevanjem na temperaturama iznad 473,15 K razlaže se na azot(I)-oksid i vodu. Na temperaturama preko 493,15 K dolazi do burnog razlaganja na azot, kiseonik i vodu, što amonijum-nitrat svrstava u eksplozivne supstance. U prisustvu zapaljivih supstanci lako eksplodira, pa se koristi u industriji eksplozivnih sredstava kao detonator ili kao raketno gorivo.

Amonijum-nitrat ima široku primenu u poljoprivredi kao mineralno đubrivo bogato azotom, kao oksidaciono sredstvo u eksplozivima, u sintezi zeolitskih katalizatora i u petrohemijskoj industriji.

II.4.2. SVOJSTVA I PRIMENA FORMAMIDA

Formamid (FA) ili metanamid, na sobnoj temperaturi je bezbojna tečnost, bez mirisa. Dobro je mešljiv sa vodom. U Tabeli 2.6. data su neka fizička i hemijska svojstva formamida.

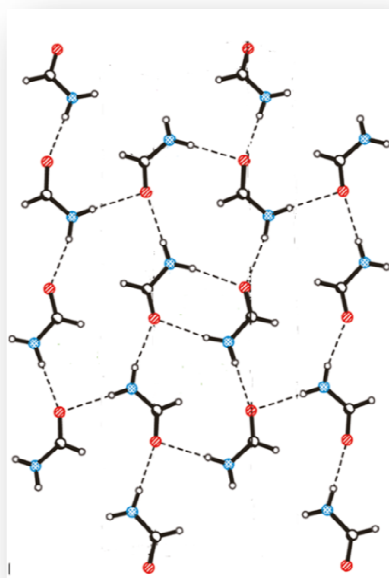
Tabela 2.6. Karakteristične konstante formamida

Molekulska formula	Molarna masa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Tačka topljenja (K)	Tačka ključanja (K)	Dipolni momenat	Relativna permitivnost
HCONH_2	45,04061	275	483	3,73	109*

* $T = 298,15 \text{ K}$

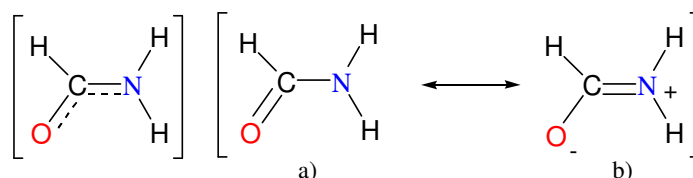
Proučavanje molekulske strukture formamida kao i ispitivanje mogućnosti međusobnih udruživanja ovih molekula u klasterne strukture su od izuzetne važnosti. Formamid je najjednostavniji predstavnik iz grupe amida, i veoma često se koristi kao model za proučavanje različitih bioloških sistema npr. peptida u proteinima, DNK struktura i drugo. Postoje eksperimenti i teorijske studije gde su formamidni kompleksi u smeši sa vodom ili metanolom poslužili kao model sistemi za proučavanje sistema protein-voda ili protein-organski molekul (Shi i dr., 2004.). U radu Saladino-a i saradnika o molekulu formamida se govori kao o molekulu koji je odgovoran za nastanak života na Zemlji (Saladino i dr., 2012.).

Formamid je posebno interesantan, jer predstavlja najjednostavniji molekul koji je sposoban da gradi vodonične veze tipa $\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ (Slika 2.9.). Međumolekulske interakcije tečnog FA intenzivno se istražuju različitim metodama na sobnoj temperaturi i pri standardnom pritisku. Do sada su urađena ispitivanja difrakcionim (Radnai i dr., 1988.; Bellisent-Funel i dr., 1997.) i spektrofotometrijskim metodama (Siegbahn i dr., 1974.; Nielsen i dr., 1982.), objavljene su kvantno-hemijske kalkulacije (Mardyukov i dr., 2007.; Mennucci, da Silva, 2008.) i kompjuterske simulacije (Puhovski, Rode, 1995.; Radnai i dr., 1996.). Nedavno su pomoću difrakcije X-zraka ispitivanja o strukturi tečnog formamida proširena i na visoke temperature i pritiske (Ohtaki i dr., 2000.; Ohtaki, 2003.). Ova istraživanja ostavljala su za sobom mnoga nerešena pitanja koja se tiču kvantifikacije formiranih vodoničnih veza među molekulima FA.



Slika 2.9. Prikaz trodimenzionalne kristalne strukture molekula formamida gde su: ● atom kiseonika i ● atom azota na temperaturi od 90 K (Gajda, Katrusiak, 2011.)

Upoređujući vrednosti relativne permitivnosti vode ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78$) sa relativnom permitivnosti formamida ($\epsilon_{\text{FA}} = 109$) može se pretpostaviti da formamid ima daleko veću solvatacionu moć od vode. Međutim, ovo nije jasno merilo solvatacione moći o čemu će biti reči kasnije. U čistom obliku FA rastvara mnoga jonska jedinjenja koja su u vodi nerastvorna. Mnoga istraživanja uključujući NMR, IR i *Raman*-sku spektroskopiju (Akhter, Alawi, 2003.; Drakenberg, Forsen, 1970.) demonstrirala su gotovo celu jonsku strukturu FA u tečnom stanju. Formamid se može prikazati kao planarni molekul sa dve rezonantne strukture (Slika 2.10.):



Slika 2.10. Rezonantne strukture formamida
a) molekulska struktura i b) jonska struktura

Ustanovljeno je da veza između ugljenika i azota u molekulu FA ima karakter dvostruke veze. Zato je rotacija oko C-N veze onemogućena, a energetska barijera rotacije C-N veze je izračunata i iznosi $75 - 79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Akhter, Alawi, 2003.; Drakenberg, Forsen, 1970.).

Difrakcijom X-zraka pri povišenoj temperaturi i pritisku (Radnai i dr., 2004.) ustanovljeno je da su moguće tri strukturne agregacije molekula FA u tečnom agregatnom stanju, a to su: forma lanca, forma prstena i mešovita forma. Ove strukture nastaju kao posledica formiranja vodoničnih veza između molekula FA, gde molekuli FA sa molekulima u okruženju mogu uspostavljati od jedne do četiri vodonične veze. Sve navedene forme su prisutne u rastvoru formamida i transformacija iz forme lanca u prstenastu formu favorizovana je povećanjem temperature u većoj meri, kao i povećanjem pritiska u manjoj meri. Pri povišenim temperaturama i pritisku broj klasternih struktura u rastvoru FA se smanjuje, što se može objasniti raskidanjem vodoničnih veza između molekula FA.

U radovima *Bruno-a* i *Della Monica* (Bruno, Della Monica, 1975.; 1976.) ispitana je stabilnost klasternih struktura molekula FA. Naime, merenjem gustina, viskoznosti i električne provodljivosti rastvora različitih soli metala u FA, u širokom opsegu koncentracija, zaljučili su da konfiguracija molekula FA ostaje nepromenjena. Drugim rečima, u koncentrovanim rastvorima elektrolita ne dolazi do raskidanja vodoničnih veza između molekula FA, pa tako ni do solvatacije jona. U slučaju soli metala koji imaju izraziti električni potencijal (z^2/r), dolazi samo do istežanja pomenutih vodoničnih veza između molekula FA, ali ne i do njihovog raskidanja.

II.4.3. SVOJSTVA I PRIMENA *N*-METILFORMAMIDA

N-metilformamid (NMF) je polarni hidrofilni protični rastvarač, bez boje i slabog mirisa. Važnija fizičko-hemijska svojstva ovog molekula data su u Tabeli 2.7. Sa vodom se meša u svim odnosima. Najviše se koristi kao rastvarač u organskim sintezama, dok je

njegova komercijalna upotreba usmerena na farmaceutsku industriju, gde se koristi kao prekursor pri proizvodnji nekih lekova. Neka istraživanja su pokazala da molekul NMF pokazuje izvesna antitumorska svojstva (Landgon, Hickman, 1987.). Molekuli NMF, poput molekula vode i formamida, grade vodonične veze tipa O···H-N. Analizom pomoću X-zraka ustanovljeno je da njegovi molekuli međusobno mogu formirati lance, prstenaste strukture i mešovite forme (Hammami i dr., 2003.; Torii, Tatsumi, 1998.; Torii, Tatsumi, 2000.). Zbog mogućnosti formiranja vodoničnih veza rastvor NMF se često upotrebljava kao model sistem za proučavanje interakcija peptida i proteina (Jeffrey, Saenger, 1991.).

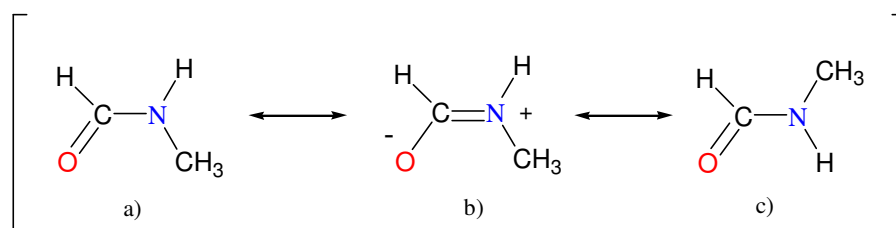
Tabela 2.7. Karakteristične konstante *N*-metilformamida

Molekulska formula	Molarna masa (g·mol ⁻¹)	Tačka topljenja (K)	Tačka ključanja (K)	Dipolni moment	Relativna permitivnost
HCONHCH ₃	59,06720	233	456	3,83	182*

**T* = 298,15 K

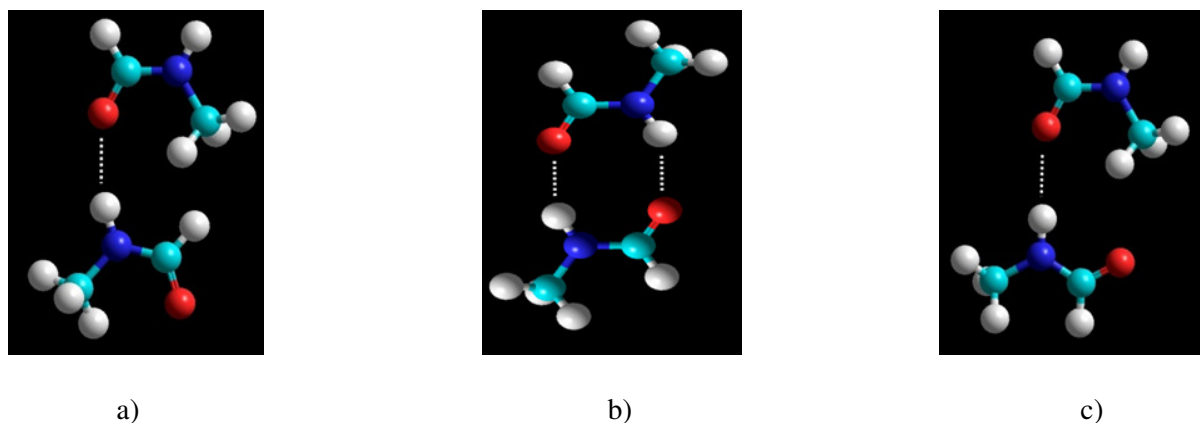
Molekul NMF se nalazi u dva konformaciona izomera, *trans* i *cis*, što je posledica sprečene rotacije oko C-N veze sa energetsom barijerom od 19 kcal·mol⁻¹ (Kanga, Park, 2004.; Drakenber, Orsi 1971.). Postojanje *cis-trans* izomera je posledica jonske rezonantne strukture molekula NMF sa dvostrukom vezom između C i N atoma (Slika 2.11.), pri čemu je *trans*-oblik stabilniji i njegov molski udeo u čistom NMF nije još uvek tačno poznat, ali se kreće u intervalu od 85 - 94% (Jeffrey, Saenger, 1991.; Desfranois i dr., 1988.).

Colaiani i *Nielsen* su *Raman*-skom spektroskopijom male frekvencije (*Colaiani*, *Nielsen*, 1995.) potvrdili prisustvo vodoničnih veza između karbonilnog kiseonika i amidnog protona u NMF. Spektroskopska merenja su pokazala da se molekuli NMF preko H-veza dimerizuju (Desfranois i dr., 1988.), i da su u tom obliku prisutni čak i u razblaženim rastvorima. (*Lin*, *Dannhauser*, 1963.; *Prařat* i dr., 1983.; *Nikolić* i dr., 2006.).



Slika 2.11. Konformacione strukture NMF:
a) *trans*-izomer, b) jonska struktura i c) *cis*-izomer

Na Slici 2.12. su prikazane sve strukture dimera NMF koje mogu da se formiraju. Najstabilnija je forma dimera izgrađena od dva *cis*-izomera (Slika 2.12b) sa rezultujućim dipolnim momentom $\mu = 0$, zbog formiranja dve H-veze, ali kako je udeo *cis*-monomera u smeši jako mali (6 - 15%) to je ukupan udeo ovog dimera negde oko 26%. *Trans-trans* dimer (Slika 2.12a) je zastupljen oko 71%, a *cis-trans* dimer (Slika 2.12c) oko 3% (Desfranois i dr., 1988.).



Slika 2.12. Samoasocijacija molekula NMF u dimerne strukture:
a) trans-trans; b) cis-cis i c) cis-trans dimer

II.4.4. SVOJSTVA I PRIMENA *N,N*-DIMETILFORMAMIDA

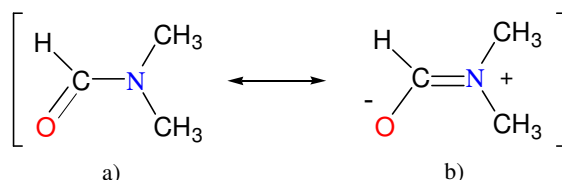
Komercijalni *N,N*-dimetilformamid (DMF) je polarni hidrofilni aprotični rastvarač karakterističnog mirisa. Bezbojan je i tečan na sobnoj temperaturi. U Tabeli 2.8. data su najvažnija fizičko-hemijska svojstva molekula DMF. Visoka polarnost molekula omogućava dobru mešljivost sa vodom, alkoholima, etrima, estrima, ketonima, hlorovanim i aromatičnim ugljovodonicima. Slabo se meša jedino sa alifatičnim ugljovodonicima. Vodeni rastvor DMF ne pokazuje tendenciju ka hidrolizi čak ni na povišenim temperaturama, pa se ovaj rastvor u velikoj meri koristi u analitičkim i elektrohemijским procesima. DMF je stabilniji u odnosu na NMF, pri njegovoj destilaciji pod smanjenim pritiskom ne dolazi do raspadanja, pa se zbog toga više koristi u industriji. Velika prednost DMF kao rastvarača u odnosu na NMF je i odusustvo intermolekulskih vodoničnih veza, jer ne postoje bilo koji strukturni efekti, koji su posledica samoasocijacije molekula. DMF je industrijski rastvarač i najviše se upotrebljava u proizvodnji akrilnih vlakana, plastike, polimera i farmaceutske industriji.

Tabela 2.8. Karakteristične konstante *N,N*-dimetilformamida

Molekulska formula	Molarna masa (g·mol ⁻¹)	Tačka topljenja (K)	Tačka ključanja (K)	Dipolni moment	Relativna permitivnost
HCONH(CH ₃) ₂	73,09378	212	426	3,86	37*

* $T = 298,15$ K

N,N-dimetilformamid je stabilno jedinjenje sa veoma izraženim elektron donorskim i akceptorskim osobinama koje su posledica njegove jonske rezonantne strukture (Slika 2.13.).



Slika 2.13. Rezonantne strukture molekula DMF:
a) molekulska struktura i b) jonska struktura

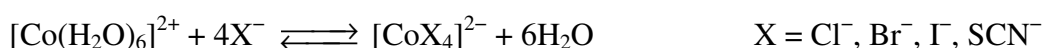
Ova struktura je potvrđena NMR, IR i *Raman*-skom spektroskopijom (Gardiner i dr., 1979.; Lees i dr., 1981.; Hirota i dr., 1974.; Kurland, Wilson, 1957.). Prisustvo negativnog pola u molekulu DMF na atomu kiseonika, koji je sterno slobodan, čini taj atom dobrim akceptorom H-veze. Isto tako, preko atoma kiseonika je omogućena koordinacija molekula DMF sa neorganskim katjonima, što u kombinaciji sa velikim dipolnim momentom i visokom vrednošću relativne permitivnosti omogućava izuzetnu rastvorljivost jonskih jedinjenja u DMF. Sa druge strane, pozitivan pol molekula na atomu azota je sterno zaklonjen sa dve metil grupe. Prisustvo jonske rezonantne strukture u molekulu DMF utiče na sprečenu rotaciju oko C-N veze, sa energetsom barijerom od $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kang, Park, 2004.; Rabinovitz, Pines, 1969.; Vassilev, Dimitrov, 1999.), kao i na planaran rapored atoma oko C-N veze (Ohtaki i dr., 1983.; Jorgesen, Swenson, 1985.; Chalaris, Samios, 2000.; Radnai i dr., 1988.).

II.4.5. SVOJSTVA I REAKCIJE KOMPLEKSNIH JEDINJENJA KOBALTA(II)

Kobalt je element 9. grupe Periodnog sistema elemenata i pripada trijadi gvožđa. Kobalt gradi komplekse sa različitim oksidacionim brojevima (od -1 do +4), najvažniji i najbrojniji su kompleksi kobalta u kojima ima oksidacioni broj +3 i +2, dok su kompleksi kobalta u ostalim oksidacionim stanjima mnogo ređi. Jon kobalta(II) i njegovi kompleksi apsorbuju elektromagnetne zrake u vidljivoj oblasti spektra. Zbog toga je najpogodnija tehnika za proučavanje koordinacije i strukture njegovih kompleksa spektrofotometrija u vidljivoj oblasti.

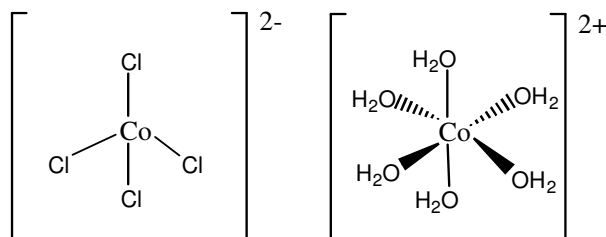
Koordinacioni broj kobalta(II) kao i struktura njegovih kompleksa često zavisi od koordinovanog liganda. Kobalt(II) najčešće gradi kompleksna jedinjenja sa kvadratno-planarnom, tetraedarskom i oktaedarskom strukturom (Slika 4.14.). Pored ovih, poznati su i kompleksi sa trigonalnom, trigonalno-bipiramidalnom, kvadratno-piramidalnom i dodekaedarskom strukturom.

Tetraedarski kompleksi kobalta(II) su poznati sa halogenidima i tiocijanatom:



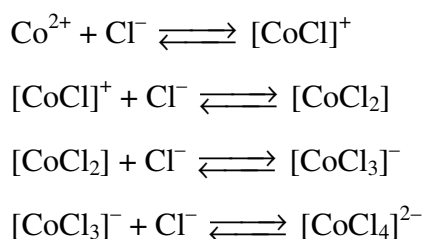
Tetratiocijanatokobaltat(II) jon i najveći deo tetrahalogenokobaltat(II) jona su tamne boje i svi pripadaju visokospinskim kompleksima. Oktaedarski kompleksi kobalta(II) obuhvataju i visoko i niskospinske komplekse. Predstavnik niskospinskih kompleksa je

heksacijanatokobaltat(II)-jon $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, a predstavnik visokospinskih kompleksa ovog metala je heksaakvakobalt(II)-jon $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Ovaj kompleks je ružičaste boje. Pri dodatku hloridnih jona u rastvor takvog kompleksa boja rastvora postaje tamno plava usled građenja tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, što se može iskoristiti za praćenje promene koordinacije kobalta spektrofotometrijski na jednostavan način.

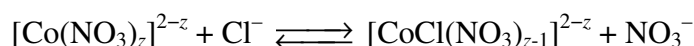


Slika 2.14. Tetraedarska (levo) i oktaedarska (desno) struktura kobalta(II)

Promenu u apsorpcionom spektru jedinjenja kobalta(II) u nitratnim rastopima soli prvi su objasnili *Tananaev i Dzhurinskii* (Tananaev, Dzurinskii, 1960.; Tananaev, Dzurinskii 1960a.) građenjem različitih kompleksa kobalt(II)-hlorida i promenom koordinacije kobalta(II) iz oktaedarske u nitratnom rastopu do tetraedarske u kompleksu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Ovakvu tvrdnju su izveli iz eksperimentalnih rezultata posmatrajući apsorpcioni spektar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ u rastopu kalijum-nitrat + litijum-nitrat u odsustvu i prisustvu hlorida. U odsustvu hlorida dolazi samo do malog, gotovo neznatnog pomeranja maksimuma apsorpcije ka većim talasnim dužinama sa povećanjem temperature, što je posledica slabljenja ligandnog polja jona koji apsorbuje. Poređenjem dobijenih apsorpcionih spektara, sa spektrima jedinjenja kobalta(II), onim za koje je rendgeno-strukturnom analizom utvrđeno da je koordinacija kobalta(II) oktaedarska, došlo se do zaključka da je i u ovom slučaju koordinacija oktaedarska. Postepenim dodavanjem hlorida zapaža se pomeranje apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama. Pored oktaedarskog maksimuma pojavila su se još tri nova, koja se objašnjavaju sukcesivnim nastajanjem četiri nova kompleksa.



Ovako napisane reakcije predstavljaju pojednostavljenu šemu sukcesivnog građenja kompleksa. Građenje kompleksa metala u nitratnim rastopima soli naime, predstavlja zamenu anjona rastvarača ligandima u koordinacionoj sferi metalnog jona npr:



Ovim istraživanjima je utvrđeno da je najviši kompleks koji se obrazuje, kako u anhidrovanim tako i u ostalim ispitivanim sistemima, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ kome se pripisuje poslednji, najintenzivniji maksimum koji se javlja pri talasnoj dužini od oko 690 nm. Posmatranjem ovog maksimuma dolazi se do zaključka da njegov položaj u veoma maloj meri zavisi od prirode rastvarača kao i drugih osobina sistema, čime se pokazalo da je struktura ovakvog kompleksa tetraedarska.

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 1nm i preciznošću merenja apsorbancije od $\pm 0,005$, povezan sa računarom *Pentium II*;
- ❖ Automatski denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911*, sa preciznošću merenja od $\pm 0,00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ u temperaturnim inkrementima od 0,01 K;
- ❖ Konduktometar *Jenco 3107* sa tačnošću merenja električne provodljivosti od $\pm 0,5\%$ i temperaturnim inkrementom od 0,1 K povezan sa računarom *Pentium III*;
- ❖ Viskoizmetar *Brookfield Viscometer DV-II+Pro*, sa tačnošću merenja od $\pm 1\%$ povezan sa računarom *Pentium III*;
- ❖ Uređaj za rendgensku kristalografiju *Gemini S* difraktometar, opremljen sa *Sapphire 3 CCD* detektorom (*Agilent Technologies*);
- ❖ Uređaj za termogravimetrijsku analizu *TA Instruments SDT Q600* povezan sa računarom *Pentium IV*;
- ❖ Uređaj za određivanje tačke topljenja *Boetius* (VEB Kombinat Nagema), metodom po *Kofler-u*;
- ❖ Termostat *Lauda E 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature od $\pm 0,1 \text{ K}$;
- ❖ Magnetna mešalica;
- ❖ Pravougaone staklene kivete sa dužinom optičkog puta 1 cm sa teflonskim zapušačem;
- ❖ Medicinski špricevi zapremine 3 cm^3 .

III.2. HEMIKALIJE I RASTVORI

III.2.1. HEMIKALIJE

Sve upotrebljene čvrste hemikalije bile su analitičke čistoće, dok su rastvarači bili kvaliteta „za sintezu”.

U toku eksperimentalnog rada korišćene su sledeće hemikalije: **amonijum-nitrat** (*Merck*, $\omega \geq 0,990$) koji je pre upotrebe sušen šest sati na temperaturi od 353,15 K; **amonijum-hlorid** (*Merck*, $\omega \geq 0,998$) sušen dva sata na temperaturi od 378,15 K pre upotrebe; **kobalt(II)-hlorid anhidrovani** (*Fluka*, $\omega \geq 0,980$) sušen na temperaturi od 383,15 K u trajanju od tri sata. Sve navedene supstance su nakon sušenja čuvane u eksikatoru.

Kobalt(II)-perhlorat-heksahidrat (*Sigma Aldrich*, $\omega \geq 0,990$) je korišćen bez prethodne obrade i prečišćavanja.

Procentni sadržaj kobalta(II) je proveren u obe korišćene soli kobalta(II) helatometrijskom titracijom pomoću standardnog rastvora EDTA uz indikator ksilenol-oranž pri pH = 5,8. Dobijeni podaci slagali su se sa podacima sa deklaracije proizvođača.

Sinteza $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$. Ova so je sintetisana tako što je komercijalni kobalt(II)-perhlorat-heksahidrat pomešan sa *N*-metilformamidom u molskom odnosu 1:8, kao bi rastvarač bio u malom višku. U rastvor ljubičaste boje dodat je zatim trimetil-ortoformat kao sušilo. Masa sušila dodata je u velikom višku u odnosu na količinu rastvorenog heksahidrata, jer po reakciji jedan molekul trimetil-ortoformata vezuje jedan molekul vode stvarajući pri tom lako isparljive proizvode. Smeša je ostavljena da stoji dve nedelje u sušnici na 328,15 K pod vakuumom, radi potpunog uklanjanja vode. Kao dodatno sušilo korišćen je fosfor(V)-oksid koji je stavljen u samu sušnicu.

Tačan stehiometrijski sastav dobijene soli je određen helatometrijskom titracijom kobalta(II), standardnim rastvorom EDTA pri pH = 5,8. Ova pH vrednost je podešena dodatkom urotropina. Titracija vrućeg rastvora je vršena uz indikator ksilenol-oranž. Kompleksometrijskom titracijom određeno je da kobalt(II)-perhlorat kristališe sa $x = 6,042$ molekula NMF ($\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{NMF}$). Ovako dobijen $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6,042\text{NMF}$ čuvan je u eksikatoru iznad fosfor(V)-oksida, a upotrebljavan je za pripremu serije rastvora za spektrofotometrijska merenja. Eksperimentalno određen sadržaj kobalta(II) iznosio je $\omega = 0,0981$, što je u dobroj saglasnosti sa teorijskom vrednošću od $\omega = 0,0962$.

Kalijum-hlorid (*Merck*, $\omega \geq 0,990$) je korišćen za pripremanje rastvora potrebnih za određivanje konstante konduktometrijske ćelije, sušen je dva sata na temperaturi od 383,15 K pre upotrebe.

Formamid (*Merck*, $\omega \geq 0,995$), ***N*-metilformamid** (*Sigma Aldrich*, $\omega \geq 0,990$) i ***N,N*-dimetilformamid** (*J.T. Baker*, $\omega \geq 0,998$) su higroskopni rastvarači. U cilju otklanjanja vlage, su preneti u tamne staklene boce sa molekulskim sitima veličine 3 Å, odnosno 4 Å (za DMF) nekoliko nedelja pre korišćenja. Molekulska sita su pre upotrebe sušena u sušnici trideset minuta na temperaturi od 373,15 K.

III.2.2. PRIPREMANJE RASTVORA ZA SPEKTROFOTOMETRIJSKA MERENJA

Ispitivani rastvori su pripremljeni tako što se odabrana so kobalta(II) rastvara u odabranom rastvaraču i na taj način se dobiju osnovni rastvori kobalta(II) određene koncentracije. Pripremani rastvori nisu sadržavali vodu pa je zato korišćen anhidrovani kobalt(II)-hlorid, a u cilju dobijanja osnovnog rastvora koji ne sadrži hloridne jone, korišćen je sintetisani $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$.

Rastvarači su pripremljeni odmeravanjem izračunatih količina amonijum-nitrata i odgovarajućeg molekuskog rastvarača u erlenmajere sa brušenim zapušačem. Sadržaj erlenmajera je zagrevan u sušnici na oko 353 K, radi bržeg rastvaranja soli. Nakon hlađenja do sobne temperature, metodom diferencije odmerena je izračunata količina kobalt(II)-hlorida odnosno kobalt(II)-perhlorata u cilju dobijanja osnovnog rastvora kobalt(II)-jona željene koncentracije.

Odmeravanjem osnovnog rastvora kobalta(II) i različitih količina amonijum-hlorida u erlenmajere sa brušenim zapušačem, pripremljene su serije rastvora sa različitim odnosom koncentracije hlorida i kobalt(II)-jona. U cilju dobijanja većeg opsega odnosa koncentracije hlorida i kobalta(II) pripremljeno je nekoliko osnovnih rastvora kobalt(II)-jona različitih koncentracija, a potom od njih napravljena nova serija. Na ovaj način je bilo moguće pripremiti uzorke sa velikim opsegom odnosa koncentracija, vodeći računa da su apsorbcije rastvora bile u odgovarajućem opsegu (0,2 – 0,8).

Da bismo iz izmerenih apsorbcija mogli izračunati molarne apsorpcione koeficijente, potrebno je poznavati količinske koncentracije kobalta(II) ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) u rastvoru. Ispitivani koncentrovani sistemi teško se odmeravaju po zapremini, pa smo u praktičnom radu rastvore pripremali odmeravanjem odgovarajućih masa, a sastav rastvora je izražen molalitetom ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$). U cilju izračunavanja količinske koncentracije rastvora neophodno je bilo izmeriti gustinu rastvora.

Pored spektrofotometrijskih ispitivanja, u cilju dobijanja informacija o fizičko-hemijskim svojstvima ispitivanih sistema merena je gustina, električna provodljivost i viskoznost binarnih smeša (amonijum-nitrat + molekulski rastvarač). U ovu svrhu odmerene su izračunate mase amonijum-nitrata i odabranog rastvarača, pri čemu su dobijene smeše sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 + zR$ ($R = \text{FA}, \text{NMF}, \text{DMF}$), gde z predstavlja molski odnos amonijum-nitrata i molekuskog rastvarača. Na ovaj način pripremljena je serija rastvora različitih molskih odnosa amonijum-nitrata i molekuskog rastvarača počevši od najkoncentrovanijih sistema gde je $z = 1,7$, pa do razblaženih rastvora, gde je $z = 500$.

III.3. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE

III.3.1. MERENJE APSORPCIONIH SPEKTARA

Merenja su rađena na spektrofotometru *Secomam Anthelie Advanced 2*, koji je povezan sa računarom *Pentium II* (Slika 3.1.). To je jednozračni spektrofotometar sa modifikovanim držačem kiveta koji se može termostatirati pomoću cirkularnog termostata. Za termostatiranje kiveta je korišćen termostat *Lauda E 100*, čija je temperatura regulisana sa tačnošću $\pm 0,1$ K.

Pripremljeni uzorci su pomoću staklene kapalice preneti u staklene kivete sa teflonskim zapašaćem. Kivete sa uzorcima su stavljane u termostatirani držač, temperatura unutar spektrofotometra je proverena digitalnim termometrom. Nakon termostatiranja uzorka od oko 10 minuta sniman je odgovarajući spektar. ApSORPCIONI spektri su snimani u opsegu talasnih dužina od 400 do 800 nm. Snimanje i obrada spektara su obavljani pomoću softvera koji je dobijen uz instrument od proizvođača.

Kako je snimanje rađeno na jednozračnom spektrofotometru, neophodno je bilo da se prvo snimi slepa proba. Za slepu probu su korišćeni rastvori uz dodatak odgovarajuće količine amonijum-hlorida. Na ovaj način je snimljeno oko 20 spektara za svaki sistem na odgovarajućim temperaturama. Svi dobijeni spektri su sačuvani na hard-disku računara. Njihovim konvertovanjem u ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*), bila je moguća njihova dalja obrada u programu *Origin 6.1*. Spektri su dati u Prilogu u elektronskom obliku.



Slika 3.1. Spektrofotometar Secomam Anthelie Advanced 2

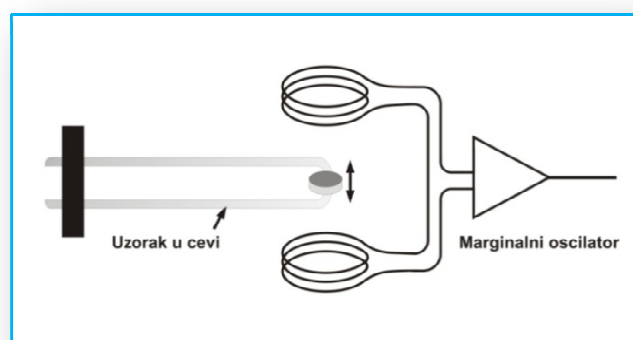
III.3.2. MERENJE GUSTINE RASTVORA

Za merenje gustina binarnih smeša korišćen je automatski denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911*, prikazan na Slici 3.2. Ovaj uređaj meri gustinu sa preciznošću od $\pm 0,00001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ u temperaturnim inkrementima od 0,01 K.



Slika 3.2. Denzimetar Rudolph Research Analytical DDM 2911

Merenje gustine na ovom instrumentu zasniva se na indukovanim elektromagnetnim oscilacijama staklene U-cevi, čija je zapremina poznata. Šema denzimetra prikazana je na Slici 3.3.



Slika 3.3. Princip rada denzimetra Rudolph Research Analytical DDM 2911

Magnet postavljen na U-cev predstavlja takozvani transmitter za indukovanje oscilacija. Period oscilovanja U-cevi, koji zavisi od mase cevi i mase uzorka koji se u njoj nalazi, meri se pomoću senzora. Frekvencija je funkcija mase, tako da pri porastu mase frekvencija opada, odnosno period oscilovanja raste:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V_c + m_c}{K}} \quad (3.1.)$$

gde je: T - period oscilovanja, ρ - gustina uzorka u mernoj cevi, V_c - zapremina uzorka (kapacitet U-cevi), m_c - masa merene cevi, K - konstanta merne cevi. Odavde sledi relacija:

$$\rho = \frac{K}{4\pi 2V_c} T^2 - \frac{m_c}{V_c} \quad (3.2.)$$

Jednačina (3.2.) opisuje zavisnost gustine ispitivane tečnosti (ili gasa) od perioda oscilovanja merne cevi, njene zapremine i mase.

Pre merenja gustine, denzimetar je kalibrisan vazduhom i bidestilovanom vodom. Uzorci su ubrizgavani u denzimetar ručno, pomoću medicinskih negumiranih špriceva zapremine 3 cm³. Korišćeni špricevi pokazali su se pogodnim za unos uzorka u denzimetar, jer ih čak i dugotrajni kontakt sa uzorcima nije oštećivao.

Potrebna zapremina uzorka za punjenje U-cevi denzimeta je oko 1 cm³. Pri ubrizgavanju sledećeg uzorka u denzimetar kroz U-cev propuštano je oko 3 cm³ novog uzorka. Time je obezbeđeno ispiranje U-cevi. Po odmeravanju gustina celog ispitivanog sistema U-cev denzimeta temeljno je ispirana etanolom i osušena pomoću vazdušnog kompresora. Posle svake serije merenja kalibracija denzimeta je proveravana merenjem gustine vazduha na 293,15 K.

Pri merenju gustine veoma je važno da se u U-cevi denzimeta ne nalaze mehurići vazduha. Olakšano praćenje unosa uzorka u denzimetar moguće je pomoću video kamere, kojom se uveličano posmatra U-cev. Na Slici 3.4. prikazan je ekran denzimeta sa uključenom opcijom za nadgledanje U-cevi.



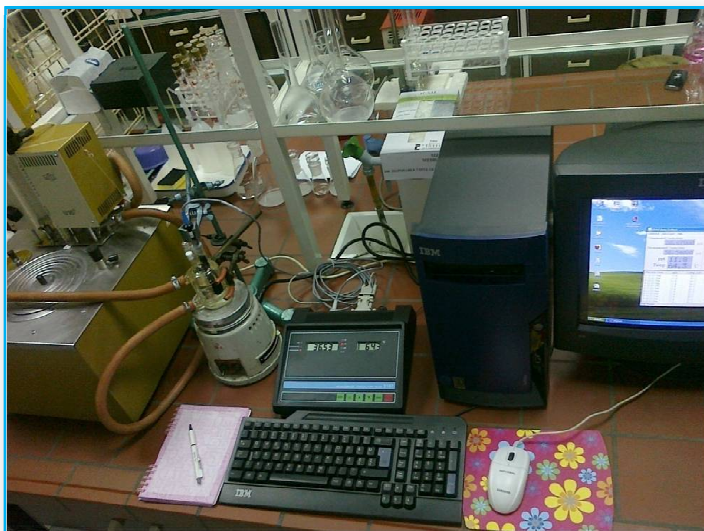
Slika 3.4. VideoView opcija nadgledanja U-cevi denzimeta

Gustine su merene na različitim temperaturama. U cilju praćenja promene gustine sa koncentracijom hlorida unutar jednog sistema pripremljene su smeše koje su obuhvatale opseg koncentracija koje su u tom sistemu bile ispitivane ili pak zavisnost gustine od molskog odnosa amonijum-nitrata i molekuskog rastvarača.

Temperatura denzimeta se kontroliše automatski *Peltier*-ovim principom sa preciznošću od $\pm 0,02$ K. Rezultati merenja se nakon par minuta prikazuju na ekranu (Slika 3.2.). Merenja su rađena na temperaturama: 308,15; 318,15; 328,15; 338,15 i 348,15 K. Za svaki rastvor gustina je merena tri puta, a za dalju obradu uzimana je srednja vrednost ovih merenja. Dobijeni rezultati su dalje obrađivani programom *Origin 6.1*.

III.3.3. MERENJE ELEKTRIČNE PROVODLJIVOSTI

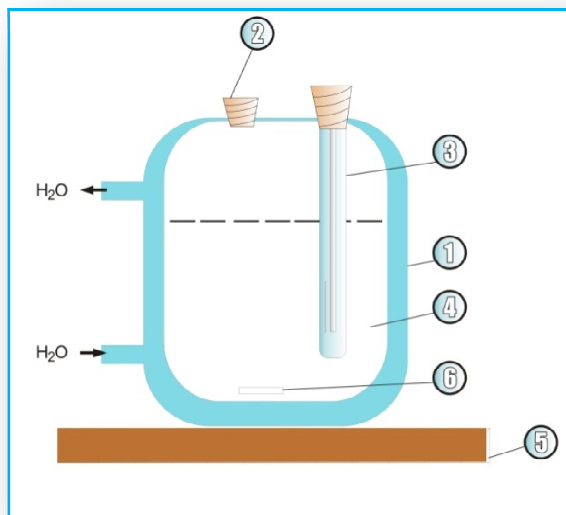
Za merenje električne provodljivosti korišćen je konduktometar *Jenco 3107*, koji meri električnu provodljivost sa preciznošću od $\pm 0,5\%$, priključen na računar *Pentium III*. Konduktometrijska ćelija povezana je sa termostatom *Lauda E100*, koji ima spoljašnji protok i regulaciju temperature od $\pm 0,1$ K. Pomoću magnetne mešalice omogućeno je mešanje ispitivanog rastvora (Slika 3.5.).



Slika 3.5. Aparatura za merenje električne provodljivosti

Električna provodljivost ispitivanih sistema merena je u termostatiranoj konduktometrijskoj ćeliji (Slika 3.6.) napravljenoj od *Pyrex* stakla (1), zapremine 12 cm^3 sa dva otvora na vrhu. Kroz jedan otvor je provučena elektroda (3) za merenje provodljivosti koja sadrži dve dijametralno postavljene platinske pločice na rastojanju od 10 mm. Drugi otvor (2) je korišćen za unošenje uzorka. Konduktometrijska ćelija je postavljena na automatsku mešalicu (5) sa magnetnim jezgrom (6) i rastvor (4) je sve vreme mešan malom konstantnom brzinom. Elektroda je povezana preko konduktometra sa PC računarem *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 15 g, a ćelija i rastvor u njoj su termostatirani vodom iz termostata. Merenja su rađena u temperaturnom intervalu od 303,15 do 348,15 K. Konstanta konduktometrijske ćelije je određena merenjem provodljivosti standardnog rastvora KCl koncentracije $0,1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Dobijena vrednost za konstantu ćelije iznosi $K_{\text{ćel}} = 0,8944 \text{ cm}^{-1}$. Sve izmerene vrednosti električnih provodljivosti su korigovane sa konstantom ćelije.



Slika 3.6. Izgled konduktometrijske ćelije

III.3.4. MERENJE VISKOZNOSTI RASTVORA

Viskoznost je izmerena samo za smešu amonijum-nitrat + formamid, pri čemu je korišćen viskozimetar *Brookfield Viscometer DV-II+Pro* (Slika 3.7.) sa tačnošću merenja od $\pm 1\%$, povezan sa računarom *Pentium III* i termostatom *Lauda E 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature od $\pm 0,1$ K.



Slika 3.7. Aparatura za merenje viskoznosti

Viskoznost je merena tako što je u ćeliju sa duplim zidom koja je povezana sa termostatom, uliveno oko 8 cm^3 ispitivanog rastvora. Zatim je uronjeno vreteno tipa S18 i

podešen broj obrtaja vretena u minuti (RPM) u cilju dobijanja pogodnog opterećenja uređaja (*torque*). Merenja viskoznosti su rađena u temperaturnom opsegu od 308,15 do 343,15 K, u dva ciklusa – prilikom zagrevanja i hlađenja smeše. Opterećenost uređaja u merenom temperaturnom intervalu kretala se od 83,9 do 16% za ispitivanu smešu. Dobijeni podaci viskoznosti su beleženi automatski na računaru, a zatim su dalje obrađivani u programu *Origin 6.1*.

III.3.6. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Termogravimetrijska analiza (TGA) je urađena za sintetisano jedinjenje $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$, pre svega u cilju ispitivanja sadržaja vode i termičke stabilnosti ovog jedinjenja. Za snimanje TGA krivih korišćen je uređaj *TA Instruments SDT Q600* (Slika 3.8.), koji omogućava registrovanje promene mase uzorka u temperaturnom intervalu od sobne temperature pa do 1773,15 K.

Postupak ispitivanja uzorka termogravimetrijskom analizom sastoji se u tome da se prašeni uzorak (oko 3 mg) stavi u čunić od korunda, koji je platinskom žicom vezan za jedan krak analitičke vage. Čunić se postavi u radni prostor peći i zagreva brzinom od 10 K/min. Svaka promena mase uzorka manifestuje se izbacivanjem vage iz ravnotežnog položaja, što se direktno registruje. Da bi se uzorak zaštitio od moguće oksidacije na povišenim temperaturama, obezbeđen je protok inertnog gasa azota. Metodom upoređivanja dobijenih krivih sa kalibracionim krivama se dobijaju podaci o vrsti i sadržaju odgovarajućih komponenti u uzorku koji se ispituje.



Slika 3.8. Uređaj za merenje TGA (TA Instruments SDT Q600)

III.3.6. RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA

Rendgenska strukturalna analiza sintetisanog $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ je urađena na *Gemini S* difraktometru (Slika 3.9.), opremljenom sa *Sapphire 3 CCD* detektorom (*Agilent Technologies*). Kao izvor zračenja je korišćena rendgenska cev sa bakarnom anodom i grafitnim monohromatorom (Cu-K α zračenje, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Dobijeni difrakcioni podaci su korigovani na *Lorentz*-polarizacioni efekat i pozadinski šum pomoću programa *CrysalisPro*. Struktura je rešena direktnom metodom pomoću programa *SIR92* (Altomare i dr., 1993.) i utačnjena metodom najmanjih kvadrata pomoću programa *SHELXL-97* (Sheldrick, 2008.) do $R = 7,36\%$.



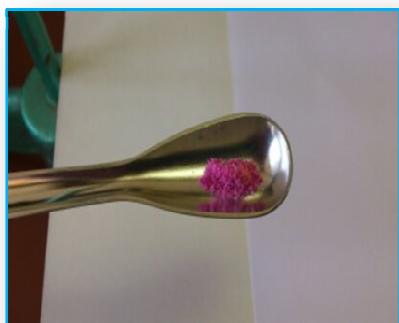
Slika 3.9. Uređaj za rendgensku kristalografiju (*Gemini S*)

III.3.7. ODREĐIVANJE TAČKE TOPLJENJA I EKSPLOZIVNOSTI SINTETISANOG $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$

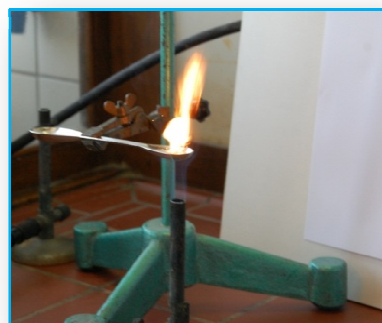
U cilju određivanja fizičkih svojstava sintetisanog jedinjenja $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ određena je njegova tačka topljenja metodom po *Kofler*-u na aparatu *Boetius* (VEB Kombinat Nagema). Temperatura na kojoj se kristali $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ tope iznosila je 399,15 K.

Ispitana je i eksplozivnost sintetisanog $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ (Slika 3.10.) paljenjem na plamenu (Slika 3.11.). Radi upoređivanja, ispitivana je i eksplozivnost $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Slika 3.12.). Kobalt(II)-perhlorat u obliku heksahidrata nije eksplozivan (Slika 3.13.), dok dobijeni $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ jeste (Slika 3.11.). Razlog lakše zapaljivosti i eksplozivnosti $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ u odnosu na $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ leži u činjenici da su molekuli NMF termički razgradljivi i da se na povišenim temperaturama, u prisustvu oksidujućih agenasa bogatih kiseonikom kakav je i perhloratni jon, lako raspadaju na okside azota, ugljenik(IV)-oksid i

vodu. Sintetisani kristali nakon sagorevanja nemaju, dok komercijalni heksahidrat ima suvi ostatak (Slika 3.13.).



Slika 3.10. Prikaz kristala
 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$



Slika 3.11. Dokaz eksplozivnosti
 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$



Slika 3.12. Prikaz kristala
 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Slika 3.13. Izgled $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
nakon paljenja

IV. REZULTATI I DISKUSIJA

IV.1. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA ISPITIVANIH SISTEMA

IV.1.1. REZULTATI MERENJA GUSTINA I VOLUMETRIJSKE OSOBINE ISPITIVANIH SISTEMA

U ovom poglavlju dat je pregled eksperimentalnih podataka gustina za organske rastvarače: formamid, *N*-metilformamid i *N,N*-dimetilformamid kao i za tri ispitivana sistema: amonijum-nitrat + FA, amonijum-nitrat + NMF i amonijum-nitrat + DMF. Gustine su merene pri različitim temperaturama i pri različitim udelima amonijum-nitrata. Iz dobijenih vrednosti gustina izračunate su prividne i parcijalne molarne zapremine pojedinih komponenti, kao i njihove vrednosti pri beskonačnom razblaženju rastvora. Isto tako, izračunati su koeficijenti termičkog širenja rastvora pri različitim koncentracijama amonijum-nitrata za sva tri sistema.

U Tabeli 4.1. upoređene su neke vrednosti gustina čistih rastvarača dobijenih u ovom eksperimentalnom radu, sa vrednostima dostupnim iz literature. Iz tabele vidimo da su poređene vrednosti u veoma dobroj saglasnosti.

Tabela 4.1. Poređenje izmerenih vrednosti gustina (*d*) organskih komponenata ispitivanih sistema sa odgovarajućim podacima iz literature na različitim temperaturama

Komponenta	<i>T</i> / (K)	<i>d</i> / (g·cm ⁻³)	
		Ovaj rad	Literaturni podaci
FA	293,15	1,13314	1,1330 ^a
	298,15	1,12865	1,1290 ^a ; 1,1292 ^b ; 1,1292 ^c ; 1,1291 ^d ; 1,12915 ^e ; 1,12975 ^f
	308,15	1,11999	1,1210 ^a ; 1,1205 ^b ; 1,1202 ^d ; 1,1205 ^f
	318,15	1,11121	1,1130 ^a ; 1,1111 ^b ; 1,1119 ^f ; 1,1131 ^g
NMF	308,15	0,99016	0,9905 ^h ; 0,989505 ⁱ
	318,15	0,98103	0,9818 ^h ; 0,980903 ⁱ
DMF	308,15	0,93398	0,9357 ^a ; 0,933964 ^j ; 0,9355 ^k ; 0,9342 ^l
	318,15	0,92393	0,9267 ^a ; 0,9259 ^k ; 0,9253 ^l
	328,15	0,91366	0,9201 ^l ; 0,92055 ^m

^a (Nain, 2006.); ^b (Roy i dr., 2007.); ^c (Covington, Dickinson, 1973.); ^d (Cases i dr., 2001.); ^e (Riddick i dr., 1986.); ^f (Marigliano, Solimo, 2002.); ^g (Ali, Nain, 1996.); ^h (Nikolić i dr., 2007.); ⁱ (de Visser i dr., 1977.); ^j (Scharlin i dr., 2002.); ^k (Geng i dr., 2008.); ^l (Bhuiyan, Uddin, 2008.); ^m (Peng i dr., 2007).

IV.1.1.1. SISTEM AMONIJUM-NITRAT + FORMAMID

Gustine. Rezultati merenja gustina sistema amonijum-nitrat + formamid, u temperaturnom intervalu od 293,15 do 328,15 K i u opsegu molalитета amonijum-nitrata od 0 do 14,8757 mol·kg⁻¹ dati su u Tabeli 4.2. Prikazane vrednosti gustina predstavljaju srednju vrednost tri merenja. Ispod tabele date su nesigurnosti (u) za temperaturu, molalitet amonijum-nitrata i izmerene gustine smeša sistema NH₄NO₃ + FA.

Tabela 4.2. Gustine smeša sistema NH₄NO₃ + FA na različitim temperaturama

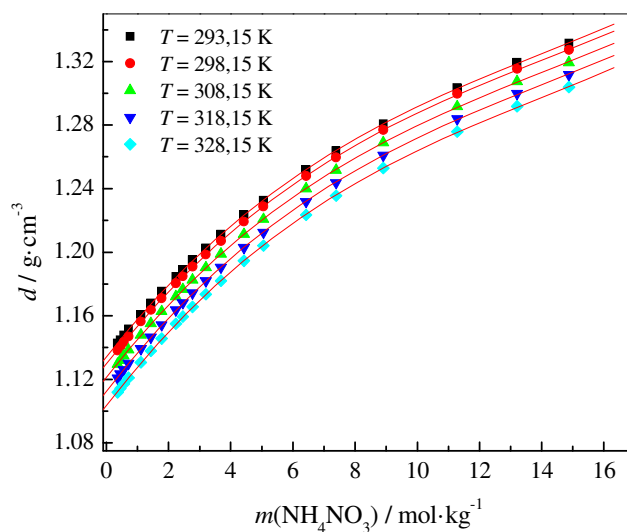
$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$				
	$T = 293,15 \text{ K}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$
14,8757	1,33144	1,32720	1,31945	1,31176	1,30385
13,2108	1,31936	1,31530	1,30750	1,29980	1,29185
11,2862	1,30339	1,29948	1,29169	1,28389	1,27585
8,90452	1,28074	1,27674	1,26886	1,26096	1,25290
7,38795	1,26360	1,25963	1,25171	1,24376	1,23557
6,42633	1,25178	1,24779	1,23986	1,23185	1,22353
5,04889	1,23268	1,22865	1,22065	1,21255	1,20410
4,42741	1,22323	1,21916	1,21114	1,20295	1,19455
3,68385	1,21105	1,20693	1,19876	1,19055	1,18209
3,19698	1,20255	1,19847	1,19028	1,18200	1,17352
2,77443	1,19486	1,19077	1,18252	1,17425	1,16565
2,46165	1,18890	1,18477	1,17650	1,16815	1,15954
2,23195	1,18439	1,18024	1,17198	1,16360	1,15500
1,77901	1,17521	1,17099	1,16265	1,15428	1,14559
1,43180	1,16771	1,16346	1,15509	1,14665	1,13787
1,11016	1,16057	1,15625	1,14785	1,13938	1,13058
0,71574	1,15130	1,14694	1,13852	1,12993	1,12101
0,56195	1,14755	1,14318	1,13471	1,12612	1,11713
0,45152	1,14482	1,14043	1,13193	1,12331	1,11429
0,35677	1,14244	1,13804	1,12951	1,12086	1,11181
0,00000	1,13314	1,12865	1,11999	1,11121	1,10203

$u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$, $u(m) = 6,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $u(d) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Promena gustina sa molalitetom amonijum-nitrata fitovana je jednačinom trećeg reda:

$$d (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = A + Bm + Cm^2 + Dm^3 \quad (4.1.)$$

gde je m - molalitet (mol·kg⁻¹) amonijum-nitrata u rastvoru. Ova zavisnost grafički je prikazana na Slici 4.1.



Slika 4.1. Zavisnost gustine smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ od molalitetu amonijum-nitrata na različitim temperaturama

Koeficijenti jednačine (4.1.) i vrednosti standardne devijacije rezultata merenja dati su u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Koeficijenti jednačine $d \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = A + Bm + Cm^2 + Dm^3$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

$T /$ (K)	$A /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$B \cdot 10^2 /$ ($\text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-C \cdot 10^3 /$ ($\text{kg}^3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$D \cdot 10^5 /$ ($\text{kg}^4 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-3}$)	$\sigma \cdot 10^4 /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
293,15	1,134	2,49	1,20	2,79	3,55
298,15	1,130	2,50	1,20	2,81	3,89
308,15	1,121	2,52	1,22	2,83	3,84
318,15	1,112	2,53	1,23	2,86	3,99
328,15	1,103	2,56	1,24	2,92	4,32

Gustine svih smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ menjaju se linearno sa promenom temperature, a vrednosti su fitovane jednačinom:

$$d \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = A + BT \quad (4.2.)$$

Koeficijenti jednačine (4.2.) dati su u Tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Koeficijenti linearne jednačine $d \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}) = A + BT$ sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ (mol·kg ⁻¹)	$A /$ (g·cm ⁻³)	$-B /$ (g·cm ⁻³ ·K ⁻¹)	$\sigma \cdot 10^4 /$ (g·cm ⁻³)
14,8757	1,5611	7,84	1,44
13,2108	1,5489	7,83	0,84
11,2862	1,5337	7,85	0,84
8,9045	1,5135	7,94	0,55
7,3879	1,4980	7,99	0,91
6,4263	1,4879	8,05	1,29
5,0489	1,4715	8,14	1,48
4,4274	1,4630	8,18	1,21
3,6839	1,4532	8,26	0,94
3,1970	1,4455	8,29	1,03
2,7744	1,4392	8,33	1,27
2,4616	1,4345	8,38	1,17
2,2320	1,4302	8,38	1,13
1,7790	1,4227	8,44	1,13
1,4318	1,4170	8,50	1,30
1,1102	1,4109	8,54	1,21
0,7157	1,4043	8,63	1,45
0,5619	1,4014	8,66	1,58
0,4515	1,3996	8,69	1,58
0,3568	1,3984	8,73	1,55
0,0000	1,3927	8,85	1,56

Iz eksperimentalnih podataka za gustine moguće je izračunati prividne molarne zapremine, prividne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju, kao i parcijalne molarne zapremine rastvarača i rastvorene supstance.

Prividna molarna zapremina (V_Φ) se definiše kao razlika zapremine rastvora i zapremine čistog rastvarača po molu rastvorka i može se prikazati jednačinom (4.3.):

$$V_\Phi = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \quad (4.3.)$$

gde su: V - zapremina rastvora (cm³), n_1 - količina rastvarača (formamida), n_2 - količina rastvorka (amonijum-nitrata) i V_1^0 - molarna zapremina čistog rastvarača (cm³·mol⁻¹), definisana kao:

$$V_1^0 = \frac{M_1}{d_1} \quad (4.4.)$$

Ovde su M_1 - molarna masa rastvarača ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), a d_1 - njegova gustina ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) na odgovarajućoj temperaturi.

Prividnu molarnu zapreminu možemo definisati i kao promenu zapremine rastvora po dodatku 1 mola rastvorka u određenu zapreminu rastvarača, odnosno, za $n_2 = 1$ mol:

$$V_\phi = V - V_1 \quad (4.5.)$$

gde je V_1 - zapremina čistog rastvarača ($V_1 = n_1 V_1^\circ$). Prividna molarna zapremina nije konstantna veličina za neki sistem, već zavisi od njegovog sastava.

Iz izmerenih gustina, prividne molarne zapremine možemo izračunati i korišćenjem jednačine (4.6.):

$$V_\phi = \frac{1000(d_1 - d)}{m d d_1} + \frac{M_2}{d} \quad (4.6.)$$

gde su: M_2 - molarna masa rastvorka ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), d i d_1 - gustine rastvora i rastvarača ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), a m - molalitet rastvora ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Tabela 4.5. Vrednosti prividnih molarnih zapremina
smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ na određenim temperaturama

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$V_\phi / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$				
	$T = 293,15 \text{ K}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$
14,8757	51,28	51,39	51,58	51,76	51,94
13,2108	51,23	51,33	51,52	51,69	51,86
11,2862	51,19	51,27	51,45	51,61	51,78
8,9045	51,07	51,15	51,31	51,47	51,61
7,3879	51,01	51,07	51,22	51,37	51,50
6,4263	50,92	50,98	51,12	51,26	51,39
5,0489	50,81	50,86	50,98	51,11	51,23
4,4274	50,75	50,79	50,91	51,03	51,13
3,6839	50,68	50,71	50,84	50,95	51,02
3,1970	50,62	50,64	50,75	50,85	50,91
2,7744	50,55	50,55	50,66	50,74	50,81
2,4616	50,50	50,50	50,61	50,69	50,74
2,2320	50,47	50,46	50,54	50,63	50,65
1,7790	50,34	50,34	50,42	50,46	50,47
1,4318	50,29	50,28	50,34	50,37	50,38
1,1102	50,17	50,17	50,21	50,20	50,15
0,7157	50,07	50,03	49,99	50,00	49,93
0,5619	50,02	49,97	49,92	49,87	49,82
0,4515	49,97	49,91	49,85	49,78	49,71
0,3568	49,92	49,84	49,76	49,69	49,61

$u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$ i $u(V_\phi) = 0,04 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

Izračunate prividne molarne zapremine na datim temperaturama, upotrebom jednačine (4.6.), date su u Tabeli 4.5. Ispod tabele date su nesigurnosti (u) temperatura i prividnih molarnih zapremina smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$.

Dobijene vrednosti prividnih molarnih zapremina su fitovane u zavisnosti od molalитета amonijum-nitrata jednačinom (Perron i dr., 1976.):

$$V_{\phi} = V_{\phi}^{\circ} + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2} \quad (4.7.)$$

Ovde je V_{ϕ}° **prividna molarna zapremina pri beskonačnom razblaženju**, A je *Debye-Hückel*-ov nagib za prividnu molarnu zapreminu pri beskonačnom razblaženju, a B i C su empirijske konstante koje zavise od rastvorka, rastvarača i temperature. Prividnu molarnu zapreminu pri beskonačnom razblaženju možemo da definišemo i kao promenu zapremine rastvora po dodatku 1 mola rastvorka u beskonačno veliku zapreminu rastvarača. Za razliku od prividne molarne zapremine ona predstavlja konstantnu veličinu za neki sistem na datoj temperaturi. Vrednosti parametara jednačine (4.7.) kao i standardne devijacije rezultata merenja dati su u Tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Koeficijenti jednačine $V_{\phi} = V_{\phi}^{\circ} + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ na različitim temperaturama

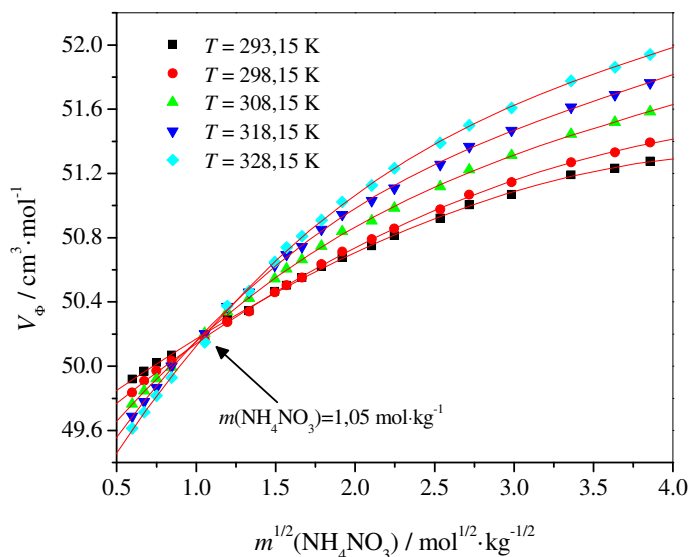
$T /$ (K)	$V_{\phi}^{\circ} /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$A /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$)	$-B /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$C /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
293,15	49,497	0,735	0,058	0,00033	0,024
298,15	49,348	0,892	0,103	0,0020	0,0090
308,15	49,050	1,344	0,261	0,021	0,012
318,15	48,804	1,684	0,362	0,032	0,013
328,15	48,635	1,829	0,366	0,029	0,017

Grafički prikaz zavisnosti prividne molarne zapremine (V_{ϕ}) od molalитета amonijum-nitrata u smeši $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ na različitim temperaturama dat je na Slici 4.2.

Sa Slike 4.2. se vidi da vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata rastu sa udelom amonijum-nitrata, što je i očekivano. Ove vrednosti opadaju sa temperaturom u oblastima manjih koncentracija amonijum-nitrata ($m(\text{NH}_4\text{NO}_3) \leq 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), dok u oblastima većih koncentracija dolazi do porasta ovih vrednosti sa temperaturom.

Vrednosti prividnih molarnih zapremina su posledica uticaja sastava i temperature na interakcije koje su u sistemu. U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ se javljaju različite vrste interakcija. Kao prvo, uspostavljaju se vodonične veze između molekula formamida. Povezivanjem molekula FA gradi se uređena klasterna struktura koja je u razblaženim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ izuzetno izražena. U koncentrovanim rastvorima dominiraju jon-dipol interakcije između rastvarača i rastvorka kao i jake jon-jon interakcije između NH_4^+ i NO_3^- jona. Klasterna struktura FA, naročito na manjim temperaturama, ne dozvoljava rastvorenoj supstanci da se ugrađuje u međumolekulski prostor. Na većim temperaturama, u razblaženim rastvorima

dolazi do raskidanja vodoničnih veza i delimičnog udaljavanja molekula FA, usled čega je ugradnja jona pospešena, što uzrokuje smanjenje vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata. U koncentrovanim sistemima vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata rastu sa temperaturom zbog dominacije jon-dipol i jon-jon interakcija koje su izraženije na manjoj nego na većoj temperaturi.



Slika 4.2. Zavisnost V_{ϕ} od kvadratnog korena molalitetu amonijum-nitrata za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ na različitim temperaturama

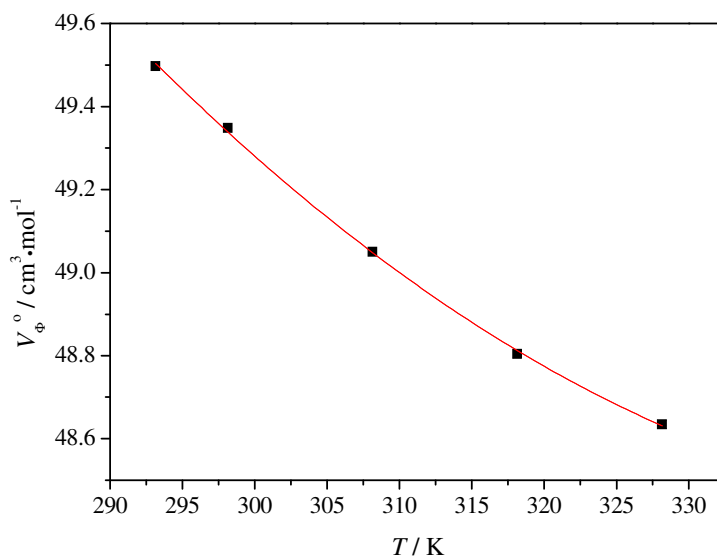
Kako uticaj pomenutih inetrakcija nije moguće posmatrati izolovano, tumačenje interakcija preko prividnih molarnih zapremina rastvorka je izuzetno složeno. Zbog toga je posebna pažnja usmerena na tumačenje vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju (V_{ϕ}°), jer one daju važne informacije o interakcijama između rastvorka i rastvarača, pošto pri beskonačnom razblaženju nestaju interakcije između jona rastvorene supstance. Vrednosti V_{ϕ}° predstavljaju linearni član jednačine (4.7.), i dobijaju se ekstrapolacijom te jednačine na vrednosti $m(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 0 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju (V_{ϕ}°) za ispitivani sistem predstavljene su na Slici 4.3. u funkciji temperature. Vrednosti su fitovane jednačinom drugog reda (4.8.):

$$V_{\phi}^{\circ} = A + BT + CT^2 \quad (4.8.)$$

a koeficijenti jednačine dati su u Tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Koeficijenti jednačine $V_{\phi}^{\circ} = A + BT + CT^2$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

$A /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$B /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$C \cdot 10^4 /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	$\sigma /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
83,19	-0,1953	2,741	0,039



Slika 4.3. Promena vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju (V_{ϕ}°) u zavisnosti od temperature u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

Sa Slike 4.3. se vidi da u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$, vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju opadaju sa temperaturom. Pošto su molekuli FA povezani jakim vodoničnim vezama, dodatak male količine amonijum-nitrata ne remeti značajno klasternu strukturu, jer su interakcije koje ostvaruju joni iz amonijum-nitrata sa molekulima FA slabije od H-veza. Može se konstatovati da gotovo sva količina dodatog amonijum-nitrata dovodi do povećanja zapremine rastvora. To znači da će dodatak jednog mola amonijum-nitrata u beskonačno veliku zapreminu FA daleko više povećati zapreminu rastvora nego pri dodatku amonijum-nitrata u neki aprotični rastvarač koji nema mogućnost građenja H-veza, o čemu će biti reči kasnije.

Iz izračunatih vrednosti za prividne molarne zapremine na određenim temperaturama mogu se izračunati i **parcijalne molarne zapremine formamida i amonijum-nitrata**.

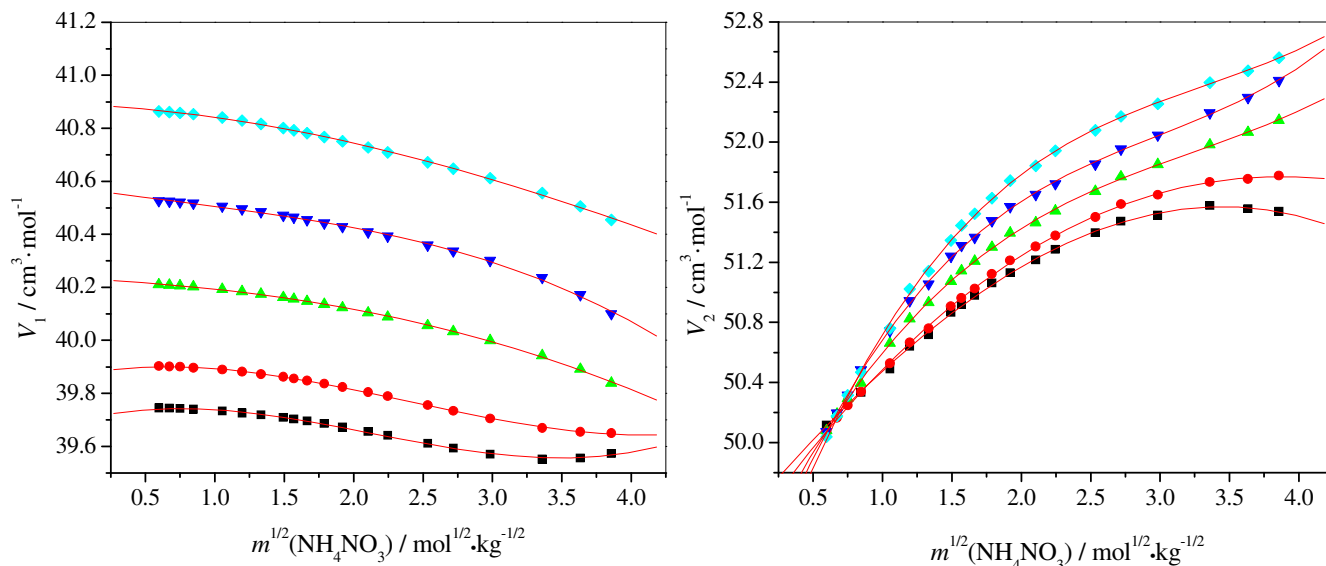
Parcijalne molarne zapremine formamida (V_1) izračunate su pomoću jednačine:

$$V_1 = \frac{M_1}{d_1} - \frac{M_1 m^{3/2}}{2000} \left(\frac{\partial V_{\phi}}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_1} \quad (4.9.)$$

U ovoj jednačini M_1 i d_1 predstavlja molarnu masu i gustinu formamida. Parcijalne molarne zapremine amonijum-nitrata (V_2) računaju se pomoću jednačine:

$$V_2 = \frac{\sqrt{m}}{2} \left(\frac{\partial V_{\phi}}{\partial \sqrt{m}} \right)_{T,P,n_1} + V_{\phi} \quad (4.10.)$$

Zavisnost parcijalnih molarnih zapremina formamida (V_1) i amonijum-nitrata (V_2) u funkciji kvadratnog korena molaliteteta amonijum-nitrata za temperaturni interval od 293,15 do 328,15 K, u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ dat je na Slici 4.4.



Slika 4.4. Zavisnost parcijalnih molarnih zapremina FA (levo) i NH_4NO_3 (desno) od kvadratnog korena molaliteteta amonijum-nitrata na temperaturama:

■ 293,15; ◆ 298,15; ▲ 308,15; ▼ 318,15 i ◆ 328,15 K

Sa Slike 4.4. se vidi da su promene vrednosti parcijalnih molarnih zapremina FA u zavisnosti od sastava praktično zanemarljive, dok su ove promene u slučaju amonijum-nitrata izražene. Ukoliko posmatramo promene ovih vrednosti u zavisnosti od temperature, vidimo da vrednosti parcijalnih molarnih zapremina komponenata sistema rastu sa temperaturom.

Neznatne promene parcijalnih molarnih zapremina FA sa sastavom rastvora mogu se pripisati prisustvu vodoničnih veza između molekula rastvarača, dok su promene sa temperaturom posledica slabljenja ovih veza. Povećanjem temperature dolazi do povećanja međumolekulskog prostora između molekula rastvarača. Ovo je i uzrok zbog čega vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata opadaju sa temperaturom.

U razblaženim rastvorima promene parcijalnih molarnih zapremina amonijum-nitrata sa temperaturom su praktično zanemarljive, što govori o veoma maloj solvataciji jona amonijum-nitrata molekulima FA. Rastvorena supstanca se većinom nalazi u obliku jonskih parova na koje temperatura ima slab uticaj. U koncentrovanijim rastvorima dolazi do većih promena parcijalnih molarnih zapremina amonijum-nitrata, jer molekuli formamida u većoj meri solvatišu jone. Ove promene su intenzivnije na povišenim temperaturama.

Vrednosti parcijalnih molarnih zapremina formamida i amonijum-nitrata u funkciji od kvadratnog korena molaliteteta amonijum-nitrata, fitovane su polinomnim jednačinama:

$$V_1 = V_1^0 + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2} \quad (4.11.)$$

$$V_2 = V_2^o + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2} \quad (4.12.)$$

pri čemu linearni članovi u ovim jedanačinama sada predstavljaju parcijalne molarne zapremine komponenti pri beskonačnom razblaženju (V_1^o i V_2^o). Dobijene krive su predstavljene na Slici 4.4., a vrednosti koeficijenata jednačina (4.11.) i (4.12.) dati su u Tabelama 4.8. i 4.9.

Tabela 4.8. Koeficijenti jednačine $V_1 = V_1^o + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $NH_4NO_3 + FA$

$T /$ (K)	$V_1^o /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A /$ ($cm^3 \cdot kg^{1/2} \cdot mol^{-3/2}$)	$-B /$ ($cm^3 \cdot kg \cdot mol^{-2}$)	$C /$ ($cm^3 \cdot kg^{3/2} \cdot mol^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
293,15	39,693	0,142	0,115	0,018	0,003
298,15	39,868	0,103	0,091	0,013	0,002
308,15	40,233	-0,025	0,013	-0,002	0,003
318,15	40,576	-0,080	0,016	-0,007	0,005
328,15	40,890	-0,022	0,028	0,001	0,004

Tabela 4.9. Koeficijenti jednačina $V_2 = V_2^o + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $NH_4NO_3 + FA$

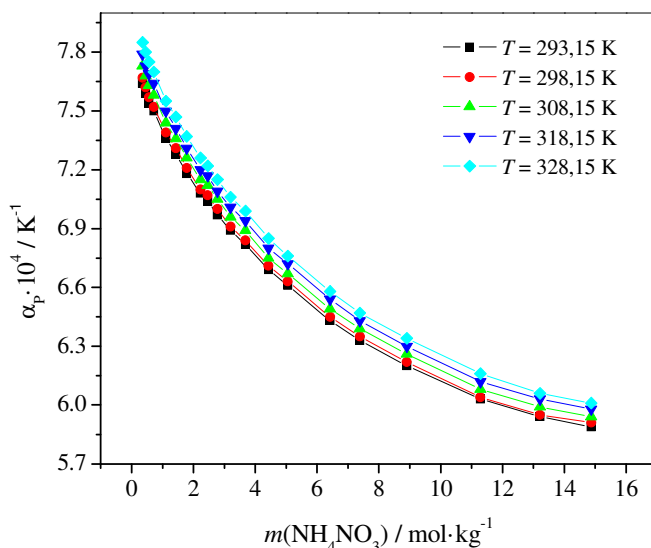
$T /$ (K)	$V_2^o /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A /$ ($cm^3 \cdot kg^{1/2} \cdot mol^{-3/2}$)	$-B /$ ($cm^3 \cdot kg \cdot mol^{-2}$)	$C /$ ($cm^3 \cdot kg^{3/2} \cdot mol^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
293,15	49,497	0,892	0,058	-0,003	0,999
298,15	49,348	0,892	0,103	-0,103	1,000
308,15	49,050	1,344	0,261	0,021	1,000
318,15	48,804	1,684	0,362	0,032	1,000
328,15	48,635	1,829	0,366	0,029	0,999

Na osnovu promena gustina sistema $NH_4NO_3 + FA$ sa temperaturom izračunate su i vrednosti **termičkog koeficijenta širenja** rastvora (α_p) pomoću jednačine:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{d} \left(\frac{\partial d}{\partial T} \right)_p \quad (4.13.)$$

Vrednosti termičkog koeficijenta širenja u funkciji molaliteta amonijum-nitrata za ispitivani sistem $NH_4NO_3 + FA$ predstavljene su na Slici 4.5.

Sa Slike 4.5. se vidi da vrednosti termičkih koeficijenata širenja opadaju sa porastom koncentracije amonijum-nitrata na svim temperaturama. To je posledica većeg prisustva jon-dipol i jon-jon interakcija u koncentrovanijim sistemima, odnosno onih interakcija na koje temperatura ima slabiji uticaj.



Slika 4.5. Promena termičkih koeficijenata širenja sa molalitetom amonijum-nitrata na različitim temperaturama u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

IV.1.1.2. SISTEM AMONIJUM-NITRAT + N-METILFORMAMID

Gustine su takođe merene i u sistemu amonijum-nitrat + *N*-metilformamid, a rezultati merenja dati su u Tabeli 4.10. Merenja su izvršena u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K i u opsegu molaliteta amonijum-nitrata od 0 do $8,4624 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ispod tabele date su nesigurnosti (u) temperature, molaliteta amonijum-nitrata i izmerenih gustina smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$.

Tabela 4.10. Gustine smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ na određenim temperaturama

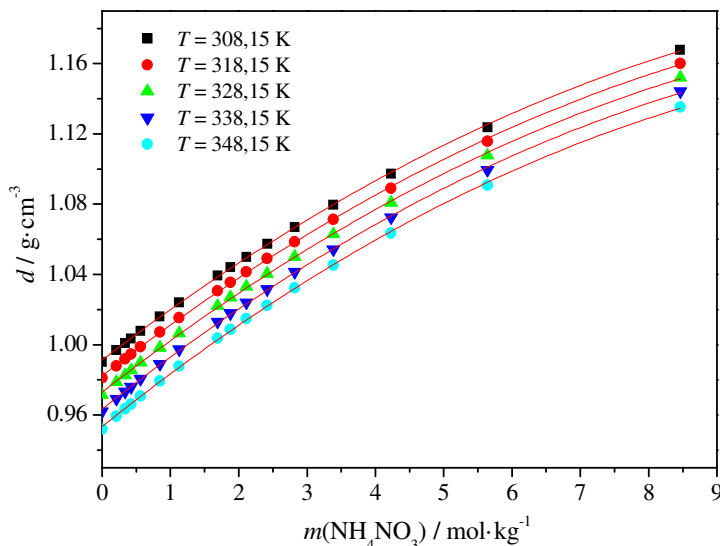
$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$d / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
8,4624	1,16801	1,16025	1,15226	1,14411	1,13547
5,6417	1,12393	1,11588	1,10780	1,09945	1,09081
4,2330	1,09740	1,08919	1,08092	1,07241	1,06357
3,3852	1,07957	1,07134	1,06294	1,05428	1,04534
2,8211	1,06696	1,05865	1,05016	1,04138	1,03230
2,4172	1,05750	1,04911	1,04051	1,03165	1,02245
2,1153	1,05006	1,04158	1,03307	1,02407	1,01482
1,8798	1,04416	1,03561	1,02698	1,01795	1,00870
1,6937	1,03935	1,03077	1,02207	1,01301	1,00373
1,1285	1,02411	1,01539	1,00651	0,99730	0,98781
0,8463	1,01607	1,00728	0,99828	0,98901	0,97939
0,5642	1,00779	0,99890	0,98981	0,98044	0,97070
0,4236	1,00353	0,99461	0,98547	0,97601	0,96622
0,3384	1,00092	0,99196	0,98277	0,97328	0,96346
0,2118	0,99696	0,98796	0,97871	0,96916	0,95928
0,0000	0,99016	0,98103	0,97166	0,96201	0,95202

$u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$, $u(m) = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $u(d) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Kod ovog sistema promena gustina sa molalitetom amonijum-nitrata fitovana je jednačinom drugog reda:

$$d \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = A + Bm + Cm^2 \quad (4.14.)$$

gde je m - molalitet amonijum-nitrata u rastvoru. Ova zavisnost grafički je prikazana na Slici 4.6.



Slika 4.6. Zavisnost gustine smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ od molaliteta amonijum-nitrata

Koeficijenti jednačine (4.14.) i vrednosti standardne devijacije rezultata merenja dati su u Tabeli 4.11.

Tabela 4.11. Koeficijenti jednačine $d \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = A + Bm + Cm^2$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$

$T /$ (K)	$A /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$B \cdot 10^2 /$ ($\text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-C \cdot 10^3 /$ ($\text{kg}^3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$\sigma \cdot 10^4 /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
308,15	0,9915	2,96	1,04	7,01
318,15	0,9825	2,98	1,05	7,42
328,15	0,9733	3,02	1,08	7,79
338,15	0,9637	3,05	1,10	7,90
348,15	0,9538	3,09	1,13	8,10

Vrednosti gustina svih ispitivanih smeša u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ menjaju se linearno sa promenom temperature, kao i u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$. Vrednosti su fitovane jednačinom (4.2.), a koeficijenti jednačine (4.2.) dati su u Tabeli 4.12.

Iz izmerenih podataka za gustine, upotrebom jednačine (4.6.), izračunate su **prividne molarne zapremine** za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ na datim temperaturama i predstavljene su u Tabeli 4.13. Ispod tabele su date nesigurnosti (u) temperature i prividnih molarnih zapremina smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$.

Tabela 4.12. Koeficijenti linearne jednačine $d \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}) = A + BT$ sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ u funkciji temperature

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ (mol·kg ⁻¹)	$A /$ (g·cm ⁻³)	$-B /$ (g·cm ⁻³ ·K ⁻¹)	$\sigma \cdot 10^4 /$ (g·cm ⁻³)
8,4624	1,2874	9,42	3,01
5,6417	1,4185	8,12	2,29
4,2330	1,3788	8,28	2,37
3,3852	1,3578	8,44	2,60
2,8211	1,3433	8,55	2,83
2,4172	1,3340	8,66	2,91
2,1153	1,3275	8,76	3,19
1,8798	1,3214	8,80	2,81
1,6937	1,3174	8,86	2,73
1,1285	1,3134	8,90	2,90
0,8463	1,3038	9,07	2,99
0,5642	1,2987	9,16	3,08
0,4236	1,2935	9,26	3,19
0,3384	1,1911	9,32	3,12
0,2118	1,2896	9,36	3,18
0,0000	1,2841	9,53	3,09

Tabela 4.13. Vrednosti prividnih molarnih zapemina za smeše sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ na određenim temperaturama

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ (mol·kg ⁻¹)	$V_\phi / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
8,4624	50,36	50,38	50,40	50,41	50,44
5,6417	49,91	49,90	49,84	49,77	49,69
4,2330	49,62	49,57	49,47	49,36	49,23
3,3852	49,43	49,33	49,20	49,05	48,87
2,8211	49,25	49,12	48,95	48,78	48,58
2,4172	49,09	48,93	48,75	48,56	48,35
2,1153	48,99	48,83	48,56	48,38	48,14
1,8798	48,87	48,71	48,45	48,24	47,95
1,6937	48,79	48,61	48,34	48,12	47,79
1,1285	48,49	48,26	47,95	47,67	47,31
0,8463	48,35	48,07	47,75	47,40	47,04
0,5642	48,11	47,81	47,42	47,00	46,63
0,4236	47,99	47,62	47,18	46,80	46,40
0,3384	47,89	47,50	47,07	46,67	46,22
0,2119	47,76	47,28	46,81	46,40	45,92

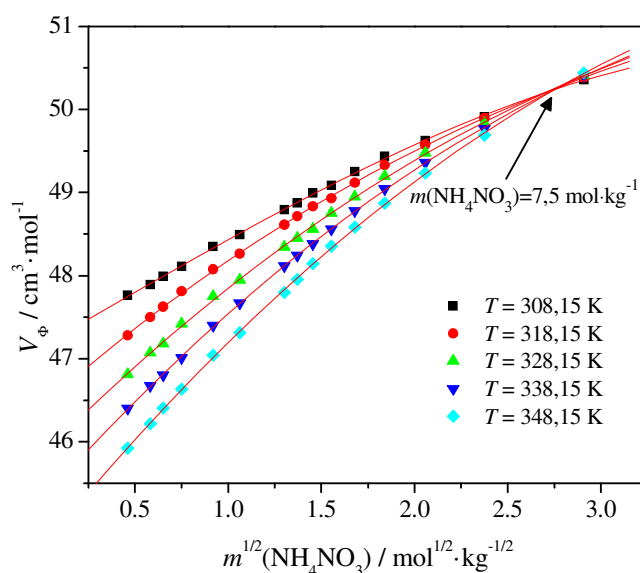
$$u(T) = \pm 0,01 \text{ K i } u(V_\phi) = 6,36 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dobijene vrednosti prividnih molarnih zapemina u funkciji molaliteta amonijum-nitrata su fitovane jednačinom (4.7.), a vrednosti parametara kao i standardna devijacija rezultata merenja su dati u Tabeli 4.14.

Tabela 4.14. Koeficijenti jednačine $V_{\Phi} = V_{\Phi}^{\circ} + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$
za sistem $NH_4NO_3 + NMF$ na različitim temperaturama

$T /$ (K)	$V_{\Phi}^{\circ} /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A /$ ($cm^3 \cdot kg^{1/2} \cdot mol^{-3/2}$)	$B /$ ($cm^3 \cdot kg \cdot mol^{-2}$)	$C /$ ($cm^3 \cdot kg^{3/2} \cdot mol^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
308,15	47,15	1,285	0,02120	-0,02939	0,017
318,15	46,43	1,993	-0,2530	0,01211	0,015
328,15	45,84	2,251	-0,2510	0,00568	0,026
338,15	45,29	2,517	-0,2690	0,00281	0,014
348,15	44,72	2,744	-0,2741	0,00195	0,021

Zavisnosti prividne molarne zapremine od kvadratnog korena molaliteta amonijum-nitrata na različitim temperaturama, grafički je prikazana na Slici 4.7.

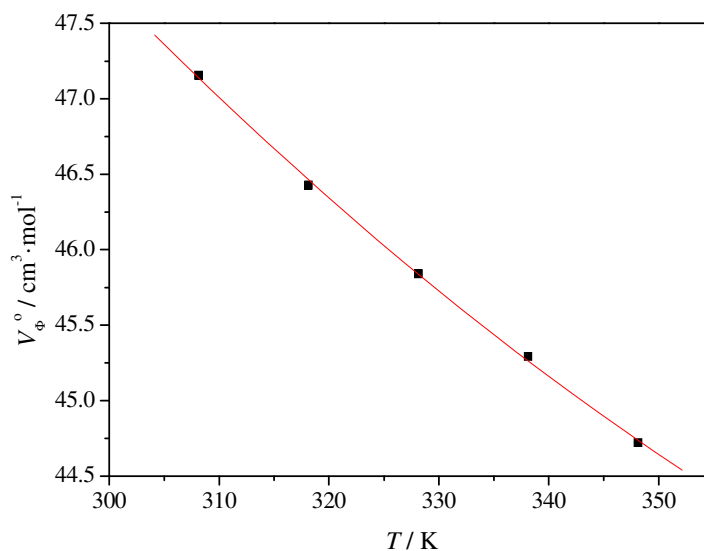


Slika 4.7. Zavisnost V_{Φ} od kvadratnog korena molaliteta amonijum-nitrata za sistem $NH_4NO_3 + NMF$ na različitim temperaturama

Sa Slike 4.7. se vidi da vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata rastu sa povećanjem molaliteta amonijum-nitrata. S druge strane, one opadaju sa temperaturom do određene vrednosti molaliteta amonijum-nitrata ($m(NH_4NO_3) = 7,5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), dok u oblastima koncentrovanih rastvora dolazi do porasta ovih vrednosti sa temperaturom.

Kao i u sistemu $NH_4NO_3 + FA$, i ovde dolazi do obrazovanja vodoničnih veza između molekula NMF, ali su u ovom sistemu manje izražene u odnosu na sistem sa FA. Pored njih prisutne su i jon-dipol i jon-jon interakcije. U oblastima razblaženijih rastvora dominiraju vodonične veze, koje se lakše raskidaju na višim temperaturama što dovodi do povećanja udaljenosti između molekula NMF, pa je tako veći broj jona rastvorene supstance koji može da se ugradi u prostor između molekula NMF, što ima za posledicu manje vrednosti prividne molarne zapremine na višoj temperaturi. Sa druge strane, u oblastima koncentrovanih rastvora dolaze do izražaja interakcije kratkog dometa, odnosno dolazi do elektrostatičkog privlačenja između jona u neposrednom kontaktu, pri čemu se obrazuju jonski parovi. Ovu tvrdnju smo

pretpostavili i u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$, a možemo da je potkrepimo jednostavnom računicom: na 293,15 K koncentracija čistog NMF iznosi oko $17 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, dok pri maksimalnoj koncentraciji amonijum-nitrata koja je merena u ovom radu ($8,46 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) imamo gotovo isto toliku koncentraciju jona ($2 \cdot 8,46 \approx 17 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). To praktično znači da je prosečan solvacioni broj jona jednak jedinici, što je sigurno nedovoljno za efikasno razdvajanje naelektrisanih čestica. Ovo dovodi do naglog povećanja koeficijenta aktivnosti jona u takvim sistemima, odnosno do smanjenja vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata pri nižim temperaturama. Za sada ne postoji teorija niti koncept koji može efikasno da objasni ponašanje elektrolita u sistemima pri koncentracijama većim od $6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.



Slika 4.8. Promena vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju (V_ϕ^0) u zavisnosti od temperature u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$

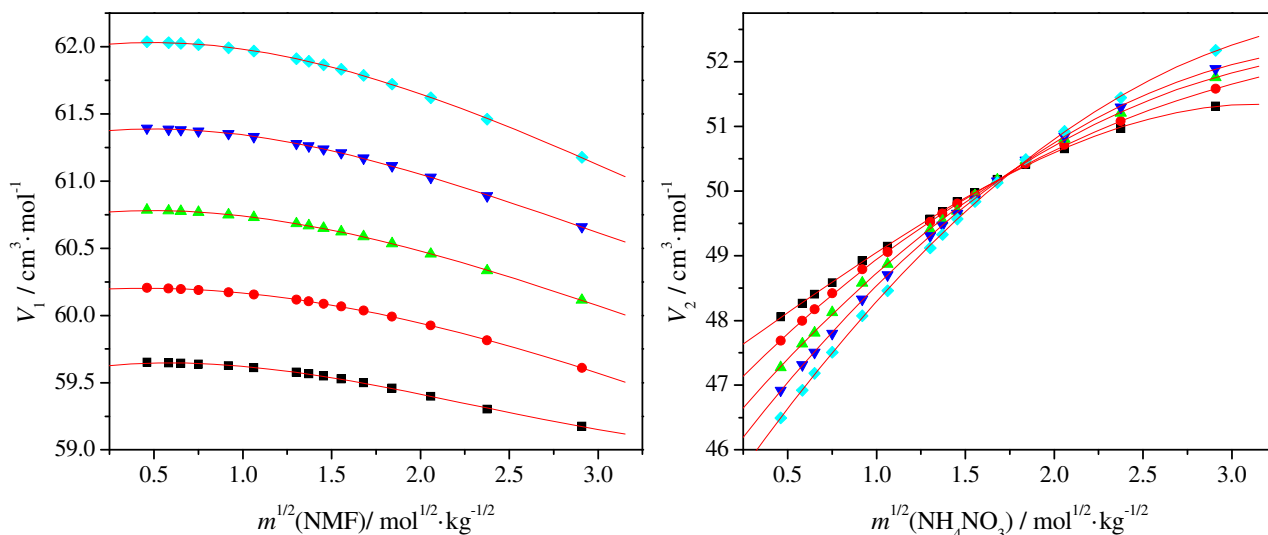
I ovde su izračunate vrednosti **prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju** (V_ϕ^0). Ove vrednosti prikazane na Slici 4.8. fitovane su jednačinom (4.8.) u funkciji temperature, a koeficijenti jednačine dati su u Tabeli 4.15.

Tabela 4.15. Koeficijenti jednačine $V_\phi^0 = A + BT + CT^2$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$

A / ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	B / ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$C \cdot 10^4$ / ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$)	σ / ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
92,68	-0.2256	2,521	0,036

Sa Slike 4.8. se vidi da vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju (V_ϕ^0) pravilno opadaju sa temperaturom. Kao i kod sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ dodatak male količine amonijum-nitrata ne remeti značajno strukturu NMF. Dobile vrednosti su nešto manje nego u slučaju rastvora formamida, što se objašnjava manjim brojem uspostavljenih vodoničnih veza u ovom sistemu.

Izračunate su i **parcijalne molarne zapremine** *N*-metilformamida i **amonijum-nitrata** pomoću jednačina (4.9.) i (4.10.). Njihove vrednosti prikazane su u funkciji molalитета amonijum-nitrata u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K i date su na Slici 4.9.



Slika 4.9. Zavisnost parcijalnih molarnih zapremina NMF (levo) i NH_4NO_3 (desno) od kvadratnog korena molalитета amonijum-nitrata na temperaturama:
 ■ 308,15; ◆ 318,15; ▲ 328,15; ▼ 338,15 i ◆ 348,15 K

Sa Slike 4.9. se vidi da su promene parcijalnih molarnih zapremina NMF u funkciji sastava praktično zanemarljive, dok su promene parcijalnih molarnih zapremina amonijum-nitrata izraženije. I ovde se može konstatovati da je upravo ponašanje rastvorene supstance odgovorno za volumetrijske osobine ovog ispitivanog sistema.

Vrednosti parcijalnih molarnih zapremina *N*-metilformamida i amonijum-nitrata fitovane su polinomnim jednačinama (4.11.) i (4.12.) u funkciji od kvadratnog korena molalитета amonijum-nitrata. Vrednosti koeficijenata jednačina (4.11.) i (4.12.) za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ dati su u Tabelama 4.16. i 4.17.

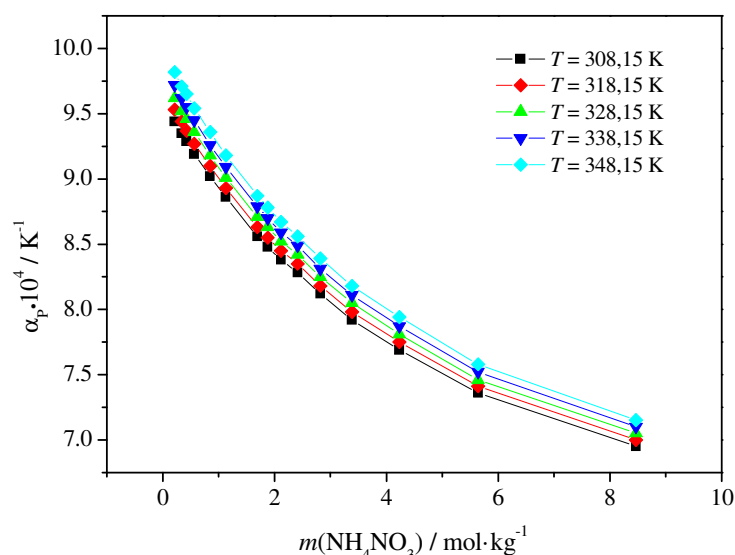
Tabela 4.16. Koeficijenti jednačine $V_1 = V_1^0 + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$

$T /$ (K)	$V_1^0 /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$A /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$)	$-B /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$C /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
308,15	59,59	0,2218	0,2169	0,03157	0,0045
318,15	60,18	0,1139	0,1356	0,01004	0,0015
328,15	60,74	0,1641	0,1851	0,01860	0,0025
338,15	61,34	0,2028	0,2248	0,02558	0,0032
348,15	61,98	0,2145	0,2368	0,02328	0,0034

Tabela 4.17. Koeficijenti jednačine $V_2 = V_2^0 + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $NH_4NO_3 + NMF$

$T /$ (K)	$V_2^0 /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$A /$ ($cm^3 \cdot kg^{1/2} \cdot mol^{-3/2}$)	$-B /$ ($cm^3 \cdot kg \cdot mol^{-2}$)	$C /$ ($cm^3 \cdot kg^{3/2} \cdot mol^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
308,15	47,16	1,923	0,04854	-0,07522	0,017
318,15	46,43	2,986	-0,4985	0,02814	0,015
328,15	45,84	3,371	-0,4938	0,01184	0,026
338,15	45,29	3,767	-0,5282	0,00423	0,014
348,15	44,72	4,108	-0,5371	0,00174	0,021

Iz podataka za gustine ispitivanog sistema $NH_4NO_3 + NMF$ na različitim temperaturama izračunate su i vrednosti **koeficijenta termičkog širenja** rastvora (α_p) pomoću jednačine (4.13.). Vrednosti koeficijenta termičkog širenja za ispitivani sistem $NH_4NO_3 + NMF$ predstavljen je na Slici 4.10.

**Slika 4.10.** Promena termičkih koeficijenata širenja sa molalitetom amonijum-nitrata na različitim temperaturama u sistemu $NH_4NO_3 + NMF$

Sa Slike 4.10. se vidi da vrednosti termičkih koeficijenata širenja opadaju sa porastom molaliteta amonijum-nitrata na svim temperaturama kao i kod sistema $NH_4NO_3 + FA$.

IV.1.1.3. SISTEM AMONIJUM-NITRAT + *N,N*-DIMETILFORMAMID

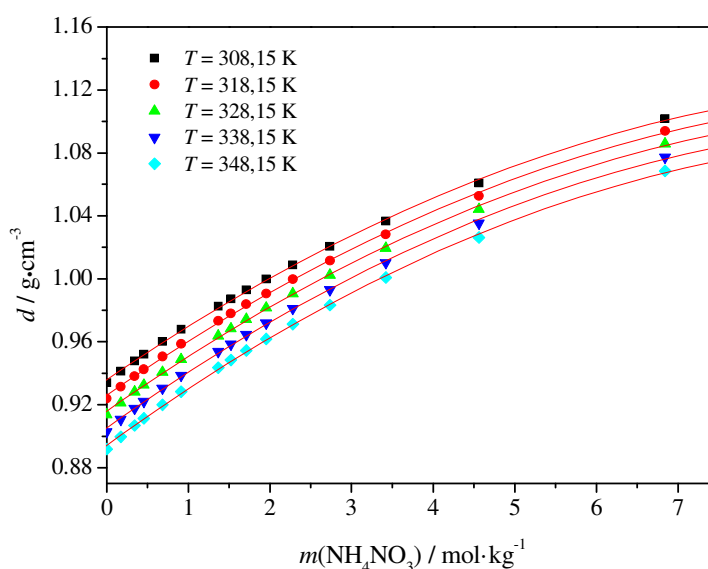
Gustine su izmerene i u trećem ispitivanom sistemu, amonijum-nitrat + *N,N*-dimetilformamid, u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K i u opsegu molaliteta amonijum-nitrata od 0 do 6,84041 $mol \cdot kg^{-1}$. Podaci su dati u Tabeli 4.18., a ispod tabele su date nesigurnosti (u) temperature, molaliteta amonijum-nitrata i izmerenih gustina smeša sistema $NH_4NO_3 + DMF$.

Tabela 4.18. Gustine smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ na određenim temperaturama

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$d / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$				
	$T=308,15 \text{ K}$	$T=318,15 \text{ K}$	$T=328,15 \text{ K}$	$T=338,15 \text{ K}$	$T=348,15 \text{ K}$
6,8404	1,10170	1,09392	1,08579	1,07731	1,06858
4,5603	1,06089	1,05264	1,04421	1,03537	1,02618
3,4202	1,03670	1,02821	1,01945	1,01030	1,00083
2,7362	1,02054	1,01150	1,00233	0,99298	0,98326
2,2801	1,00858	0,99967	0,99054	0,98110	0,97120
1,9544	0,99970	0,99066	0,98141	0,97183	0,96182
1,7101	0,99284	0,98376	0,97433	0,96455	0,95444
1,5201	0,98711	0,97786	0,96835	0,95852	0,94836
1,3681	0,98247	0,97325	0,96377	0,95388	0,94361
0,9121	0,96779	0,95850	0,94880	0,93870	0,92824
0,6840	0,96009	0,95051	0,94068	0,93049	0,91990
0,4560	0,95204	0,94234	0,93248	0,92212	0,91135
0,3420	0,94786	0,93806	0,92809	0,91767	0,90681
0,1710	0,94116	0,93128	0,92117	0,91062	0,89963
0,0000	0,93398	0,92393	0,91366	0,90294	0,89181

$$u(T) = \pm 0,01 \text{ K}, u(m) = 7,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ i } u(d) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Promena gustina sa molalitetom amonijum-nitrata fitovana je jednačinom drugog reda (4.14.). Ova zavisnost grafički je prikazana na Slici 4.11.

**Slika 4.11.** Zavisnost gustine smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ od molaliteta amonijum-nitrata

Koeficijenti jednačine (4.14.) i vrednosti standardne devijacije rezultata merenja za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ dati su u Tabeli 4.19.

Vrednosti gustina se i u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ menjaju linearno sa promenom temperature. Vrednosti su fitovane jednačinom (4.2.), a koeficijenti jednačine dati su u Tabeli 4.20.

Tabela 4.19. Koeficijenti jednačine $d \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = A + Bm + Cm^2$ za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$

$T /$ (K)	$A /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$B \cdot 10^2 /$ ($\text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-C \cdot 10^3 /$ ($\text{kg}^3 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-2}$)	$\sigma \cdot 10^4 /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
308,15	0,9365	3,51	1,62	10,4
318,15	0,9269	3,53	1,61	11,0
328,15	0,9166	3,59	1,65	11,2
338,15	0,9061	3,64	1,69	11,2
348,15	0,8951	3,70	1,72	11,6

Tabela 4.20. Koeficijenti linearne jednačine $d \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)} = A + BT$ sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ u funkciji temperature

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$A /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	$-B /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	$\sigma \cdot 10^4 /$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
6,8404	1,1310	8,29	3,48
4,5603	1,0915	8,67	3,55
3,4202	1,0684	8,97	3,63
2,7362	1,0516	9,19	3,56
2,2801	1,0415	9,33	3,56
1,9544	1,0331	9,46	3,53
1,7101	1,2890	9,60	3,72
1,5201	1,2837	9,63	3,80
1,3681	1,2820	9,71	3,88
0,9121	1,2730	9,89	4,23
0,6840	1,2698	10,00	3,68
0,4560	1,2655	10,20	3,68
0,3420	1,2631	10,21	4,28
0,1710	1,2610	10,40	4,65
0,0000	1,2589	10,50	4,05

Prividne molarne zapremine sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ izračunate su upotrebom jednačine (4.6.), i date su u Tabeli 4.21. Nesigurnosti (u) temperature i prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata prikazane su ispod Tabele 4.21.

Dobijene vrednosti prividnih molarnih zapremina su fitovane u zavisnosti od molaliteta amonijum-nitrata, a vrednosti parametara jednačine (4.7.) kao i standardna devijacija rezultata merenja dati su u Tabeli 4.22.

Tabela 4.21. Vrednosti prividnih molarnih zapemina za sistem $NH_4NO_3 + DMF$ na određenim temperaturama

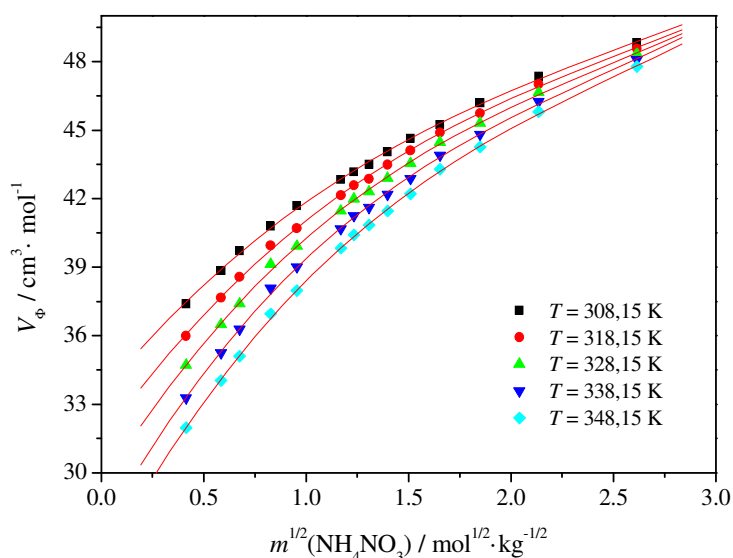
$m(NH_4NO_3) /$ (mol·kg ⁻¹)	$V_\Phi / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
6,8404	48,83	48,58	48,35	48,09	47,79
4,5603	47,36	47,02	46,65	46,25	45,80
3,4202	46,19	45,75	45,31	44,82	44,26
2,7362	45,24	44,89	44,47	43,91	43,29
2,2801	44,63	44,11	43,55	42,89	42,21
1,9544	44,05	43,49	42,90	42,19	41,46
1,7101	43,50	42,87	42,30	41,62	40,84
1,5201	43,18	42,59	41,99	41,26	40,42
1,3681	42,84	42,15	41,46	40,68	39,83
0,9121	41,70	40,71	39,92	39,01	37,98
0,6840	40,80	39,96	39,13	38,08	36,96
0,4560	39,72	38,57	37,40	36,29	35,11
0,3420	38,85	37,66	36,49	35,25	34,04
0,1710	37,40	35,99	34,71	33,28	31,98

$u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$ i $u(V_\Phi) = 0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabela 4.22. Koeficijenti jednačine $V_\Phi = V_\Phi^\circ + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $NH_4NO_3 + DMF$ na različitim temperaturama

$T /$ (K)	$V_\Phi^\circ /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$A /$ (cm ³ ·kg ^{1/2} ·mol ^{-3/2})	$-B /$ (cm ³ ·kg·mol ⁻²)	$C /$ (cm ³ ·kg ^{3/2} ·mol ^{-5/2})	$\sigma /$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
308,15	33,42	10,92	2,850	0,3571	0,099
318,15	31,37	12,69	3,454	0,4296	0,099
328,15	29,40	14,53	4,216	0,5479	0,12
338,15	27,39	16,20	4,865	0,6513	0,12
348,15	25,84	16,74	4,785	0,6113	0,098

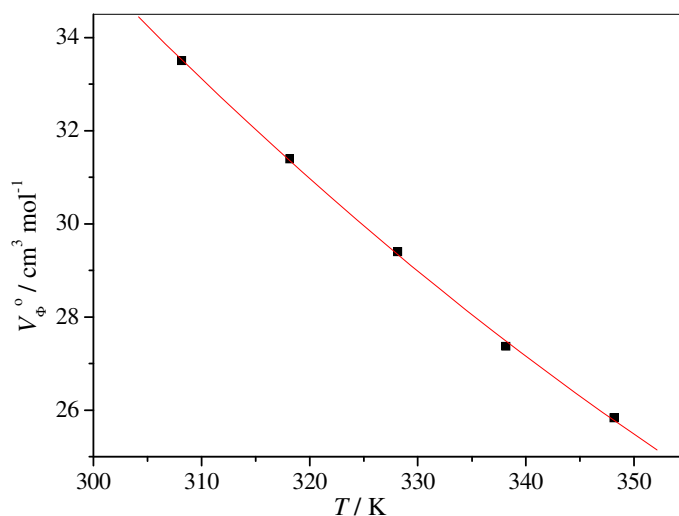
Zavisnost prividne molarne zapremine od molaliteta amonijum-nitrata na različitim temperaturama, grafički je prikazana na Slici 4.12.



Slika 4.12. Zavisnost V_{Φ} od kvadratnog korena molalитета amonijum-nitrata za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ na različitim temperaturama

Sa Slike 4.12. se vidi da su vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata manje na višim temperaturama u celom ispitivanom opsegu molalитета amonijum-nitrata. Zavisnost V_{Φ} od temperature je izraženija u razblaženim rastvorima, pošto u koncentrovanim rastvorima prevladavaju interakcije koje su manje osetljive na temperaturne promene za razliku od sistema sa FA i NMF. Promena ovih vrednosti sa temperaturom opravdana je odsustvom vodoničnih veza između molekula rastvarača u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$.

Grafički prikaz zavisnosti **prividne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju** (V_{Φ}°) od molalитета amonijum-nitrata na različitim temperaturama dat je na Slici 4.13. Vrednosti su fitovane jednačinom (4.8.) u funkciji temperature, a koeficijenti jednačine dati su u Tabeli 4.23.



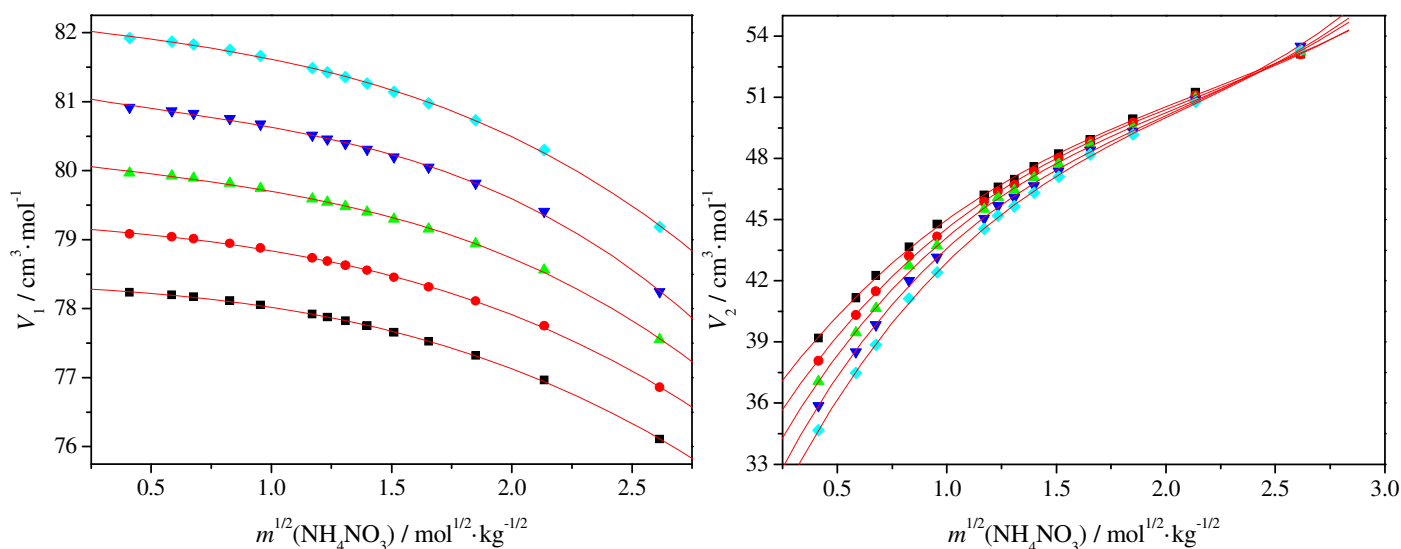
Slika 4.13. Promena vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju (V_{Φ}°) u zavisnosti od temperature u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$

Sa Slike 4.13. se vidi da vrednosti prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju opadaju sa temperaturom.

Tabela 4.23. Koeficijenti jednačine $V_{\phi}^{\circ} = A + BT + CT^2$ za sistem $NH_4NO_3 + DMF$

$A /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$B /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	$C \cdot 10^4 /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
177,48	-0,71	7,861	0,10

Parcijalne molarne zapremine N,N -dimetilformamida i amonijum-nitrata izračunate su pomoću jednačina (4.9.) i (4.10.). Njihove vrednosti prikazane su u funkciji molaliteta amonijum-nitrata u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K i date su na Slici 4.14.



Slika 4.14. Zavisnost parcijalnih molarnih zapremina DMF (levo) i NH_4NO_3 (desno) od kvadratnog korena molaliteta amonijum-nitrata na temperaturama:
 ■ 308,15; ◆ 318,15; ▲ 328,15; ▼ 338,15 i ◆ 348,15 K

Vrednosti **parcijalnih molarnih zapremina N,N -dimetilformamida i amonijum-nitrata** fitovane su jednačinama (4.11.) i (4.12.) u funkciji od kvadratnog korena molaliteta amonijum-nitrata, vrednosti koeficijenata jednačina (4.11.) i (4.12.) dati su u Tabelama 4.24. i 4.25.

Tabela 4.24. Koeficijenti jednačine $V_1 = V_1^{\circ} + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $NH_4NO_3 + DMF$

$T /$ (K)	$V_1^{\circ} /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$-A /$ ($cm^3 \cdot kg^{1/2} \cdot mol^{-3/2}$)	$B /$ ($cm^3 \cdot kg \cdot mol^{-2}$)	$-C /$ ($cm^3 \cdot kg^{3/2} \cdot mol^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
308,15	78,33	0,1595	-0,08143	0,03157	0,011
318,15	79,21	0,2461	-0,04941	0,07619	0,014
328,15	80,17	0,4562	0,1105	0,1210	0,020
338,15	81,19	0,6728	0,2853	0,1744	0,026
348,15	82,13	0,4306	0,03078	0,1123	0,021

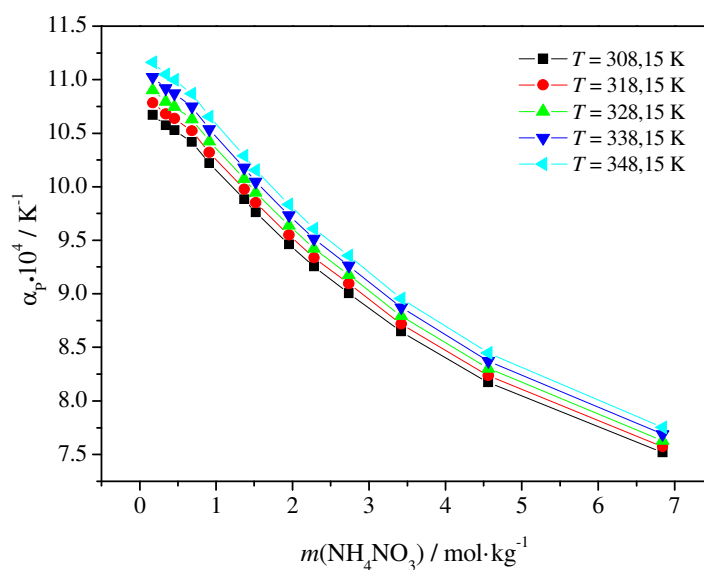
Tabela 4.25. Koeficijenti jednačine $V_2 = V_2^0 + Am^{1/2} + Bm + Cm^{3/2}$ za sistem $NH_4NO_3 + DMF$

$T /$ (K)	$V_2^0 /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)	$-A /$ ($cm^3 \cdot kg^{1/2} \cdot mol^{-3/2}$)	$B /$ ($cm^3 \cdot kg \cdot mol^{-2}$)	$-C /$ ($cm^3 \cdot kg^{3/2} \cdot mol^{-5/2}$)	$\sigma /$ ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
308,15	33,41	16,35	5,616	0,8626	0,099
318,15	31,39	19,00	6,886	1,070	0,099
328,15	29,40	21,80	8,426	1,369	0,11
338,15	27,38	24,37	9,803	1,649	0,11
348,15	25,83	25,07	9,532	1,516	0,097

Sa Slike 4.14. se vidi da su vrednosti parcijalnih molarnih zapremina DMF veće na višim temperaturama. To je posledica slabljenja dipol-dipol interakcija, što dovodi do povećavanja rastojanja između molekula rastvarača. Povećanjem udela amonijum-nitrata smanjuju se vrednosti parcijalnih molarnih zapremina DMF, pošto u sistemu prevladaju sile kratkog dometa. Parcijalne molarne zapremine amonijum-nitrata opadaju sa temperaturom pri istom sastavu sistema, i to posebno u oblastima nižih koncentracija rastvorka, dok je taj trend u koncentrovanijim rastvorima slabije izražen. Na višim temperaturama dolazi do slabijeg solvatacionog efekta gde više dolaze do izražaja jon-jon interakcije što dovodi do opadanja parcijalne molarne zapremine amonijum-nitrata sa temperaturom. Ovo se najbolje primećuje pri većim koncentracijama amonijum-nitrata, u oblasti gde su jon-jon interakcije najizraženije, a gde je uticaj temperature na parcijalnu molarnu zapreminu amonijum-nitrata praktično zanemarljiv.

Na osnovu promena gustina sa temperaturom u sistemu $NH_4NO_3 + DMF$ izračunate su i vrednosti **termičkog koeficijenta širenja** rastvora (α_p) pomoću jednačine (4.13.)

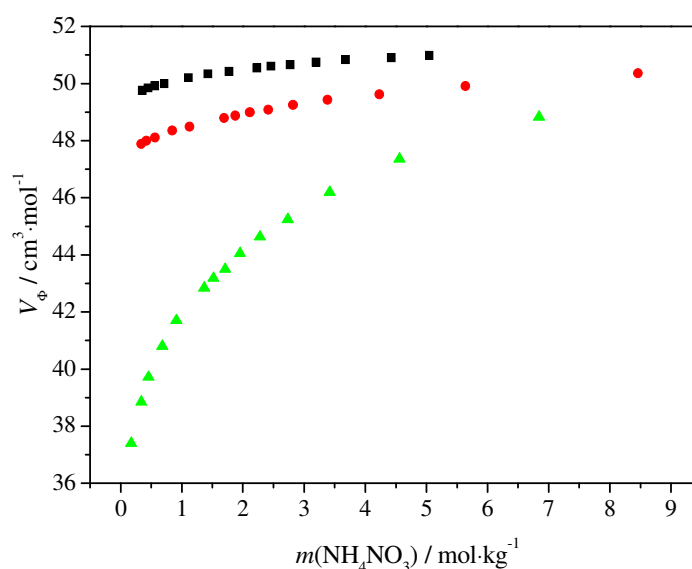
Vrednosti termičkog koeficijenta širenja za ispitivani sistem predstavljen je na Slici 4.15.

**Slika 4.15.** Promena termičkih koeficijenata širenja sa molalitetom amonijum-nitrata na različitim temperaturama u sistemu $NH_4NO_3 + DMF$

Sa Slike 4.15. se vidi da vrednosti termičkog koeficijenta širenja rastvora opadaju sa molalitetom amonijum-nitrata na svim temperaturama. Isto tako, vidi se i da vrednosti koeficijenta termičkog širenja više rastu sa temperaturom u oblasti razblaženih, nego u oblasti koncentrovanih rastvora. Drugim rečima, razblaženiji rastvor će se brže širiti zagrevanjem nego koncentrovaniji. To je još jedan dokaz da u oblasti koncentrovanih rastvora i jakih jon-jon interakcija, promena temperature ima manji uticaj na fizičko-hemijska svojstva ispitivanog sistema.

IV.1.1.4. POREĐENJE VOLUMETRIJSKIH OSOBINA ISPITIVANIH SISTEMA

Izračunate vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata u ispitivanim sistemima upoređene su i prikazane na Slici 4.16. Uočava se da su vrednosti prividnih molarnih zapremina u oblastima razblaženih rastvora mnogo manje u sistemu koji sadrži DMF, u odnosu na sisteme sa FA i NMF, pri istom molalitetu amonijum-nitrata i na istoj temperaturi. Drugim rečima, dodatak jednog mola amonijum-nitrata u DMF daleko manje utiče na povećanje zapremine rastvora nego u slučaju FA i NMF. Ovo se može objasniti činjenicom da su molekuli FA i NMF protični rastvarači, pa dodatak manje količine amonijum-nitrata ne remeti u većoj meri klasternu strukturu rastvarača. Zbog toga je uticaj dodatog amonijum-nitrata na povećanje zapremine sistema izraženiji. Sa druge strane, molekul DMF je aprotičan, bez mogućnosti obrazovanja intermolekulskih vodoničnih veza, pa se joni iz amonijum-nitrata lakše ugrađuju između njih, što opet ima za posledicu manje povećanje zapremine, odnosno niže vrednosti prividnih molarnih zapremina. Nešto veće vrednosti V_ϕ za FA možemo takođe objasniti boljom mogućnošću obrazovanja složenijih klasternih formi, jer poseduje dva protona na amidnom azotu, dok NMF ima samo jedan. U oblastima koncentrovanih rastvora, gde interakcije između molekula rastvarača imaju zanemarljiv uticaj i vrednosti V_ϕ su približno slične.



Slika 4.16. Prividne molarne zapremine amonijum-nitrata u smeši sa:
 ■ FA, ● NMF i ▲ DMF u funkciji molaliteta amonijum-nitrata na temperaturi od 308,15 K

Vrednosti prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata pri beskonačnom razblaženju takođe su upoređene u svim ispitivanim sistemima i prikazane su u Tabeli 4.26.

Tabela 4.26. Poređenje prividnih molarnih zapremina amonijum-nitrata pri beskonačnom razblaženju u ispitivanim sistemima

$T /$ (K)	$V_{\Phi}^{\circ} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		
	FA	NMF	DMF
308,15	49,05	47,16	33,48
318,15	48,80	46,43	31,39
328,15	48,63	45,84	29,40

Analizirajući vrednosti iz Tabele 4.26. za prividne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju, možemo da konstatujemo da su interakcije između molekula rastvarača protičnih amida (FA i NMF) sa jonima iz amonijum-nitrata mnogo sličnije od onih u sistemu sa aprotičnim rastvaračem (DMF). Naime, dodatak jednog mola elektrolita u beskonačno veliku zapreminu rastvarača ne dovodi do značajnije promene u klasternoj strukturi protičnih rastvarača. Snažne vodonične veze između molekula rastvarača ne dozvoljavaju njihovo veće angažovanje u solvataciji jona/jonskih parova elektrolita, tako da su interakcije između jona i molekula protičnih rastvarača relativno slabe, iako se ovde radi o rastvaračima sa velikim vrednostima relativne permitivnosti ($\epsilon_{\text{NMF}} = 182$, $\epsilon_{\text{FA}} = 109$). Ovo je potvrda da relativna permitivnost rastvarača može da bude samo smernica za procenu sposobnosti nekog rastvarača da solvatiše jon, ali da se moraju uzeti i interakcije između samih molekula rastvarača, koje su u slučaju ova dva protična amida dominantne. Sa druge strane, DMF iako ima najnižu vrednost relativne permitivnosti ($\epsilon_{\text{DMF}} = 36,7$) ostvaruje naj snažnije interakcije sa jonima rastvorka, što ima za rezultat značajno nižu vrednost prividnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju.

Navedene konstatacije vezane za prividne molarne zapremine amonijum-nitrata pri beskonačnom razblaženju ispitivanih sistema mogu se potvrditi upotrebom Hepler-ove jednačine (Hepler, 1969.):

$$\left(\frac{\partial^2 V_{\Phi}^{\circ}}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial p} \right)_T \quad (4.15.)$$

gde su: ΔC_p - promena toplotnog kapaciteta reakcije, T - temperatura i p - pritisak.

Naime, Hepler-ova teorija pruža mogućnost da se na osnovu vrednosti odnosa $\left(\frac{\partial \Delta C_p}{\partial p} \right)_T$ zaključi da li dodatak neorganske soli u neki rastvarač izaziva povećanje uređenosti ili neuređenosti sistema. Ukoliko navedeni odnos ima pozitivnu vrednost sistem postaje neuređeniji, odnosno so tada deluje kao „*structure-breaking*“ agens. S druge strane, negativne vrednosti navedenog odnosa, ukazuju na „*structure-making*“ funkciju neorganske soli.

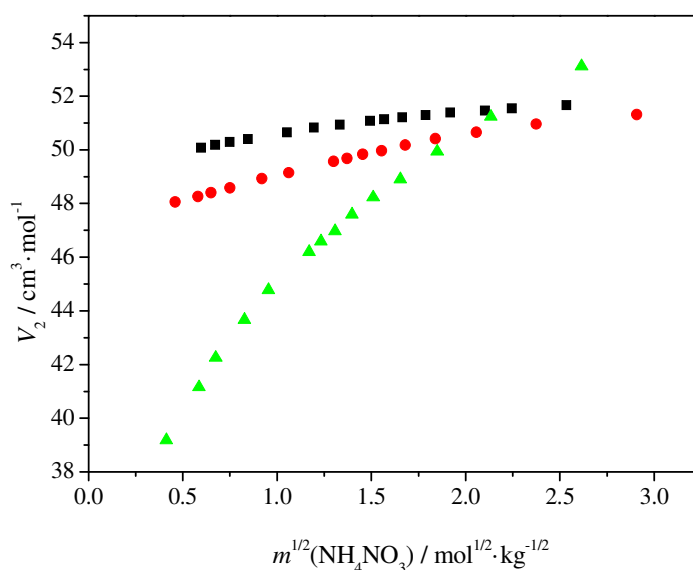
Dvostrukim diferenciranjem ranije navedene jednačine (4.8.) dobija se izraz:

$$\left(\frac{\partial^2 V_{\Phi}^{\circ}}{\partial T^2}\right)_p = 2C \quad (4.16.)$$

pomoću kojeg se može izračunati navedeni odnos za svaki ispitivani sistem. Svi izračunati odnosi imaju negativne vrednosti: za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ on iznosi $-0,00055$; za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ je $-0,00050$, a za $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ ima vrednost $-0,00160$. Ovo ukazuje na to da dodatkom amonijum-nitrata u ispitivane molekulske rastvarače sistemi postaju uređeniji. Najveća vrednost izračunatog odnosa dobijena je za sistem sa DMF. Ovaj rezultat potvrđuje da se u sistemima koji sadrže FA ili NMF postojeće vodonične veze ne raskidaju, a da se u sistemu sa DMF uspostavljaju najjače interakcije između molekula rastvarača i jona iz amonijum-nitrata.

Vrednosti parcijalnih molarnih zapremina amonijum-nitrata u smešama sa FA, NMF odnosno DMF takođe su upoređene i predstavljene na Slici 4.17.

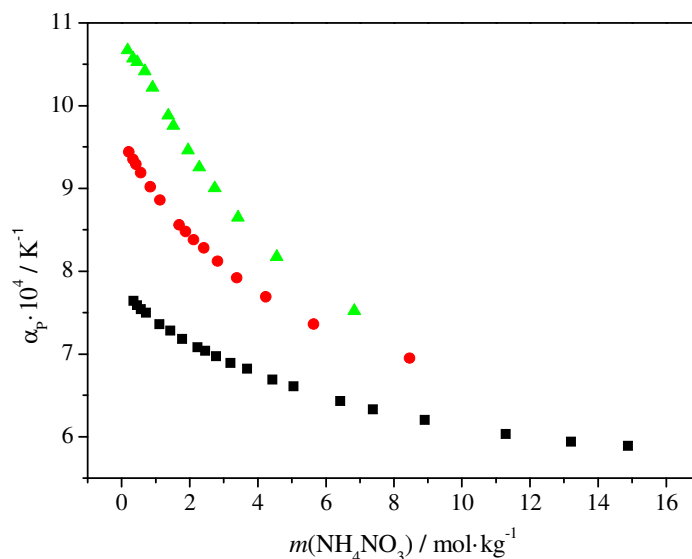
Na Slici 4.17. se vidi da su promene parcijalnih molarnih zapremina amonijum-nitrata daleko izraženije u DMF kao aprotičnom rastvaraču u odnosu na FA i NMF, što je posledica obrazovanja klastera u protičnim rastvaračima. Poređenje vrednosti parcijalnih molarnih zapremina ispitivanih rastvarača su date na Slici S4.1. u Prilogu u elektronskom obliku.



Slika 4.17. Parcijalne molarne zapremine amonijum-nitrata u smeši sa: ■ FA, ● NMF i ▲ DMF u funkciji kvadratnog korena molaliteteta amonijum-nitrata na temperaturi od 308,15 K

Ukoliko uporedimo vrednosti prividnih i parcijalnih molarnih zapremina amonijum-nitrata pri beskonačnom razblaženju u svakom sistemu, uočavamo veliko slaganje, što predstavlja potvrdu dobrog izračunavanja vrednosti za V_{Φ}° i V_2° .

Vrednosti termičkih koeficijenata širenja u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ su takođe upoređene i predstavljene na Slici 4.18. u funkciji molaliteteta amonijum-nitrata na temperaturi od 308,15 K.



Slika 4.18. Promena termičkih koeficijenata širenja sa molalitetom amonijum-nitrata u smeši sa:
 ■ FA, ● NMF i ▲ DMF na temperaturi od 308,15 K

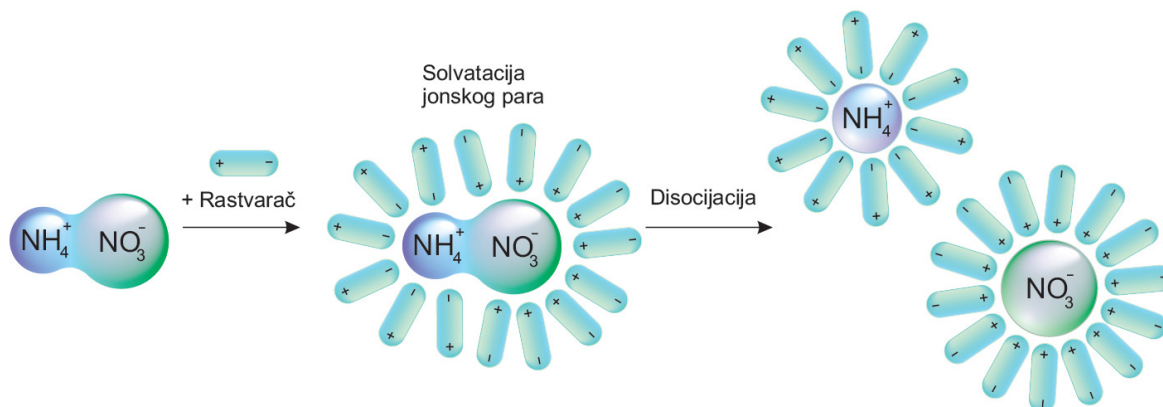
Sa Slike 4.18. se vidi da su promene vrednosti termičkog koeficijenta širenja rastvora u zavisnosti od molaliteta amonijum-nitrata najizraženije u sistemu sa DMF, što je i razumljivo s obzirom da se radi o aprotičnom rastvaraču.

Na osnovu svih dobijenih podataka o volumetrijskim osobinama za ispitivane sisteme: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$, mogu se izvesti sledeći zaključci:

- ❖ gustine u svim sistemima opadaju sa porastom temperature i udela rastvarača;
- ❖ promene vrednosti gustina rastvora se brže menjaju u oblastima gde su dominantne dipol-dipol i jon-dipol interakcije, nego u oblasti koncentrovanih rastvora, gde su dominantne jon-jon interakcije;
- ❖ prividne molarne zapremine amonijum-nitrata opadaju sa temperaturom u oblastima razblaženih rastvora, a rastu sa temperaturom u oblastima koncentrovanih rastvora kada su u pitanju protični rastvarači, dok u slučaju aprotičnih one opadaju sa temperaturom;
- ❖ parcijalne molarne zapremine rastvarača se neznatno menjaju sa promenom sastava sistema, ove promene su izraženije u aprotičnim rastvaračima;
- ❖ parcijalne molarne zapremine amonijum-nitrata opadaju sa temperaturom u prisustvu rastvarača veće solvatacione moći, što je veoma izraženo kod DMF;
- ❖ termički koeficijenti širenja sistema opadaju sa povećanjem udela amonijum-nitrata;
- ❖ povećanjem temperature brže se širi sistem koji kao komponentu sistema sadrži aprotični rastvarač i
- ❖ fizičko-hemijska svojstva najviše se menjaju sa temperaturom u razblaženim rastvorima, a najmanje kod koncentrovanih sistema.

Na osnovu proučavanja volumetrijskih osobina indirektno se dobijaju informacije o tendenciji molekula rastvarača da solvatiše jone/jonske parove u ispitivanim sistemima. Međutim, samo na osnovu izračunatih volumetrijskih parametara nije moguće izvući zaključak o disocijaciji jonskih parova na jone. Jaka solvatacija u određenom sistemu ne znači

ujedno i formiranje jona (Slika 4.19.). Radi utvrđivanja stepena disocijacije jonskih parova je stoga bilo neophodno izmeriti i električnu provodljivost u ispitivanim sistemima.



Slika 4.19. Prikaz disocijacije jonskog para amonijum-nitrata

IV.1.2. KONDUKTOMETRIJSKA MERENJA U ISPITIVANIM SISTEMIMA

Rastvarači koji su korišćeni u ovoj tezi (FA, NMF i DMF) imaju slične donorske brojeve i polarnost, a različite vrednosti relativne permitivnosti (Tabela 4.27.). Pored toga već smo napomenuli da su FA i NMF protični rastvarači, skloni građenju samoasocijata putem vodoničnih veza, dok je DMF aprotičan rastvarač i nema sposobnost samoasocijacije.

Tabela 4.27. Fizičko-hemijske konstante ispitivanih rastvarača na temperaturi od 298,15 K

Karakteristike rastvarača	FA	NMF	DMF
Dipolni momenat (μ)	3,73	3,82	3,86
Relativna permitivnost (ϵ)	109,0	182,0	36,7
Donorki broj (D_N)	24,0	27,0	26,6
Akceptorski broj (A_N)	39,8	32,1	18,8

U ovom delu teze su prikazani rezultati meranja električne provodljivosti amonijum-nitrata u ispitivanim sistemima u širokom opsegu molaliteta amonijum-nitrata:

- ❖ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}: 0,04440 \leq m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \leq 17,0788,$
- ❖ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}: 0,03428 \leq m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \leq 8,4657$ i
- ❖ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}: 0,01368 \leq m(\text{NH}_4\text{NO}_3) / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \leq 6,8404$

u temperaturnom intervalu od 303,15 do 348,15 K. Rezultati električne provodljivosti svih ispitivanih sistema prikazani su u Tabeli T4.1. u Prilogu u elektronskom obliku.

Električna provodljivost ispitivanih sistema posmatrana je u zavisnosti od temperature. Dobijeni rezultati predstavljeni su grafički na Slici S4.2. u Prilogu u elektronskom obliku.

Ekperimentalno dobijene vrednosti električne provodljivosti ispitivanih sistema su fitovane jednačinom drugog reda:

$$\kappa \text{ (mS}\cdot\text{cm}^{-1}) = A + BT + CT^2 \quad (4.17.)$$

gde je κ - električna provodljivost ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), a T - temperatura (K). Vrednosti koeficijenata jednačine dati su u Tabeli 4.28. za svaki ispitivani sistem.

Tabeli 4.28. Koeficijenti jednačine $\kappa \text{ (mS}\cdot\text{cm}^{-1}) = A + BT + CT^2$ za ispitivane sisteme u temperaturnom intervalu od 303,15 do 348,15 K

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$A /$ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$B /$ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$C\cdot 10^4 /$ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	$\sigma /$ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
NH₄NO₃ + FA				
17,0788	197,01	-2,4823	65,70	0,1532
14,8017	160,9	-2,2158	61,00	0,2065
13,0603	126,7	-1,9590	56,31	0,1186
11,1012	118,8	-1,8515	53,80	0,1372
8,8810	10,13	-1,1058	41,00	0,1687
7,4008	-19,06	-0,8574	36,00	0,2262
5,5506	-29,64	-0,6925	31,60	0,1621
4,4405	-88,05	-0,2484	23,10	0,1363
3,7004	-86,76	-0,1970	21,00	0,1161
3,1718	-122,6	0,08017	15,60	0,06510
2,7753	-174,3	0,4428	9,021	0,1106
2,4669	-130,3	0,2033	11,90	0,1164
2,2203	-120,4	0,1659	11,90	0,1153
1,4801	-106,4	0,1891	8,891	0,09062
1,1101	-119,7	0,3479	4,612	0,07481
0,5551	-61,70	0,1282	4,483	0,04377
0,2775	-30,06	0,02074	3,861	0,03307
0,2220	-35,02	0,07422	2,471	0,04800
0,1480	-44,08	0,1586	0,422	0,02815
0,1110	-29,06	0,08055	1,243	0,05063
0,04440	-11,20	0,004180	1,590	0,03165
NH₄NO₃ + NMF				
8,4657	-18,83	-0,4197	18,80	0,03055
6,7729	171,2	-1,5142	34,40	0,3002
5,6435	-39,01	-0,1810	13,30	0,1071
4,2329	-82,61	0,1530	6,970	0,03395
3,3858	-88,82	0,2305	5,061	0,04070
2,8223	-100,7	0,3361	2,832	0,03515
2,4188	-89,56	0,2885	3,162	0,03448
2,1166	-93,36	0,3296	2,147	0,03332
1,8816	-85,60	0,2983	2,249	0,04578
1,6929	-78,88	0,2731	2,259	0,02654
1,1282	-80,39	0,3234	0,4472	0,01409

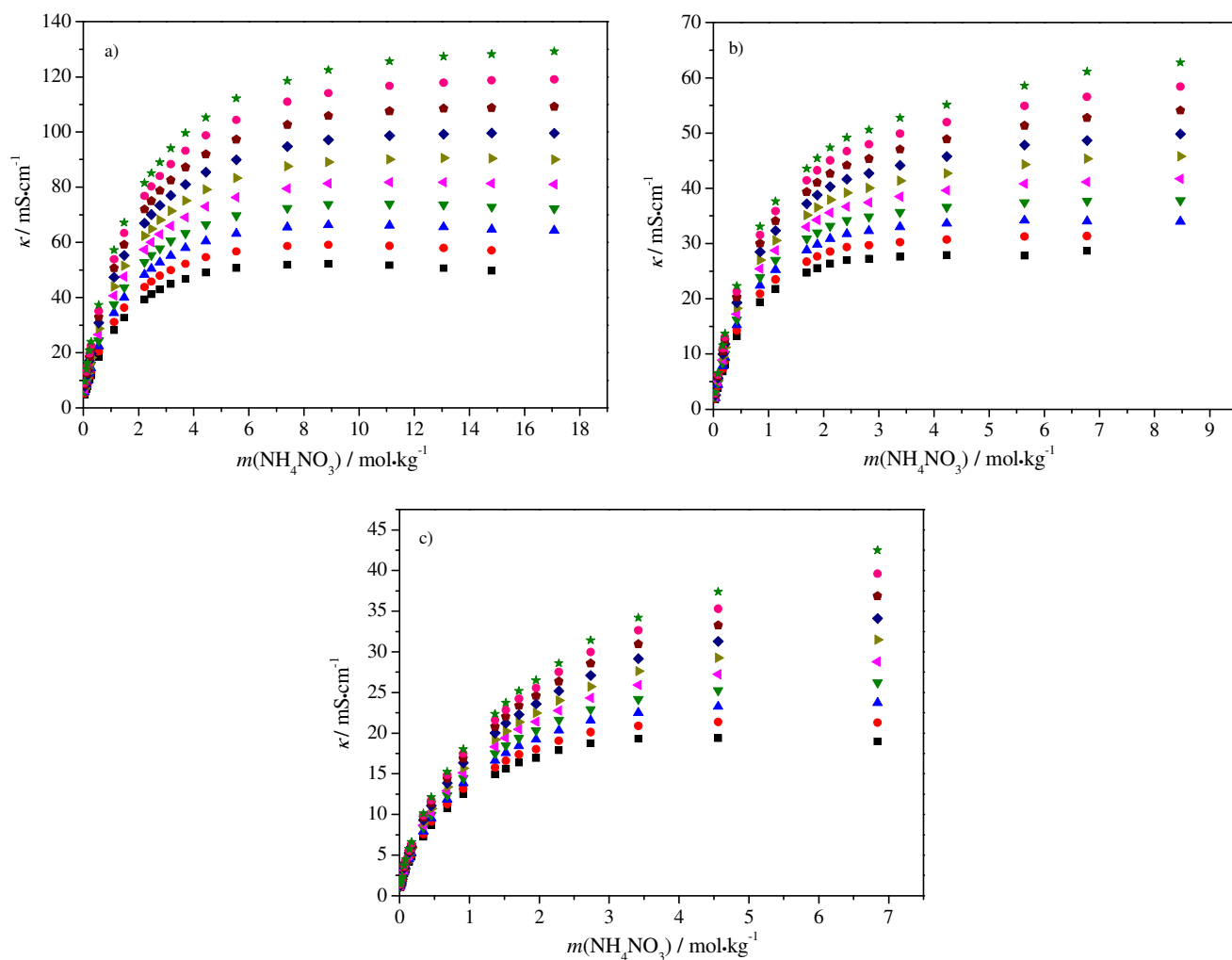
Tabela 4.28. *Nastavak*

0,8471	-64,72	0,2540	0,7717	0,01839
0,4236	-42,08	0,1658	0,5488	0,01029
0,2112	-34,97	0,1572	-0,5023	0,01702
0,1699	-29,09	0,1295	-0,3670	0,02691
0,08498	-12,33	0,04830	0,1698	0,00164
0,03428	-6,310	0,02597	0,02327	0,00229
NH ₄ NO ₃ + DMF				
6,8404	-12,08	-0,2641	12,10	0,03285
4,5602	-72,11	0,2168	2,805	0,02820
3,4202	-72,20	0,2738	0,9214	0,06556
2,7361	-54,85	0,2091	1,111	0,02195
2,2801	-89,11	0,4514	-3,252	0,03240
1,9544	-99,23	0,5306	-4,865	0,03147
1,7101	-65,65	0,3359	-2,154	0,04347
1,5201	-76,03	0,4096	-3,537	0,02868
1,3681	-64,22	0,3436	-2,723	0,01992
0,9120	-55,81	0,3149	-2,954	0,02190
0,6840	-49,07	0,2811	-2,764	0,01681
0,4560	-37,72	0,2205	-2,222	0,01377
0,3420	-46,13	0,2725	-3,184	0,03026
0,1710	-20,43	0,1211	-1,246	0,01164
0,1368	-18,75	0,1118	-1,192	0,00421
0,09121	-12,53	0,07389	-0,7182	0,00847
0,06840	-9,791	0,05743	-0,5333	0,00427
0,03421	-6,260	0,03654	-0,3450	0,00356
0,02736	-4,832	0,02781	-0,2353	0,00332
0,02282	-4,171	0,02401	-0,2039	0,00245
0,01710	-3,571	0,02040	-0,1725	0,00312
0,01368	-6,009	0,03514	-0,4128	0,00593

Dobijene vrednosti električnih provodljivosti predstavljene su grafički u zavisnosti od molaliteta amonijum-nitrata za sve ispitivane sisteme na Slici 4.20.

Sa Slike 4.20. se vidi da u svim sistemima raste električna provodljivost sa povećanjem temperature i molaliteta amonijum-nitrata. To je i logično, s obzirom da se povećanjem temperature povećava kinetička energija komponenata sistema, a povećanjem udela amonijum-nitrata istovremeno raste količina jona odgovornih za provodljivost.

Sa Slike 4.20.a se može videti da električna provodljivost u sistemu NH₄NO₃ + FA postepeno raste do određene vrednosti molaliteta amonijum-nitrata od 8,8810 mol·kg⁻¹ na temperaturama: 308,15; 318,15 i 328,15 K, dok na višim temperaturama taj porast nije toliko izražen. Nakon ove vrednosti molaliteta amonijum-nitrata električna provodljivost opada. Poznato je da amonijum-jon solvatišu dva molekula formamida, a pri pomenutoj vrednosti molaliteta odnos formamida i amonijum-nitrata u sistemu jeste dva. Tada dolazi do potpune solvatacije i amonijum i nitratnog jona, pri čemu se povećava veličina čestica pa se one sporije kreću. Na ovaj način, merenjem provodljivosti određenog sistema, moguće je indirektno odrediti solvatacioni broj nekog anjona ili pak katjona.

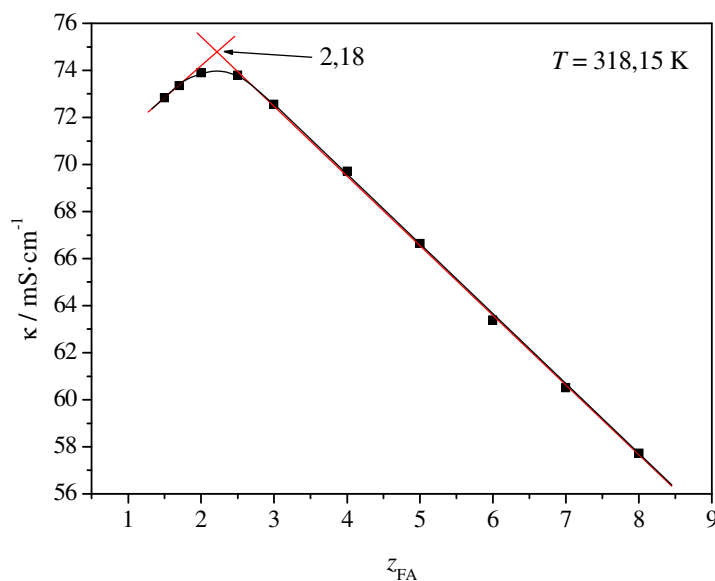


Slika 4.20. Promena električne provodljivosti sa molalitetom amonijum-nitrata u sistemu:

a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$, b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ i c) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ na:

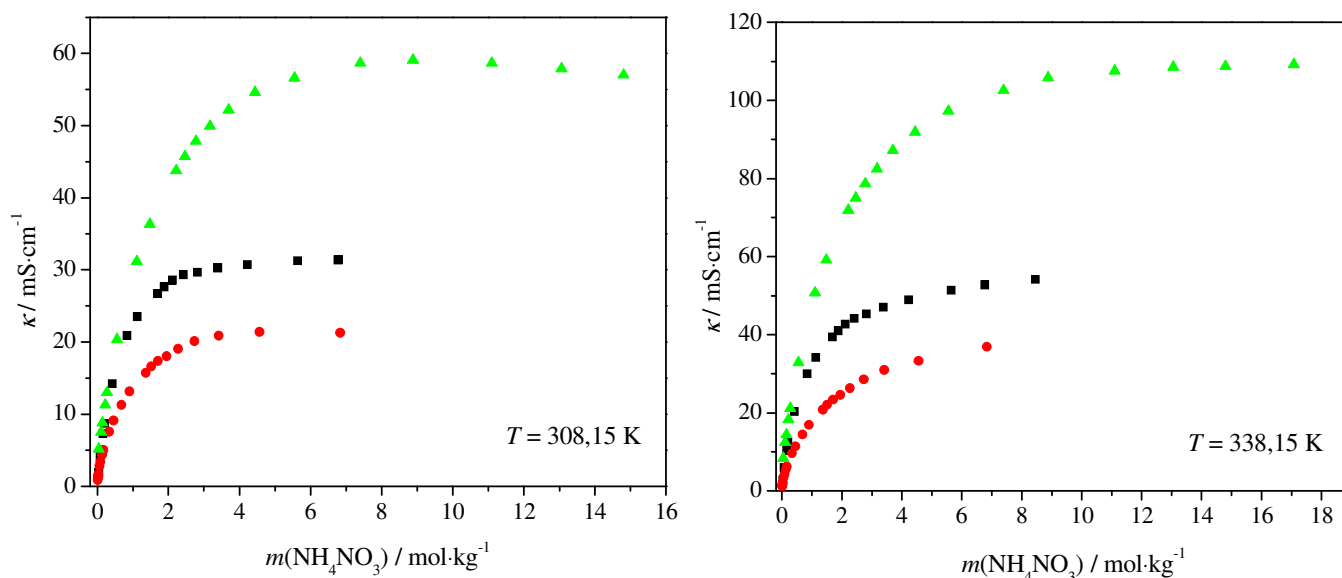
■ 303,15; ● 308,15; ▲ 313,15; ▼ 318,15; ◆ 323,15;
 ► 328,15; ◆ 333,15; ◆ 338,15; ● 343,15 i ★ 348,15 K

Radi preglednosti, električna provodljivosti u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ je prikazana na Slici 4.21. u zavisnosti od molskog udela formamida (z) gde je $z = 1,5; 1,7; 2; 2,5; 3; 4; 5; 6; 7$ i 8. Sa Slike 4.21. se vidi da u koncentrovanim rastvorima (pri maloj vrednosti z) dolazi do povećanja električne provodljivosti koja dostiže svoj maksimum pri $z = 2,18$. Daljim razblaživanjem rastvora provodljivost opada usled smanjenja količine elektrolita u sistemu. Na višim temperaturama ovaj maksimum nije uočljiv, jer se čestice u rastvoru brže kreću, a provodljivost se naglo povećava.



Slika 4.21. Promena električne provodljivosti pri malom odnosu z_{FA} u sistemu $NH_4NO_3 + zFA$ na temperaturi od 318,15 K

Promena električne provodljivosti sa molalitetom amonijum-nitrata za sva tri ispitivana sistema, na temperaturama od 308,15 i 338,15 K, prikazana je na Slici 4.22. Povećanje provodljivosti ispitivanih sistema u smeru $NH_4NO_3 + FA > NH_4NO_3 + NMF > NH_4NO_3 + DMF$ pri istom molalitetu amonijum-nitrata i na istoj temperaturi je posledica efikasnosti rastvarača da podstiče disocijaciju jonskih parova rastvorene supstance, njihove sposobnosti da solvatišu jone/jonske parove kao i veličine solvatisane čestice.



Slika 4.22. Promena električne provodljivosti sa molalitetom amonijum-nitrata:
 ▲ $NH_4NO_3 + FA$; ■ $NH_4NO_3 + NMF$ i ● $NH_4NO_3 + DMF$
 na temperaturama 308,15 i 338,15 K

Sa Slike 4.22. vidi se da je najveća provodljivost izmerena u sistemu $NH_4NO_3 + FA$, što je i logično s obzirom da molekuli FA ne solvatišu jone za razliku od ostala dva ispitivana

rastvarača. Pored literaturnih podataka koji govore o nemogućnosti molekula FA da solvatišu jone (Marcus, 1985.; Meüćik, Chudziak, 1985.; Chalaris, Samios, 1998.; Pukhovskii i dr., 2002.) i rezultati dobijeni u okviru ove doktorske disertacije (Poglavlje IV.1.1.4.) potvrđuju ovu konstataciju. Naime, dodatkom elektrolita u formamid očekivano je da se oslobodi veća količina energije solvatacije nego što je dobijeno računskim putem (Bruno, Della Monica, 1975; 1976.). Pošto ovo nije slučaj, autori su zaključili da ne dolazi do solvatacije jona molekulima formamida, čime se povećava pokretljivost prisutnih jona. S druge strane, polarani molekuli formamida koji imaju veliku relativnu permitivnost (Tabela 4.27.) značajno utiču na razdvajanje jonskih parova na jone kojima je kretanje kroz rastvor olakšano, s obzirom da nisu solvatisani.

U slučaju rastvora amonijum-nitrata u NMF, provodljivost je manja u poređenju sa odgovarajućim rastvorom formamida. U molekulu NMF su elektron-akceptorska svojstva amidnog azota slabije izražena zbog prisustva metil-grupe sa pozitivnim induktivnim efektom. Stoga je u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ pokretljivost jona manja, zbog njihove jače solvatacije molekulima NMF.

Sa Slike 4.22. se vidi da je najmanja provodljivost izmerena u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$. *N,N*-dimetilformamid je veći molekul u poređenju sa molekulima FA i NMF, a takođe ima i veću mogućnost solvatacije jona kao aprotični rastvarač. Stoga se u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ amonijum-nitrat nalazi pretežno u obliku jona solvatisanih velikim molekulima DMF, što samanjuje električnu provodljivost.

Iz dobijenih vrednosti za električnu provodljivost izračunata je **molarna provodljivost** (Λ) prema sledećoj jednačini:

$$\Lambda (\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{\kappa}{c} \quad (4.18.)$$

gde su: κ - električna provodljivost, a c - količinska koncentracija ispitivanog rastvora. Dobijeni podaci molarne provodljivosti predstavljeni su grafički u funkciji kvadratnog korena koncentracije amonijum-nitrata na Slici 4.23.

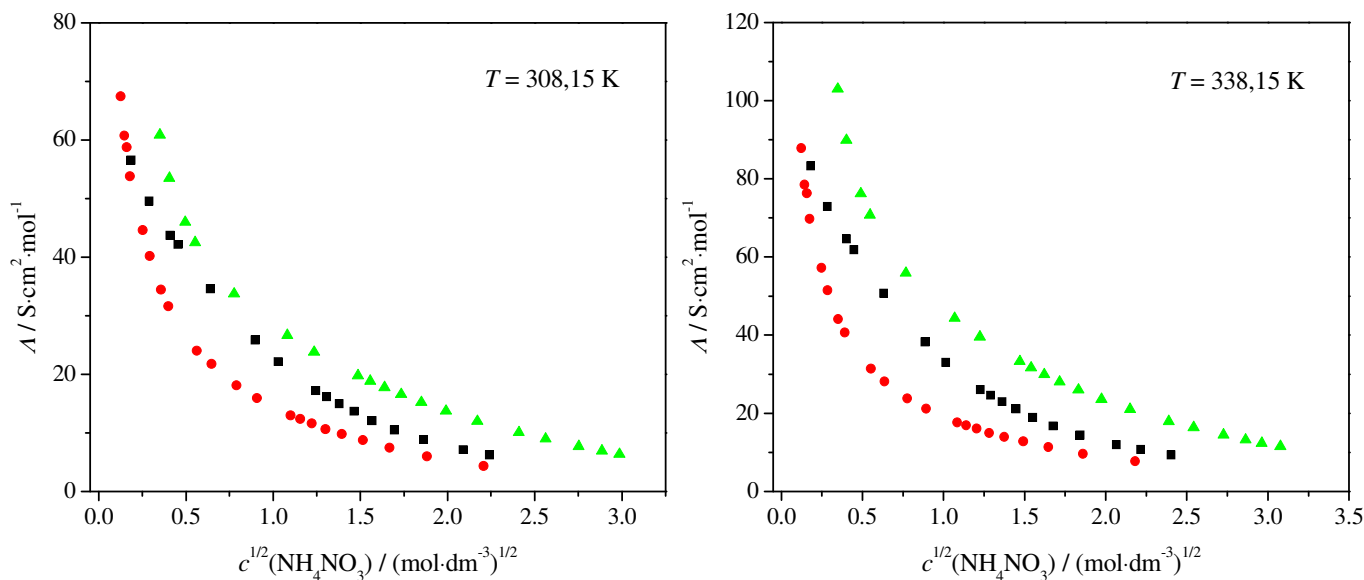
Sa Slike 4.23. se vidi da molarna provodljivost opada sa povećanjem koncentracije amonijum-nitrata u svim ispitivanim sistemima. Vrednosti se ne pokoravaju *Kolrausch*-ovom zakonu, iz čega sledi da se u širokom opsegu koncentracija rastvorena supstanca javlja u obliku jonskih parova. Ovi rezultati su u dobroj saglasnosti sa rezultatima prezentovanim u Poglavlju IV.1.1.

Iz podataka za molarnu provodljivost i upotrebom *Kraus-Bray*-ove jednačine (John, Bockris, 1970.) može se izračunati **konstanta disocijacije** jonskih parova (K_a) u ispitivanim sistemima. Jednačina se može prikazati na sledeći način:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{\Lambda c}{K_a \Lambda_0} + \frac{1}{\Lambda_0} \quad (4.19.)$$

gde su: Λ - molarna provodljivost rastvora amonijum-nitrata ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), c - koncentracija ispitivanog rastvora ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), a Λ_0 - predstavlja graničnu molarnu provodljivost rastvora

amonijum-nitrata ($S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Vrednosti konstanti disocijacije su dobijene ekstrapolacijom na beskonačno razblaženje, pa stoga predstavljaju termodinamičke konstante. U Tabeli 4.29. date su izračunate vrednosti graničnih molarnih provodljivosti i konstanti disocijacije jonskih parova u ispitivanim rastvorima.



Slika 4.23. Promena molarne provodljivosti sa kvadratnim korenom koncentracije amonijum-nitrata u: \blacktriangle $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$; \blacksquare $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$ i \bullet $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ na temperaturama 308,15 i 338,15 K

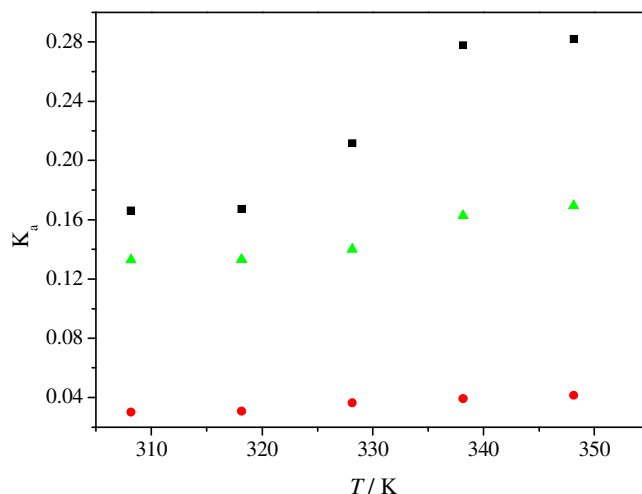
Izračunate vrednosti konstanti disocijacije rastu sa porastom temperature (Tabela 4.29.). Na istoj temperaturi su vrednosti konstanti najmanje u sistemu gde je rastvarač DMF, a najveće u sistemu sa NMF. Ova promena je i očekivana, s obzirom na velike razlike relativnih permitivnosti ispitivanih rastvarača (Tabela 4.27.) koje direktno ukazuju na sposobnost određenog sistema da razdvaja jonske parove na jone.

Tabela 4.29. Granične molarne provodljivosti i konstante disocijacije u ispitivanim sistemima na različitim temperaturama

	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$					
$\Lambda_0 / (S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	90,3341	110,3753	129,0321	131,2125	156,7401
K_a	0,1329	0,1331	0,1400	0,1626	0,1695
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$					
$\Lambda_0 / (S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	70,5219	75,8725	86,5801	91,4077	101,1121
K_a	0,1662	0,1670	0,2115	0,2777	0,2819
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$					
$\Lambda_0 / (S \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	91,1577	99,3049	101,2146	106,1571	111,1110
K_a	0,02999	0,03063	0,03630	0,03910	0,04132

Na Slici 4.24. su predstavljene dobijene vrednosti konstanti disocijacije u zavisnosti od temperature. Sa slike se uočava da su promene sa temperaturom najizraženije u sistemu

gde je rastvarač NMF. Naime, na povišenim temperaturama dolazi do narušavanja native strukture NMF i raskidanja postojećih vodoničnih veza. Takvi slobodni molekuli NMF, s obzirom na veliku relativnu permitivnost, mogu efikasnije da razdvajaju naelektrisanja u amonijum-nitratu. Molekuli FA međusobno grade stabilnije klasterne strukture u odnosu na NMF, pa se zato vrednosti konstanti disocijacije ne menjaju značajnije sa temperaturom. Najmanje vrednosti konstanti disocijacije dobijene su u rastvoru DMF, što je i opravdano zbog male relativne permitivnosti ovog rastvarača. S obzirom da je DMF aprotičan rastvarač u kome ne postoji mogućnost formiranja vodoničnih veza, temperatura nema velikog uticaja na promenu vrednosti konstanti disocijacije amonijum-nitrata.



Slika 4.24. Promena konstanti disocijacije u sistemima:

▲ $NH_4NO_3 + FA$; ■ $NH_4NO_3 + NMF$ i ● $NH_4NO_3 + DMF$ u zavisnosti od temperature

Iz dobijenih vrednosti konstanti disocijacije izračunati su **stepeni disocijacije** (α) za sva tri ispitivana sistema pomoću poznate relacije:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (4.20.)$$

Vrednost stepena disocijacije direktno ukazuje na količinu prisutnih jona u rastvoru, a na osnovu dobijenih vrednosti može se zaključiti sledeće:

- ❖ U sistemu $NH_4NO_3 + FA$ amonijum-nitrat se u potpunosti nalazi u obliku jona pri $c(NH_4NO_3) \leq 0,1234 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
- ❖ U sistemu $NH_4NO_3 + NMF$ pri $c(NH_4NO_3) \leq 0,1669 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;
- ❖ U sistemu $NH_4NO_3 + DMF$ pri $c(NH_4NO_3) \leq 0,03191 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ na temperaturi od 308,15 K.

Podaci za stepen disocijacije ukazuju da efikasnost u razdvajanju naelektrisanja amonijum-nitrata opada u smeru: $NMF > FA > DMF$.

Poznato je da se proučavanjem **volumetrijskih osobina** dobijaju korisne informacije o tendenciji molekula rastvarača da solvatiše jone/jonske parove u ispitivanim sistemima, dok **konduktometrijska merenja** ukazuju na efikasnost rastvarača da podstiče disocijaciju jonskih parova. Zato se na osnovu izračunatih volumetrijskih parametara (Poglavlje 4.1.1.) i

rezultata konduktometrijskih merenja (Poglavlje 4.1.2.) mogu izvesti sledeći zaključci o solvataciji i disocijaciji amonijum-nitrata u ispitivanim sistemima:

- ❖ Protični rastvarač **formamid** nema mogućnost solvatacije jona, ali u velikoj meri razdvaja naelektrisanja rastvorene supstance;
- ❖ **N-metilformamid** delimično solvatiše jone, a zbog visoke vrednosti relativne permitivnosti jonski parovi su u najvećoj meri disosovani na jone;
- ❖ **N,N-dimetilformamid** kao aprotični rastvarač ima najveću mogućnost solvatacije jona/jonskih parova, ali zbog male vrednosti relativne permitivnosti disocijacija jonskih parova je slabije izražena.

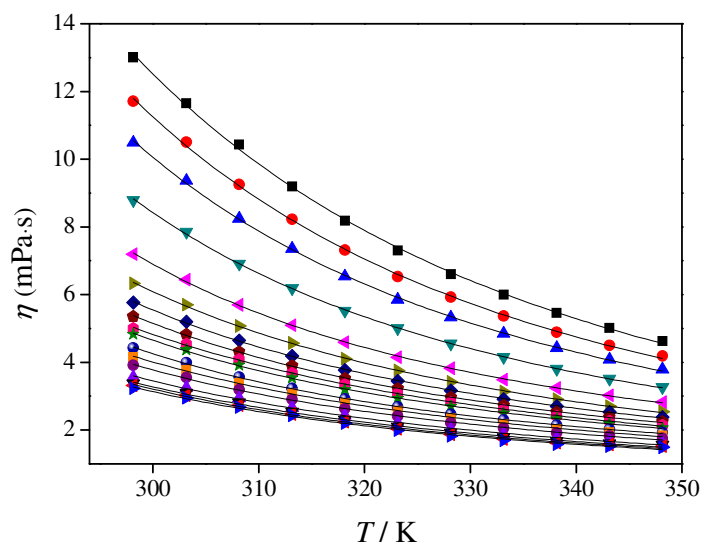
IV.1.3. REZULTATI MERENJA VISKOZNOSTI SISTEMA AMONIJUM-NITRAT + FORMAMID

Viskoznost je izmerena u sistemu NH_4NO_3 + FA u sedamnaest uzoraka sa različitim molalitetom amonijum-nitrata od 0 do $13,0600 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ u temperaturnom intervalu od 298,15 do 348,15 K. Merenje viskoznosti rastvora NH_4NO_3 + FA u širokom opsegu koncentracija je od posebnog značaja. Naime, u literaturi postoji vrlo malo relacija koje opisuju zavisnost viskoznosti od temperature i sastava u smešama elektrolit + organski rastvarač u opsegu koncentracija od razblaženih do koncentrovanih rastvora. U Tabeli 4.30. predstavljene su vrednosti viskoznosti ispitivanih smeša u sistemu NH_4NO_3 + FA, uključujući i viskoznost čistog formamida.

Tabeli 4.30. Vrednosti viskoznosti za ispitivane smeše NH_4NO_3 + FA i čistog FA na različitim temperaturama

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$T / (\text{K})$										
	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15
	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$										
13,0600	13,01	11,66	10,43	9,19	8,18	7,30	6,60	6,00	5,46	5,02	4,63
11,1010	11,71	10,51	9,25	8,23	7,31	6,53	5,92	5,37	4,89	4,50	4,19
9,5161	10,49	9,37	8,25	7,36	6,54	5,85	5,33	4,85	4,42	4,08	3,79
7,4007	8,79	7,85	6,91	6,19	5,52	5,00	4,55	4,15	3,80	3,51	3,27
5,5505	7,19	6,44	5,69	5,09	4,59	4,15	3,82	3,49	3,24	3,02	2,82
4,4404	6,33	5,70	5,07	4,57	4,10	3,75	3,42	3,14	2,91	2,70	2,54
3,7003	5,76	5,20	4,64	4,19	3,77	3,45	3,16	2,91	2,70	2,53	2,38
3,1717	5,35	4,83	4,31	3,90	3,52	3,22	2,96	2,73	2,53	2,38	2,24
2,7753	5,00	4,54	4,08	3,68	3,34	3,07	2,82	2,60	2,41	2,26	2,14
2,4669	4,83	4,37	3,91	3,53	3,19	2,93	2,70	2,50	2,33	2,19	2,06
1,8502	4,42	3,99	3,56	3,23	2,92	2,68	2,46	2,29	2,14	2,02	1,93
1,4801	4,15	3,77	3,39	3,08	2,79	2,56	2,35	2,18	2,03	1,93	1,84
1,1101	3,91	3,55	3,19	2,90	2,63	2,41	2,21	2,05	1,91	1,82	1,75
0,5551	3,56	3,25	2,94	2,66	2,43	2,20	2,02	1,87	1,75	1,67	1,61
0,2775	3,37	3,09	2,81	2,54	2,30	2,09	1,92	1,78	1,67	1,60	1,56
0,1110	3,31	3,02	2,73	2,47	2,24	2,03	1,87	1,73	1,62	1,56	1,52
0,0000	3,23	2,95	2,67	2,43	2,20	1,99	1,82	1,69	1,58	1,52	1,47

Vrednosti viskoznosti ispitivanih smeša predstavljene su u zavisnosti od temperature na Slici 4.25.



Slika 4.25. Zavisnost viskoznosti ispitivanih smeša sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ pri molalitetu amonijum-nitrata od: ■ 13,0600; ● 11,1010; ▲ 9,5161; ▼ 7,4007; ◆ 5,5505; ► 4,4404; ◆ 3,7003; ◆ 3,1717; ● 2,7753; ★ 2,4669; ● 1,8502; ■ 1,4801; ● 1,1101; ▲ 0,5551; ▼ 0,2775; ◀ 0,1110; ▶ 0,0000 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ od temperature

Viskoznost svih sistema opadaju sa porastom temperature što je i očekivano. Eksperimentalno dobijene vrednosti su fitovane *Vogel-Fulcher-Tamann*-ovom jednačinom (Fulcher, 1925.):

$$\eta \text{ (mPa}\cdot\text{s)} = A \exp\left(\frac{B}{T - C}\right) \quad (4.21.)$$

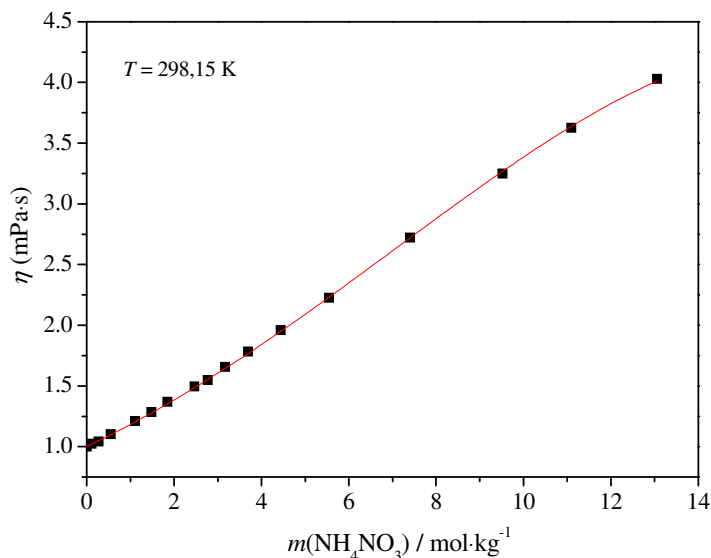
gde je η - viskoznost (mPa·s), a T - temperatura (K). Dobijeni rezultati dati su u Tabeli 4.31.

Tabeli 4.31. Koeficijenti jednačine (4.21.) za ispitivane smeše

$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ i čist FA u temperaturnom intervalu od 298,15 do 348,15 K

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$A /$ (mPa·s)	$B\cdot 10^{-3} /$ (K)	$C\cdot 10^{-3} /$ (K)	$\sigma /$ (mPa·s)
13,0600	0,01619	1,7874	0,03125	0,08237
11,1010	0,04293	1,2155	0,08173	0,06903
9,5161	0,07474	0,9335	0,1096	0,05083
7,4007	0,1084	0,7456	0,1287	0,03244
5,5505	0,2100	0,4830	0,1616	0,03042
4,4404	0,1236	0,6379	0,1363	0,02656
3,7003	0,1553	0,5452	0,1475	0,02646
3,1717	0,1727	0,4945	0,1543	0,02278
2,7753	0,1270	0,5953	0,1363	0,02295
2,4669	0,2029	0,4234	0,1648	0,02188
1,8502	0,1834	0,4319	0,1625	0,02754
1,4801	0,1841	0,4234	0,1625	0,02655
1,1101	0,1981	0,3839	0,1697	0,02871
0,5551	0,1443	0,4574	0,1559	0,03445
0,2775	0,1593	0,4156	0,1625	0,04239
0,1110	0,1774	0,3709	0,1718	0,03953
0,0000	0,1597	0,3961	0,1669	0,04236

Na Slici 4.26. je predstavljena zavisnost viskoznosti ispitivanih smeša u funkciji molaliteta amonijum-nitrata na temperaturi od 298,15 K, gde se vidi da viskoznost raste sa porastom molaliteta, što je posledica postojanja snažnih elektrostatičkih interakcija između NH_4^+ i NO_3^- jona.



Slika 4.26. Zavisnost viskoznosti ispitivanih smeša od molaliteta amonijum-nitrata na temperaturi od 298,15 K. Crvena linija je dobijena upotrebom jednačine (4.22.)

Dobijene vrednosti su fitovane sledećom jednačinom (Mahiuddin, Ismail, 1983.):

$$\eta = \eta_0 \exp(Am + Bm^2) \quad (4.22.)$$

gde je η - viskoznost smeše (mPa·s), η_0 - viskoznost rastvarača (mPa·s), a m - molalitet amonijum-nitrata ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Vrednosti koeficijenata jednačine (4.22.) dati su u Tabeli 4.32.

Tabeli 4.32. Koeficijenti jednačine (4.22.) za ispitivane smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

$T /$ (K)	$A /$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$-B\cdot 10^2 /$ ($\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$)	$\sigma /$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
298,15	0,1728	0,5084	0,0112
303,15	0,1683	0,4844	0,0109
308,15	0,1614	0,4409	0,0168
313,15	0,1595	0,4437	0,0148
318,15	0,1575	0,4401	0,0186
323,15	0,1600	0,4701	0,0312
328,15	0,1611	0,4859	0,0335
333,15	0,1581	0,4761	0,0363
338,15	0,1555	0,4736	0,0390
343,15	0,1473	0,4365	0,0340
348,15	0,1398	0,4044	0,0281

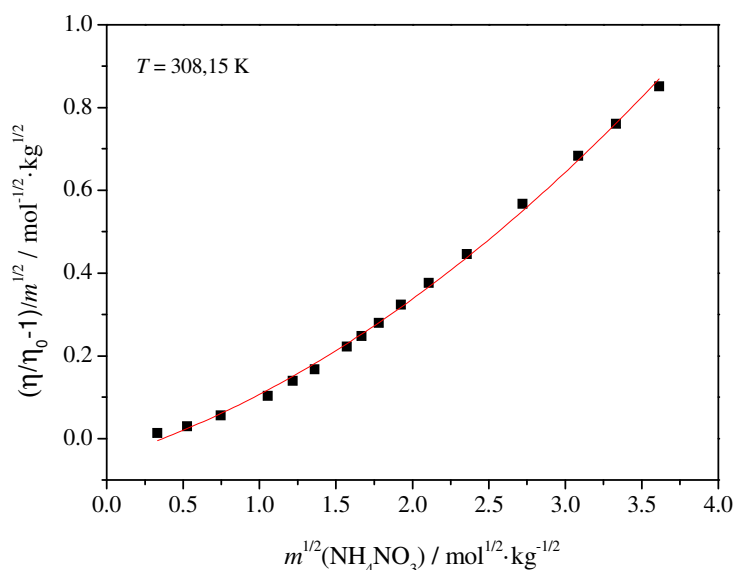
Zavisnost viskoznosti ispitivanih smeša u funkciji molaliteta amonijum-nitrata može se izraziti i proširenom *Jones-Dole*-ovom jednačinom (Abdulagatov, Azizov, 2004.):

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{m} + Bm + Cm^2 \quad (4.23.)$$

gde je η - viskoznost smeše (mPa·s), η_0 - viskoznost rastvarača (mPa·s), a m - molalitet amonijum-nitrata ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Vrednosti koeficijenata jednačine (4.23.) dati su u Tabeli 4.33. za svaku ispitivanu smešu, a na Slici 4.27. je predstavljena grafička zavisnost redukovane viskoznosti od kvadratnog korena molaliteta amonijum-nitrata.

Tabeli 4.33. Koeficijenti jednačine (4.23.) za ispitivane smeše $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$

$T /$ (K)	$-A /$ ($\text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$)	$B /$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$C /$ ($\text{kg}^2\cdot\text{mol}^{-2}$)	$\sigma /$ ($\text{kg}^{1/2}\cdot\text{mol}^{-1/2}$)
298,15	0,01154	0,18911	0,01470	0,01479
303,15	0,05316	0,12440	0,03440	0,01570
308,15	0,04762	0,11664	0,03789	0,01305
313,15	0,05860	0,13358	0,03550	0,01577
318,15	0,05755	0,13808	0,03652	0,01428
323,15	0,06637	0,16532	0,03228	0,01433
328,15	0,06625	0,17411	0,03305	0,01547
333,15	0,06856	0,18096	0,03256	0,01336
338,15	0,06985	0,18884	0,03116	0,01412
343,15	0,06378	0,17546	0,03306	0,01347
348,15	0,04905	0,15415	0,03628	0,01428



Slika 4.27. Zavisnost viskoznosti ispitivanih smeša od molaliteta amonijum-nitrata na temperaturi od 298,15 K. Crvena linija je dobijena upotrebom jednačine (4.23.)

Kao što se sa Slika 4.26.i 4.27. vidi, dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju odlično slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima. U slučaju koncentrovanih rastvora elektrolita, mora se uzeti u obzir doprinos svih čestica ukupnoj viskoznosti. Za opisivanje viskoznosti za rastvor elektrolita tipa 1:1 (kakav je i amonijum-nitrat) može se koristiti jednačina (4.24.) (Goldsack, Franchetto, 1977.).

$$\eta = \frac{\eta_0 e^{XE}}{1 + XV} \quad (4.24.)$$

U jednačini (4.24.) su: η - viskoznost smeše na određenoj koncentraciji i temperaturi, η_0 - viskoznost čistog rastvarača (FA) na određenoj temperaturi, X molski udeo NH_4^+ ili NO_3^- jona, a E i V su parametri definisani kao:

$$E = (\Delta G_k^* + \Delta G_a^* - 2\Delta G_0^*) / RT \quad (4.25.)$$

$$V = \left(\frac{V_k + V_a}{V_0} \right) - 2 \quad (4.26.)$$

U jednačini (4.25.) su: ΔG_k^* - molarna slobodna energija aktivacije katjona, ΔG_a^* - molarna slobodna energija aktivacije anjona, a ΔG_0^* - molarna slobodna energija aktivacije rastvarača; u jednačini (4.26.) su: V_k i V_a - molarne zapremine katjonske i anjonske čestice, a V_0 molarna zapremina rastvarača (FA).

Predstavljanjem odnosa η/η_0 u funkciji od X i rešavanjem jednačine iterativnim postupkom dobijeni su parametri E i V na pet temperatura: 308,15; 318,15; 328,15; 338,15 i 348,15 K. Njihove vrednosti su date u Tabeli 4.34. Pomoću ovih vrednosti parametara i kombinovanjem sa jednačinom (4.27.):

$$\Delta G_0^* = RT \ln \left(\frac{\eta_0 V_0}{hN} \right) \quad (4.27.)$$

koja daje zavisnost molarne slobodne energije aktivacije FA od temperature i viskoznosti, moguće je dalje izračunati zbir molarnih slobodnih energija katjona i anjona, što u suštini predstavlja molarnu slobodnu energiju soli:

$$\Delta G_{\text{soli}}^* = \Delta G_k^* + \Delta G_a^* \quad (4.28.)$$

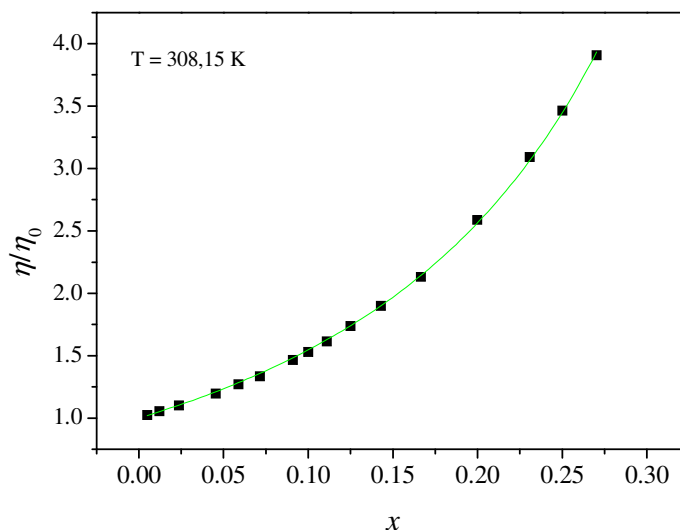
Tabela 4.34. Vrednosti dobijenih parametara E , V , ΔG_0^* i ΔG_{soli}^* na određenim temperaturama

	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
E	2,0404	2,0242	2,4684	2,4200	1,5516
V	-2,0672	-1,9914	-1,7151	-1,6351	-1,894
$\Delta G_0^* / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	12,41	12,30	12,17	12,15	12,30
$\Delta G_{\text{soli}}^* / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	30,04	29,95	31,07	31,35	31,40

U jednačini (4.27.) V_0 predstavlja molarnu zapreminu FA koja iznosi $19 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, a η_0 je njegoza viskoznost. Ukoliko se pomoću jednačine (4.27.) izračuna molarna slobodna energija aktivacije FA na već pomenutih pet temperatura, i poznavajući parametar E čije su vrednosti prikazane u Tabeli 4.34., moguće je upotrebom jednačine (4.25.) izračunati vrednost

zbira molarnih slobodnih energija aktivacije katjona i anjona, što ustvari predstavlja ΔG_{sol}^* . Sve izračunate vrednosti predstavljene su u Tabeli 4.34.

Kao potvrda da se jednačina (4.24.) može primenjivati na koncentrovane rastvore, govore eksperimentalno dobijene vrednosti za viskoznost u funkciji molskog udela jona (X) i vrednosti dobijenih računskim putem korišćenjem parametara iz Tabele 4.34. Kao što se sa Slike 4.28. vidi, dobijeni rezultati pokazuju dobro slaganje sa eksperimentalno dobijenim podacima.

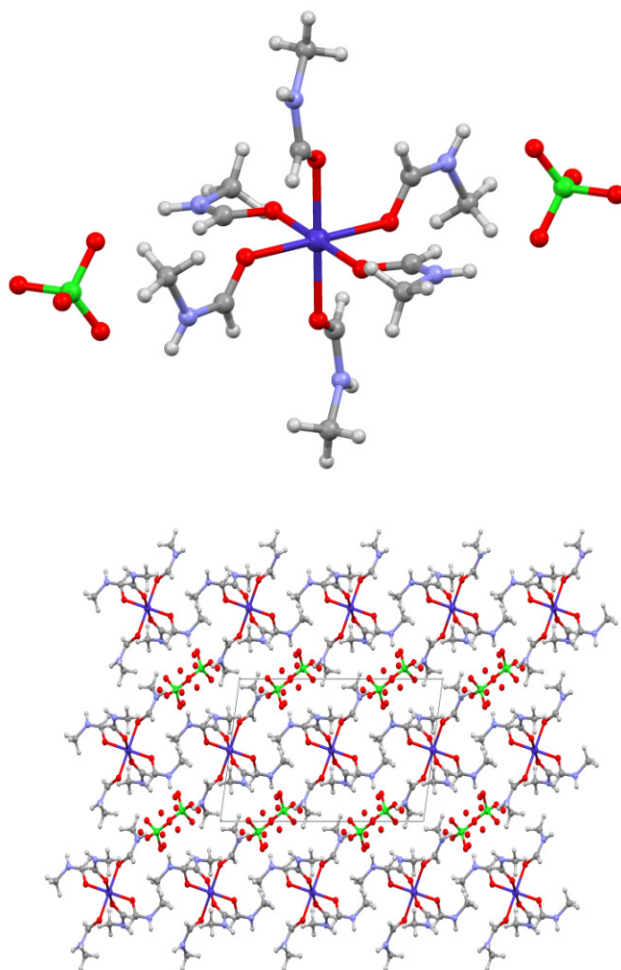


Slika 4.28. Poređenje računski dobijenih podataka za viskoznost (zelena linija) i eksperimentalnih vrednosti (■) u zavisnosti od molskog udela jona

IV.2. RENDGENO-STRUKTURNA I TERMIČKA ANALIZA $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$

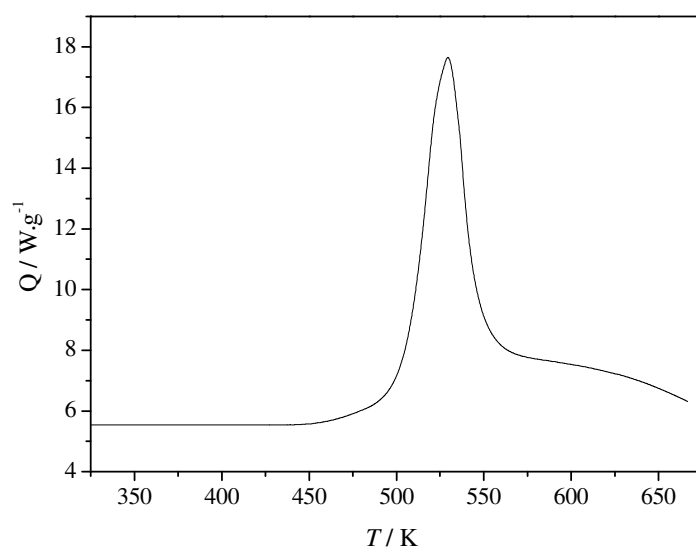
Postupak sinteze $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ detaljno je opisan u Poglavlju III.2.1. Sintetisani $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ okarakterisan je rendgeno-strukturnom analizom, pri čemu su dobijeni sledeći kristalografski podaci: monoklinični sistem, prostorna grupa $P 2_1/c$, $a = 9,4381 (6) \text{ \AA}$, $b = 8,8532 (6) \text{ \AA}$, $c = 16,6328 (11) \text{ \AA}$, $\beta = 99,561 (7)$, $V = 1370,49 (16) \text{ \AA}^3$.

Na Slici 4.29. nalazi se trodimenzionalni prikaz čime je definitivno potvrđena struktura dobijenog proizvoda.



Slika 4.29. Prikaz trodimenzionalne strukture $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ dobijen rendgeno-strukturnom analizom

TGA je urađena u cilju ispitivanja sadržaja vode u sintetisanom $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$. Uzorak je snimljen u temperaturnom intervalu od 323,15 do 673,15 K, u struji azota, brzinom zagrevanja od 10 K/min. Na Slici 4.30. je prikazan termogram $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ sa kojeg se vidi da uzorak nije sadržavao vodu.



Slika 4.30. Termogram $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$

IV.3. APSORPCIONI SPEKTRI. UTICAJ SASTAVA RASTVARAČA I TEMPERATURE

Apsorpcioni spektri kobalt(II)-hlorida i kobalt(II)-perhlorata u odsustvu i prisustvu hloridnih jona snimljeni su u sledećim sistemima:

- ❖ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ ($z = 2, 3, 4, 5, 6$ i 20);
- ❖ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ ($z = 3, 4, 5, 6$ i 20) i
- ❖ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{DMF}$ ($z = 3$)

na pet temperatura: 308,15; 318,15; 328,15; 338,15 i 348,15 K.

U cilju ispitivanja uticaja sastava rastvarača i temperature ukupno je ispitano 12 sistema različitog sastava. U svakom sistemu, na svakoj temperaturi snimljeno je oko 20 spektara. Radi ilustracije dobijenih rezultata u ovom poglavlju će biti predstavljeni samo odabrani spektri, a celokupan eksperimentalni materijal dat u Prilogu u elektronskom obliku.

Radi poređenja apsorpcionih spektara bilo je neophodno izmerene apsorbancije prevesti u molarne apsorpcione koeficijente. Za njihovo izračunavanje bilo je potrebno poznavati količinsku koncentraciju kobalta(II). Pošto su rastvori pripremani odmeravanjem odgovarajuće mase rastvorka i rastvarača, a sastav rastvora izražavan molalitetom ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), za preračunavanje molaliteta u količinsku koncentraciju bilo je neophodno poznavati gustine ispitivanih rastvora na određenoj temperaturi i pri određenoj koncentraciji rastvorka. Zato su za svaki sistem izmerene gustine na ispitivanim temperaturama, nakon čega su izvedene jednačine zavisnosti gustine od temperature i molaliteta hloridnog jona u rastvoru. Koncentracija kobalta nije uticala na promenu gustine ispitivanih rastvora. Dobijene jednačine date su u Tabeli 4.35., a eksperimentalne vrednosti gustina u Prilogu u elektronskom obliku.

Tabela 4.35. Zavisnost gustina smeša ispitivanih sistema od temperature i molaliteta amonijum-hlorida u ispitivanim sistemima

z	$d / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$	
2	$d = 1,515 - 7,31 \cdot 10^{-4} \cdot T - (8,20 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
3	$d = 1,486 - 7,41 \cdot 10^{-4} \cdot T - (2,38 \cdot 10^{-2} - 4,0 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
4	$d = 1,460 - 7,64 \cdot 10^{-4} \cdot T - (7,02 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
5	$d = 1,456 - 7,98 \cdot 10^{-4} \cdot T - (5,58 \cdot 10^{-4} - 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
6	$d = 1,467 - 8,67 \cdot 10^{-4} \cdot T - (6,20 \cdot 10^{-3} - 3,9 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
20	$d = 1,424 - 8,97 \cdot 10^{-4} \cdot T - (4,51 \cdot 10^{-3} - 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$	
3	$d = 1,373 - 8,55 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0083 - 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
4	$d = 1,356 - 8,61 \cdot 10^{-4} \cdot T - (0,0072 - 6,0 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
5	$d = 1,348 - 8,67 \cdot 10^{-4} \cdot T - (6,10 \cdot 10^{-3} - 5,5 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
6	$d = 1,338 - 8,69 \cdot 10^{-4} \cdot T - (2,21 \cdot 10^{-3} - 4,5 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$
20	$d = 1,302 - 9,12 \cdot 10^{-4} \cdot T - (-6,24 \cdot 10^{-4} - 4,6 \cdot 10^{-5} \cdot T) \cdot m(\text{Cl}^-)$

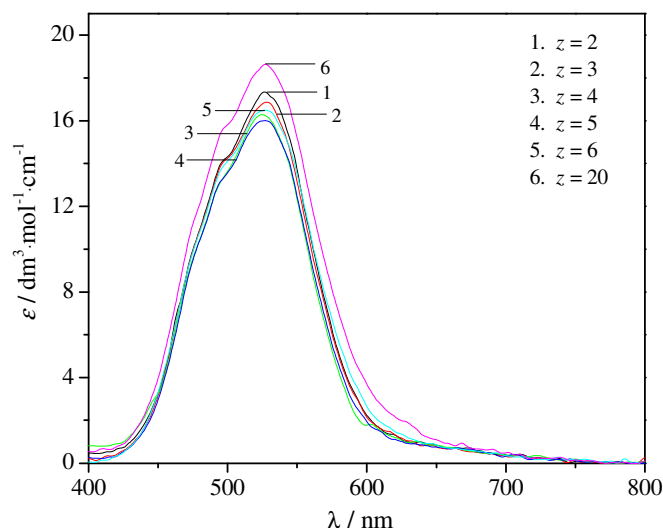
IV.3.1. APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT + FORMAMID

Za svaki ispitivani sistem prvo je snimljen spektar rastvora kobalt(II)-hlorida (bez dodatih hloridnih jona) poznate koncentracije. Na Slici 4.31. predstavljeni su apsorpcioni spektri kobalt(II)-hlorida u smešama $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ ($z = 2, 3, 4, 5, 6$ i 20) na temperaturi od $328,15$ K. Na spektrima su predstavljeni prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti definisani kao:

$$\varepsilon = A l^{-1} c_{\text{Co}}^{-1} \quad (4.29.)$$

u funkciji talasne dužine (λ). U jednačini (4.29.) su: ε - prosečni molarni apsorpcioni koeficijent, A - apsorbancija, l - dužina optičkog puta, a c_{Co} - stehiometrijska koncentracija jona kobalta(II).

Položaji apsorpcionih maksimuma u ispitivanom sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ se javljaju od 524 do 528 nm (Slika 4.31.). Vrednosti položaja apsorpcionih maksimuma kobalta(II) u ovim sistemima su veoma bliske onima u čistom FA ($\lambda_{\text{max}} = 524$ nm) (Dawson, Chaudet, 1951.). S druge strane, nešto su veće od vrednosti dobijenih u vodenim rastvorima oktaedarskih akva kompleksa kobalta(II) ($\lambda_{\text{max}} = 510$ nm) (Cotton, Wilkinson, 1988.), a manje od vrednosti u anhidrovanom rastopu eutektičke smeše kalijum-nitrat + litijum-nitrat ($\lambda_{\text{max}} = 550$ nm) (Hemmingsson, Holmberg, 1980.). Različite vrednosti apsorpcionih maksimuma u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ u odnosu na vrednosti dobijene u anhidrovanim rastopima soli, potvrđuju prisustvo molekula rastvarača (FA) u koordinacionoj sferi kobalt(II) jona. Spektar kobalta(II) snimljen je u FA i prikazan na Slici S4.3. u Prilogu u elektronskom obliku. Vrednost položaja apsorpcionog maksimuma kobalta(II) dobijenog u FA iznosi 524 nm.



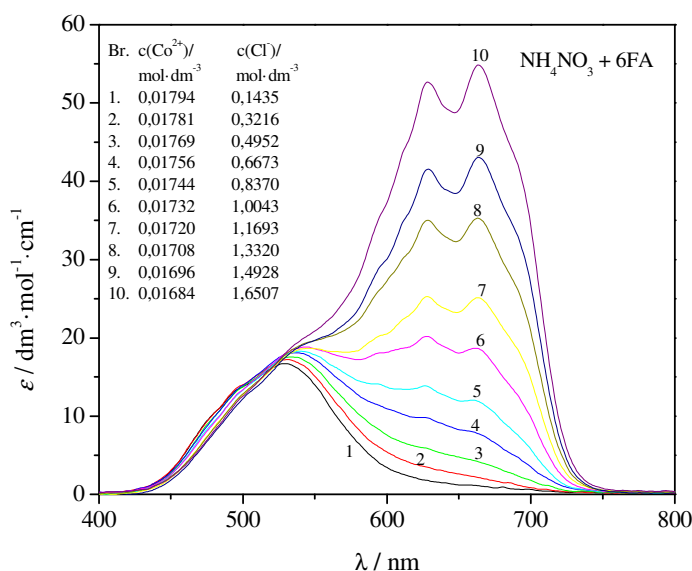
Slika 4.31. Apсорpcioni spektar kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ na temperaturi od $328,15$ K; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,01515 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Osim toga, položaj apsorpcionih maksimuma, kao i vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata od $16,0$ do $18,5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ukazuju na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II) (Duffy, Ingram, 1968.; Kerridge i dr., 1986.; Dickinson, Johnson, 1970.). Rendgeno-strukturnom analizom, je pokazano da je koordinacija kobalta(II) sa nitratnim jonima u anhidrovanim nitratnim rastopima soli dodekaedarska (Cotton, Bergman, 1964.). Kako je položaj apsorpcionih maksimuma spektara kobalta(II) dobijen u ovom radu veoma blizak vrednosti položaja apsorpcionog maksimuma spektra kobalta(II) u čistom FA, možemo pretpostaviti da se u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ kobalt(II) jon koordinuje sa nitratnim jonima i molekulima FA u oktaedarskoj simetriji.

Sa Slike 4.31. je uočljivo i da vrednosti ϵ_{max} opadaju kada molski odnos FA i NH_4NO_3 (z) poraste od 2 do 5. Međutim, kod rastvora molskih odnosa većih od 5 vrednost prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta apsorpcione trake se povećava sa povećanjem sadržaja FA u sistemu, što je verovatno posledica jače koordinacije molekula FA sa kobalt(II) jonima.

Dodatkom amonijum-hlorida u inicijalni rastvor kobalt(II)-hlorida u FA dolazi do promene u apsorpcionom spektru i pojave novih apsorpcionih traka. Na Slici 4.32. su prikazani spektri u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ pri različitim koncentracijama hloridnih jona. Zbog preglednosti predstavljeno je samo 10 odabranih spektara sa različitim odnosom koncentracija kobalta(II) i hloridnih jona. Celokupni eksperimentalni rezultati su dati u Prilogu u elektronskom obliku.

Sa Slike 4.32. se vidi, da sa porastom koncentracije hlorida značajno raste inenzitet apsorpcionog maksimuma kobalta(II), uočavaju se dva nova intenzivna maksimuma na 628 i 664 nm i jedno rame na 691 nm .

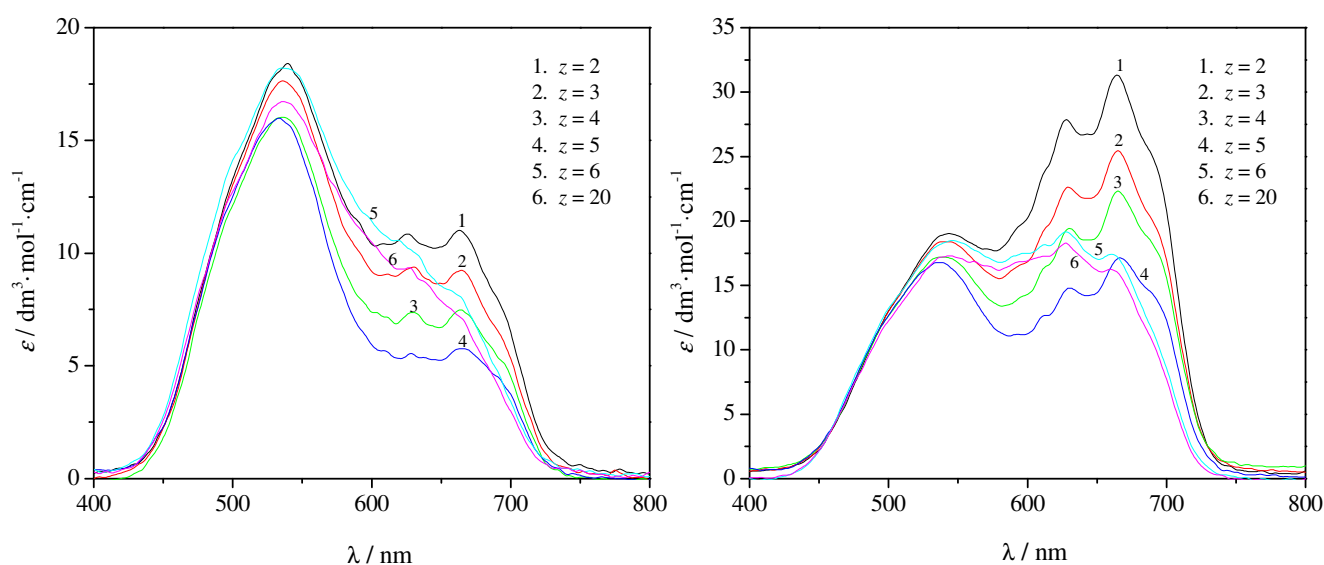


Slika 4.32. Promena apsorpcionih spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije hlorida i kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ na temperaturi od $328,15 \text{ K}$

Položaj ovih apsorpcionih maksimuma je karakterističan za tetraedarsku koordinaciju kompleksa kobalta(II). Oblik višestrukog maksimuma kobalta(II) sličan je dobijenim pri proučavanju hloridnih kompleksa u $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ (Cotton, Wilkinson, 1988.), u DMF (Buffagni, Dunn, 1961.) i u kalcijum-nitratu-terahidratu (Gadžurić i dr., 2004.). U ovim

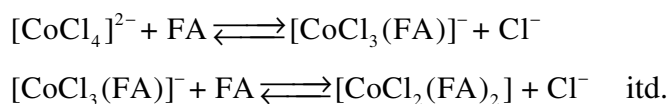
sistemima postojanje pomenutih maksimuma pripisano je tetraedarskom kompleksu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, čija je struktura potvrđena rendgeno-strukturnom analizom (Porai-Koshits, 1956.). Međutim, tetraedarski maksimum ($\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$) sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ sa javlja pri nešto nižoj talasnoj dužini nego u anhidrovanom hloridnom rastopu ($\lambda_{\text{max}} = 695 \text{ nm}$) (Øye, Gruen, 1965.), što ukazuje na eventualnu koordinaciju nitratnog jona ili molekula FA zajedno sa hloridnim jonima ili na deformisanost tetraedraske strukture.

Uticaj rastvarača na apsorpcione spektre kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$. U cilju proučavanja uticaja rastvarača na građenje hloridnih kompleksa kobalta(II) u svim ispitivanim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$, snimljeni su apsorpcioni spektri rastvora sa istim molskim odnosima hloridnih i kobalt(II) jona ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+})$), koji su iznosili 60 i 90.



Slika 4.33. Apsorpcioni spektri kompleksa kobalta(II) u različitim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$, na temperaturi od 328,15 K, $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 60$ (levo), $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 90$ (desno)

Dobijeni spektri su prikazani na Slici 4.33. Očigledno je da prosečni molarni apsorpcioni koeficijent (ϵ_{max}) opada sa povećanjem molskog udela FA u sistemu, ali je položaj apsorpcionih maksimuma nezavisan od sastava rastvarača. Ovo je u skladu sa ponašanjem tetraedarskih kompleksa, čiji oblik spektra ne zavisi od prisutnog rastvarača. Ovaj trend je uočljiv pri $z = 2 - 5$, ali sa povećanjem sadržaja FA ($z = 6$ i 20) dolazi do jače solvatacije i interakcije molekulskog rastvarača sa kobaltom(II), po reakciji:

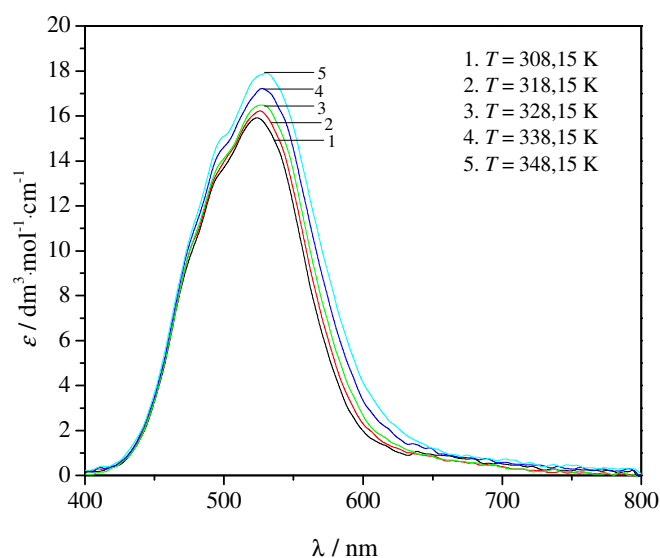


Ovim dolazi do postepene promene u oktaedarsku ili deformisanu dodekaedarsku geometriju. Proces dodatno favorizuje i prisustvo nitratnih jona u sistemu, gradeći pri tome mešane komplekse tipa $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{FA})_p]^{2-m-n}$. Pretpostavljamo da u sistemima u kojima ima malo molekulskog rastvarača, koncentracija nitrata je velika i dolazi do formiranja

karakterističnog oktaedarskog kompleksa, gde se nitrat u većoj meri koordinuje sa kobalt(II) jonom, dok u sistemu gde ima više molekulskog rastvarača (FA) dolazi do veće solvatacije i formiranja drugih oktaedarskih čestica.

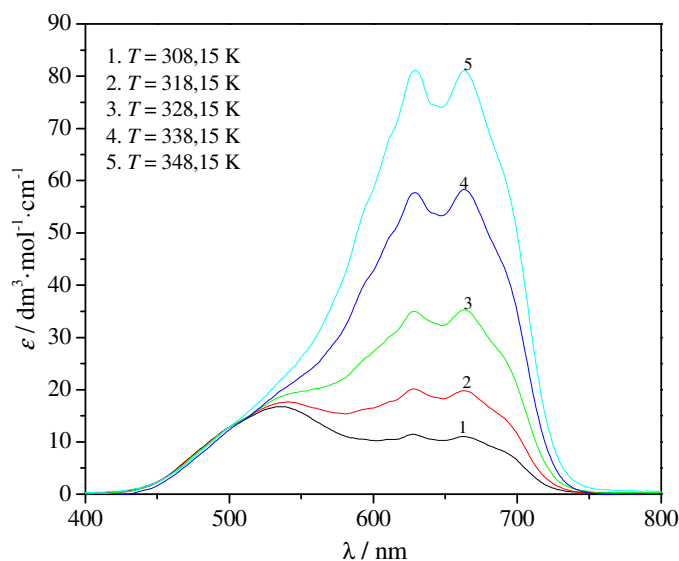
Sa Slike 4.33. se vidi da je u oba slučaja uočljiv identičan trend, jedino je intenzitet apsorpcionih traka veći u sistemima sa većim molskim odnosom jona, što je i očekivano, s obzirom da on zavisi od koncentracije dodatog hloridnog jona.

Uticaj temperature na apsorpcione spektre kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$. Apсорpcioni spektri inicijalnog rastvora kobalta(II) snimani su na temperaturama od 308,15 do 348,15 K. Spektri dobijeni u različitim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ se praktično nisu razlikovali. Stoga, kao primer apsorpcionih spektara kobalta(II) predstavljeni su spektri inicijalnog rastvora u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ na različitim temperaturama (Slika 4.34.). Kao što se vidi sa Slike 4.34., prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti rastu sa povećanjem temperature ($\epsilon = 15,9 - 17,9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), što se i očekuje za oktaedarsku koordinaciju kobalta(II).



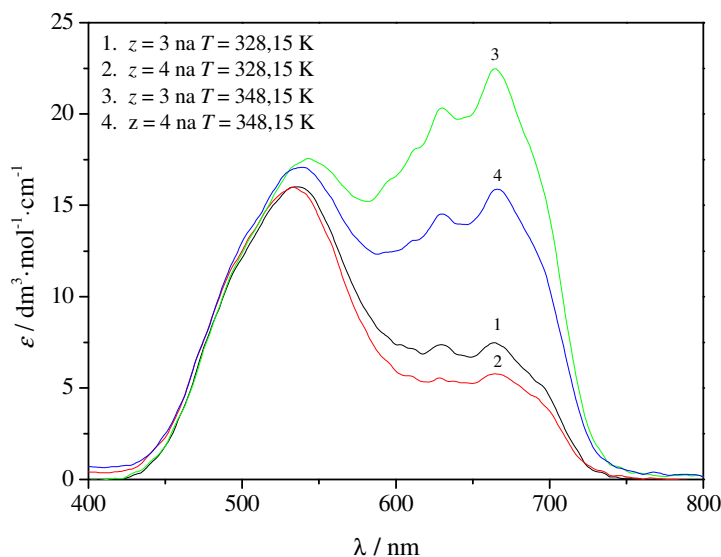
Slika 4.34. Apsorpcioni spektri rastvora kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ na različitim temperaturama; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,01526 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Promena spektara rastvora koji sadrže hloridne jone sa promenom temperature prikazana je na Slici 4.35. u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$. Kao što se sa slike 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 tetraedarskih kompleksa (Braunstein i dr., 1962.).



Slika 4.35. Promena apsorpcionih spektara kompleksa kobalta(II) sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$. $m(\text{Co}^{2+}) = 0,01435 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$; $m(\text{Cl}^-) = 1,11908 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

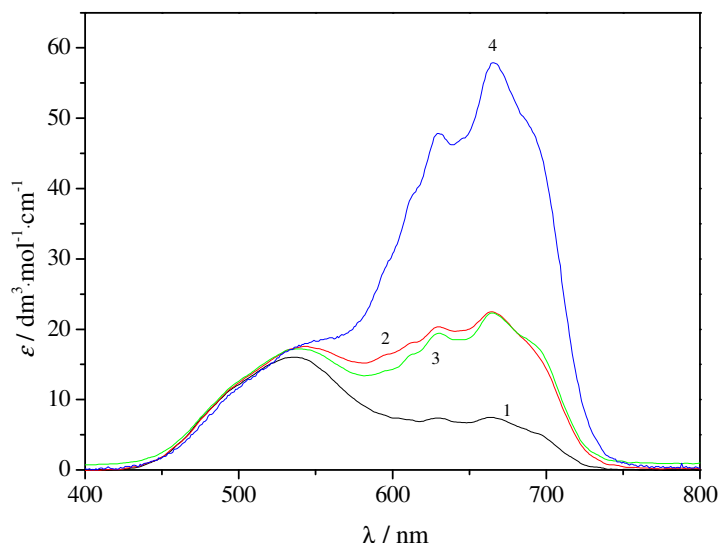
Povećanje temperature utiče na promenu intenziteta apsorpcije u svim ispitivanim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$. Na Slici 4.36. prikazani su apsorpcioni spektri kobalta(II) u smešama $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{FA}$, pri istom molaskom odnosu hloridnih jona i kobalta(II) ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 60$) na dve različite temperature. Povećanjem temperature dolazi do značajnog porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata.



Slika 4.36. Apсорpcioni spektri kompleksa kobalta(II) u različitim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ na temperaturama 328,15 i 348,15 K; $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 60$

Povećanje prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa povećanjem temperature izraženije je pri većim koncentracijama hloridnih jona u sistemu (Slika 4.37.). Ovakvo ponašanje spektara može se objasniti promenom odnosa koncentracije pojedinih kompleksa u

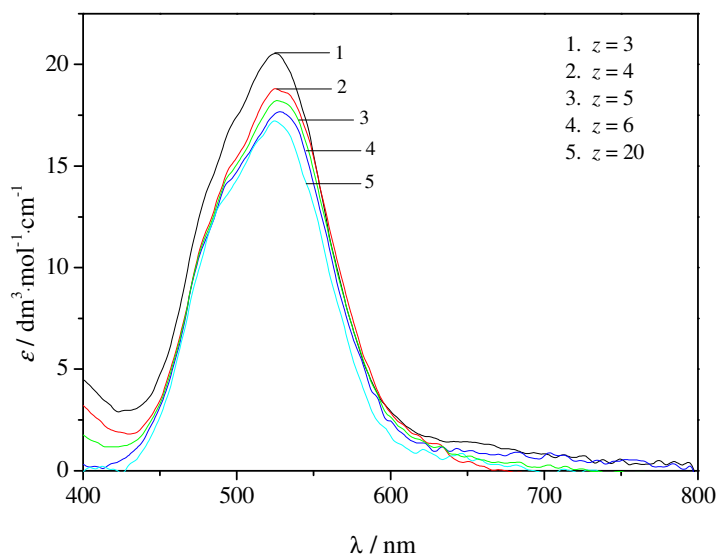
rastvoru. Porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom može da bude posledica i veće stabilnosti kompleksa na višoj temperaturi.



Slika 4.37. Promena spektra sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ na temperaturama 328,15 K (1,2) i 328,15 K (3,4); (1, 3) $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 60$; (2, 4) $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 90$

IV.3.2. APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT + N-METILFORMAMID

Spektri inicijalnog rastvora kobalt(II)-perhlorata u rastvorima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ ($z = 3, 4, 5, 6$ i 20) prikazani su na Slici 4.38. Apсорpcioni maksimumi kobalta(II) u ispitivanim sistemima se javljaju između 523 i 526 nm. I ove vrednosti su veoma slične vrednostima dobijenim u sistemu $\text{NMF} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 524$ nm) (Fujii i dr. 2005.) kao i u čistom NMF ($\lambda_{\text{max}} = 523$ nm) predstavljenom na Slici S4.3. u Prilogu ovog rada.



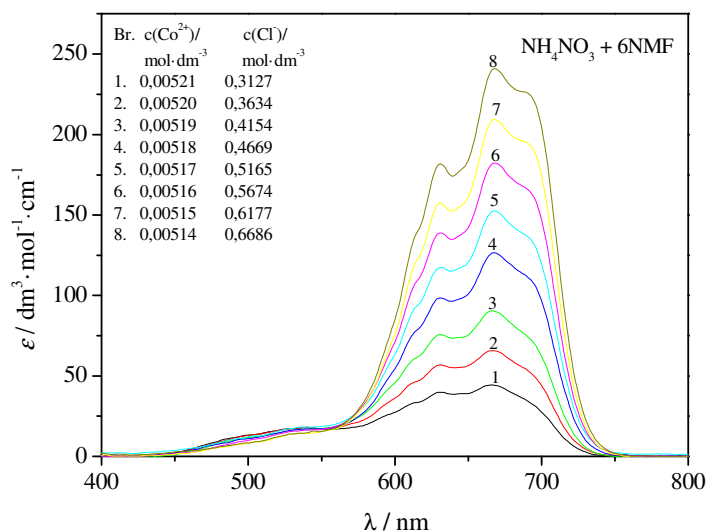
Slika 4.38. Apсорpcioni spektri kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ na temperaturi od 328,15 K; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,008026 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

Položaj apsorpcionog maksimuma i vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata se kreću u intervalu od 17,4 do 20,73 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ i ukazuju na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II) (Duffy, Ingram, 1968.; Kerridge i dr., 1986.; Dickinson, Johnson, 1970.), a najverovatnije potiču od kobalt(II) nitratnih kompleksa koji mogu imati koordinovane i molekule NMF.

Sa Slike 4.38. je uočljivo i da vrednosti ε_{max} opadaju sa povećanjem udela NMF, što takođe potvrđuje pretpostavku o koordinaciji molekula NMF sa kobalt(II) jonima.

Dodatak amonijum-hlorida u rastvor dovodi do pomeranja apsorpcionih traka ka nižim energijama i nagli porast molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom koncentracije hloridnih jona. Oblik apsorpcionih spektara prikazanih na Slici 4.39. u potpunosti odgovaraju onima dobijenim u sistemu NMF + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ (Fujii i dr., 2005.). Promena geometrije kompleksa, kao i u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$, odvija se sukcesivnom zamenom koordinovanih liganada hloridom i pri tome nastaju mešani kompleksi tipa $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{NMF})_p]^{2-m-n}$.

Položaj vešestrukih apsorpcionih maksimuma (dva maksimuma na 629 i 667 nm i rame na 690 nm) kao i vrednosti molarnog apsorpcionog koeficijenta ukazuju na tetraedarsku koordinaciju kobalata(II).

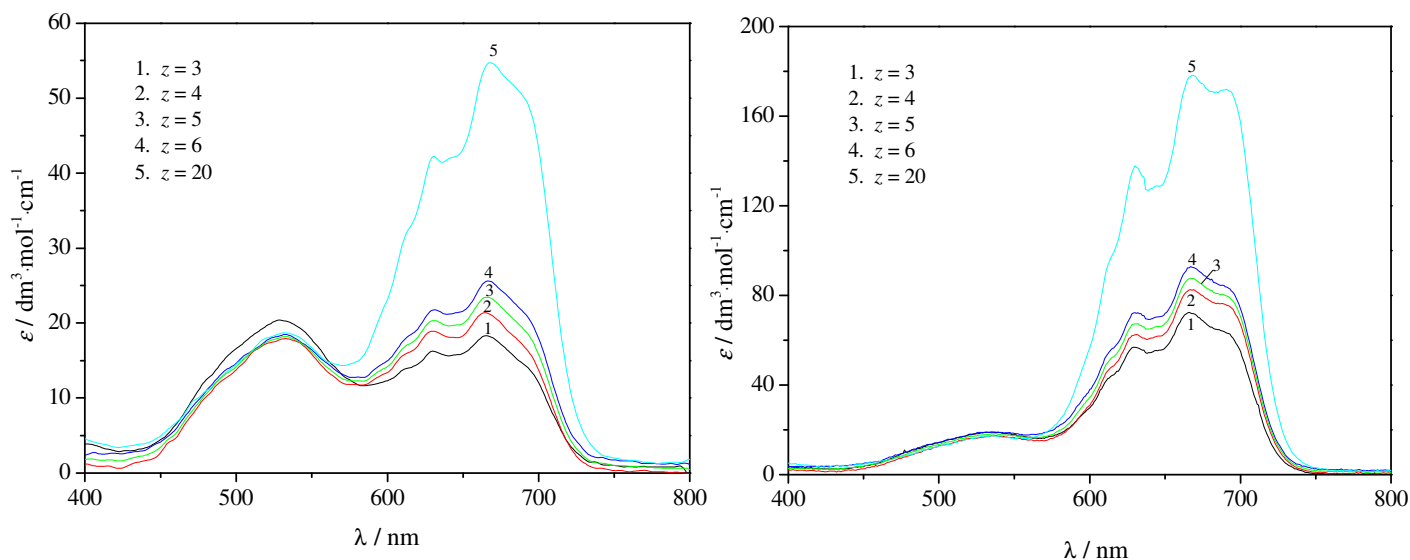


Slika 4.39. Promena apsorpcionih spektara kobalta(II) sa promenom koncentracije hlorida i kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ na temperaturi od 328,15 K

Uticaj rastvarača na apsorpcione spektre kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$. U svrhu proučavanja uticaja sastava rastvarača na apsorpcione spektre kobalta(II), pripremljena je serija rastvora sa istim molskim odnosima hloridnih jona i kobalta(II) ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+})$), koji su iznosili 40 i 70, a variran je molski odnos NMF i amonijum-nitrata (z) u rastvoru. Snimljeni spektri su prikazani na Slici 4.40.

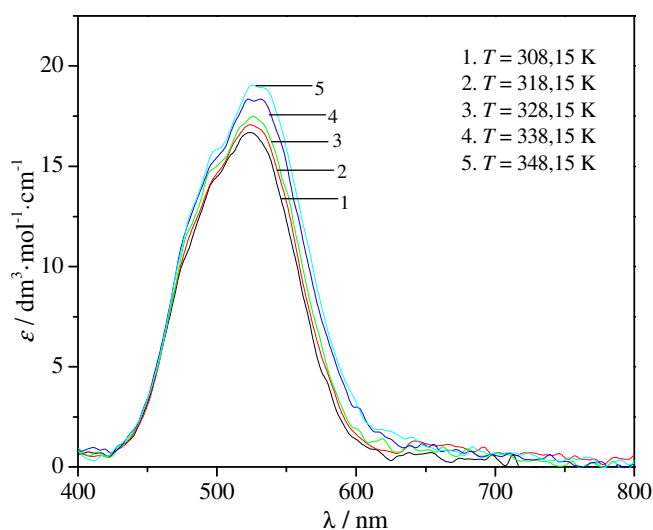
Za razliku od sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$, prosečni molarni apsorpcioni koeficijenti (ε_{max}) rastu sa povećanjem molskog udela NMF u sistemu. Promena sastava rastvarača nema uticaja na pomeranje položaja apsorpcionih maksimuma spektara hloridnih kompleksa kobalta(II).

Intenzitet apsorpcijskih traka je veći u sistemima sa većim moljskim odnosom jona $\text{Cl}^-/\text{Co}^{2+}$ prisutnih u rastvoru.

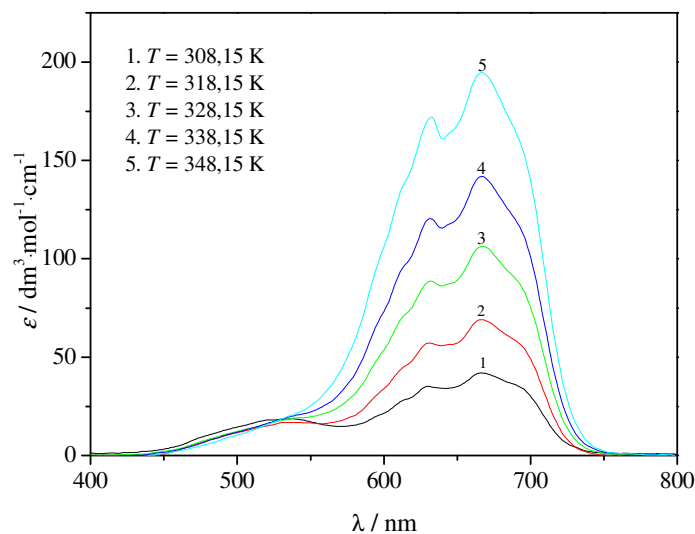


Slika 4.40. Apсорpcioni spektri kompleksa kobalta(II) u $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ na temperaturi 308,15 K; $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 40$ (levo); $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 70$ (desno)

Uticaј temperature na apсорpcione spektre kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$. Apсорpcioni spektri rastvora kobalta(II) snimani su u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K. Kao primer, predstavljeni su apсорpcioni spektri inicijalnog rastvora kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ na navedenim temperaturama (Slika 4.41.). Sa slike se vidi da prosečni molarni apсорpcioni koeficijenti rastu sa povećanjem temperature, što je i očekivano. Uticaј temperature na apсорpcione spektre rastvora nakon dodatka hloridnih jona prikazan je na Slici 4.42. u odabranom rastvoru $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$, gde je uočljiv isti trend porasta prosečnih molarnih apсорpcionih koeficijenta sa porastom temperature.

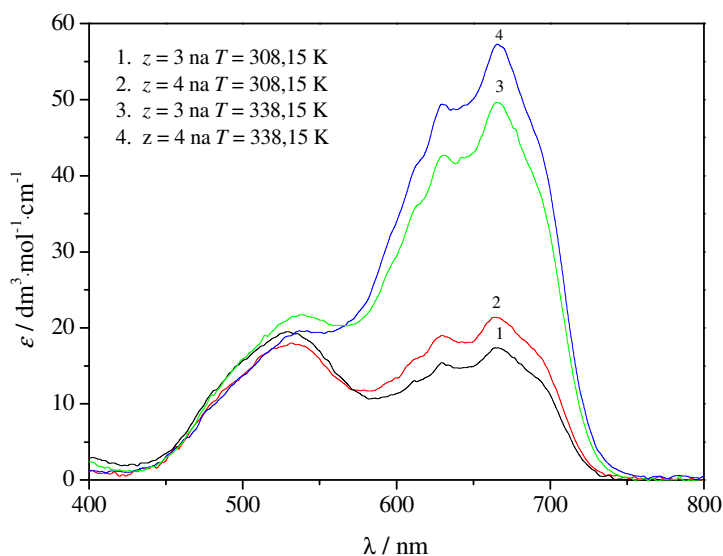


Slika 4.41. Apсорpcioni spektri rastvora kobalta(II) na različitim temperaturama u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,008026 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$



Slika 4.42. Promena apsorpcionih spektara kompleksa kobalta(II) sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,008026 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $m(\text{Cl}^-) = 0,3954 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

Povećanje temperature približno isto utiče na promenu intenziteta apsorpcije u svim ispitivanim sistemima, za razliku od sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ gde su ove promeni bile izraženije u koncentrovanijim rastvorima, što se jasno vidi sa Slike 4.43. gde su predstavljeni spektri različitih sistema sa istim molskim odnosom jona ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+})$) na dve različite temperature, 308,15 i 338,15 K.

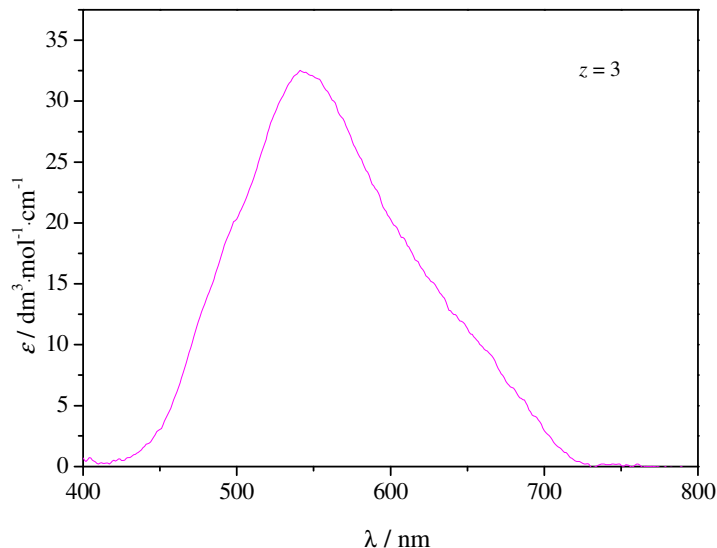


Slika 4.43. ApSORPCIONI spektri hloridnih kompleksa kobalta(II) u različitim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ na temperaturama 308,15 i 338,15 K; $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 40$

IV.3.3. APSORPCIONI SPEKTRI KOMPLEKSNIH ČESTICA KOBALTA(II) U SISTEMU AMONIJUM-NITRAT + N,N-DIMETILFORMAMID

Spektri osnovnog rastvora kobalt(II)-hlorida u odabranom sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ prikazani su na Slici 4.44. Apsorpcioni maksimum kobalta(II) u ispitivanom sistemu se javlja na 545 nm. Dobijena vrednost je ista kao i vrednost koja je dobijena u čistom acetamidu ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) (Savović i dr., 1996.), a veoma slična vrednosti dobijenoj u anhidrovanom rastopu litijum-nitrat + kalijum-nitrat ($\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) (Hemmingsson, Holmberg, 1980.). Vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata ($\epsilon_{\text{max}} = 32,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) kao i položaj apsorpcionih maksimuma spektra inicijalnog rastvora ukazuju na oktaedarsku ili dodekaedarsku koordinaciju kobalta(II) (Duffy, Ingram, 1968.; Kerridge i dr., 1986.; Dickinson, Johnson, 1970.), a pretpostavlja se da potiču od kobalt(II) nitratnih kompleksa.

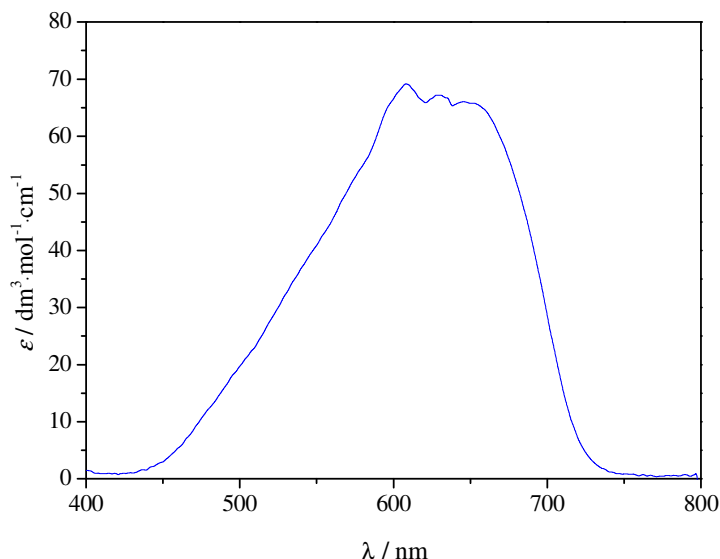
U radu *Ishiguro*-a i saradnika proučavani su apsorpcioni spektri kobalta(II) u sistemu $\text{DMF} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ($\lambda_{\text{max}} = 528 \text{ nm}$) (Ishiguro i dr., 1988.). Pošto su perhloratni joni nekonkurentni prilikom koordinacije sa kobaltom(II), dobijen je spektar oktaedarskog kompleksa kobalta(II) sa molekulima DMF. Vrednost apsorpcionog maksimuma dobijenog kompleksa u pomenutom radu bila je slična vrednosti dobijenoj u čistom DMF ($\lambda_{\text{max}} = 527 \text{ nm}$) (Slika S4.3. u Prilogu u elektronskom obliku). Ovim podacima potvrđena je pretpostavka o oktaedarskim kompleksima kobalta(II) sa nitratnim jonima u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$.



Slika 4.44. Apsorpcioni spektar kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ na temperaturi od 328,15 K; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,0100 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

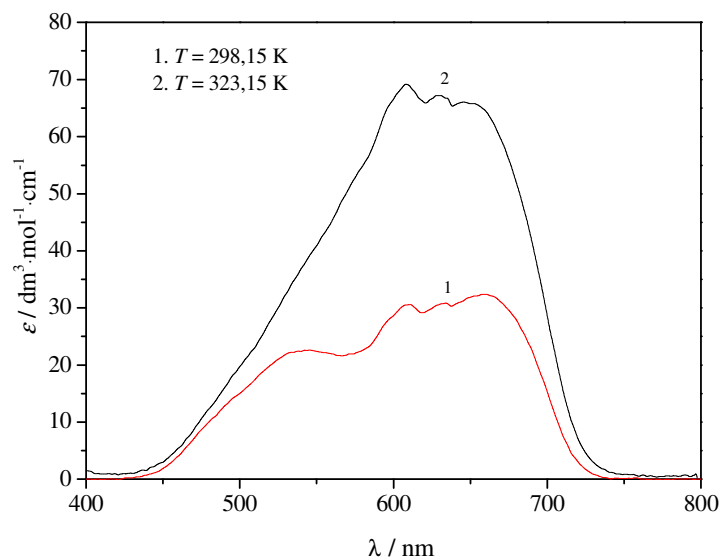
Nakon dodatka hloridnih jona u apsorpcionim spektrima se uočavaju promene položaja apsorpcionog maksimuma, prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta i boje rastvora, što ukazuje i na promenu geometrije kompleksa. Navedene promene su veoma izražene već pri izuzetno malom molskom odnosu hlorida i kobalta(II) ($n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 5$) (Slika 4.45.). Ovo ukazuje na činjenicu da se molekuli DMF teško orjentišu i popunjavaju

koordinacionu sferu kobalta(II), čime je nastanak tetraedarskog $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ favorizovan i olakšan. Dalje povećanje koncentracije hlorida u sistemu je bilo moguće, međutim apsorpcione trake i apsorpcioni maksimumi se nisu menjali, što je u skladu sa osobinama tetraedarskih kompleksa kobalta(II), čiji se spektar ne menja pri većim koncentracijama liganda.



Slika 4.45. Apsorpcioni spektar kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ na temperaturi od 328,15 K; $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 5$

Promena temperature i u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ utiče na povećanje intenziteta prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta kompleksa kobalta(II). (Slika 4.46.).



Slika 4.46. Promena apsorpcionih spektara kompleksa kobalta(II) sa temperaturom u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$; $n(\text{Cl}^-)/n(\text{Co}^{2+}) = 5$

IV.4. KONSTANTE STABILNOSTI HLORO KOMPLEKSA KOBALTA(II)

U cilju izračunavanja ravnotežnih konstanti u ispitivanim rastvorima koriste se različite eksperimentalne tehnike. One se mogu prilagođavati sistemu koji se ispituje u cilju postizanja optimalne osetljivosti i tačnosti. Najčešće eksperimentalne metode za određivanje koncentracije reagujućih komponenata su potenciometrija, spektrofotometrija, kalorimetrija, NMR metoda, polarografija i druge. Kompjuterskom obradom dobijenih eksperimentalnih podataka, pomoću odgovarajućih programskih paketa, mogu se izračunati konstante stabilnosti nastalih kompleksa u ispitivanim sistemima.

Jedna od metoda koja se najčešće koristi za određivanje konstanti stabilnosti kompleksa jeste spektrofotometrija. Ova metoda zasniva se na građenju kompleksa između čestica čije se optičke osobine razlikuju od osobina centralnog jona i liganda. Nagrađeni kompleksi, ligand i centralni jon apsorbuju na različitim talasnim dužinama, a u idealnom slučaju apsorbuje samo kompleks. Važna osobina spektrofotometrijskih metoda je važenje *Lambert-Beer*-ovog zakona (jednačina (4.29.)) u ispitivanoj oblasti koncentracije.

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

U hemijskim procesima veoma je čest slučaj da jedan centralni jon gradi komplekse sa više različitih liganada. Ispitivani rastvarači predstavljaju smeše više potencijalnih liganada koji zajedno sa hloridnim jonima konkurišu za koordinaciono mesto u koordinacionoj sferi kobalta(II). U ispitivanim sistemima sa više potencijalnih liganada reakcije građenja kompleksa se mogu prikazati sledećom jednačinom:



čija je ravnotežna konstanta definisana jednačinom:

$$\beta_{mnp} = \frac{[MA_mB_nC_p]}{[M][A]^m[B]^n[C]^p} \quad (4.31.)$$

U jednačinama (4.30.) i (4.31.) je radi jednostavnosti izostavljeno naelektrisanje jona.

Kako je koncentracija kobalta(II) u uzorcima bila mnogo manja od koncentracije drugih komponenata, i upoređenjem dobijenih spektara sa spektrima hloridnih kompleksa kobalta(II) u sličnim sistemima i koordinacije kobalta(II) sa hloridnim jonima u drugim rastvaračima, zaključili smo da se grade samo monocentrični kompleksi i da je koordinacioni broj kobalta(II) +4 i +6.

U cilju određivanja broja i vrste nagrađenih kompleksnih čestica, kao i za izračunavanja njihovih konstanti stabilnosti, koriste se različiti programski paketi. Odabir programskog paketa vrši se u zavisnosti od eksperimentalne metode koja se koristi u istraživanju.

Većina programa za izračunavanje konstanti stabilnosti na osnovu spektrofotometrijskih podataka zasnovani su na metodi najmanjih kvadrata. Primenuju se za računanje molarnih apsorpcionih koeficijenata ε_{mnp} , za svaku od obrazovanih apsorbujućih kompleksnih vrsta, i njihovih konstanti stabilnosti β_{mnp} . Račun se izvodi iz eksperimentalnih vrednosti apsorpcija na izabranim talasnim dužinama i to za serije rastvora sa poznatom ukupnom koncentracijom jona metala i liganda. Međutim, neki od programa se nisu pokazali uspešnim pri primeni na multi-ligandne sisteme, odnosno kada centralni jon obrazuje mešovite komplekse, što je slučaj kod naših ispitivanih sistema.

IV.4.1. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI POMOĆU PROGRAMA STAR

Program STAR (*STability Constants by Absorbance Readings*) (Beltrán i dr., 1993.) koristi spektrofotometrijske podatke i omogućava izračunavanje: ravnotežnih konstanti stabilnosti monojezgričnih, višezjgričnih i kompleksa sa mešanim ligandima, kao i konstanti protonacije. Velika prednost programa STAR u odnosu na druge 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.

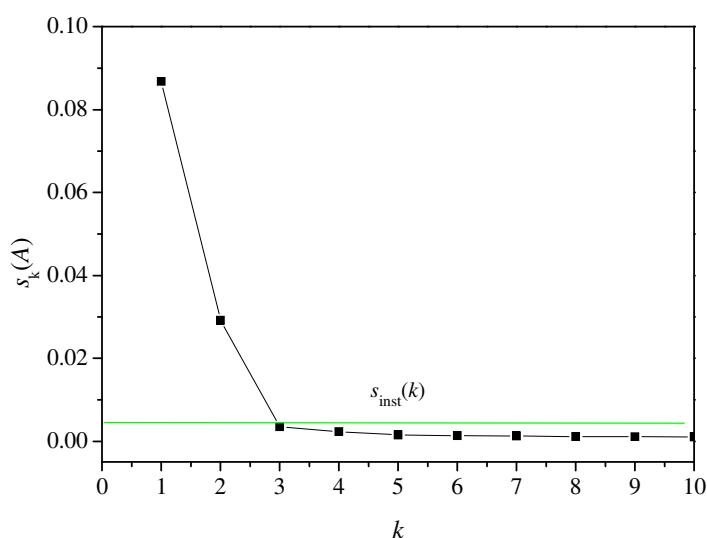
Program koristi nelinearnu regresionu analizu i radi na principu minimizacije sume kvadrata razlika vrednosti apsorpcija dobijenih eksperimentalnim putem i računskim putem na osnovu postavljenog modela, $U = \Sigma(A_{\text{rač}} - A_{\text{eksp}})^2$. U slučaju dobro postavljenog modela, razlike tih 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 grešci instrumenta) kao i zbir kvadrata odstupanja, koji treba da bude što manji. Ostali parametri za procenu pouzdanosti rezultata su:

- ❖ *Standardna devijacija* dobijenih vrednosti konstanti stabilnosti
- ❖ *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).

Ukoliko su pri računanju konstanti ispunjeni ovi kriterijumi pouzdanosti, možemo sa velikom sigurnošću reći da izračunate konstante odgovaraju stvarnim vrednostima.

Postupak izračunavanja konstanti stabilnosti započinje određivanjem 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 apsorbanacija. Minimalni broj apsorbujućih čestica u nekoj smeši jednak je rang matrice apsorbanacija. 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 apsorbanacije dobijena faktor-analizom matrice, k je rang matrice, a $s_{inst}(A)$ pokazuje grešku instrumenta (spektrofotometra). Na Slici 4.47. greška očitavanja apsorbanacije (greška instrumenta) je obeležena zelenom linijom iznosi 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 4.47., ispitivani sistem sadrži najmanje tri apsorbujuće čestice.



Slika 4.47. Određivanje broja apsorbujućih čestica primenom programa STAR/FA za komplekse kobalta(II) u sistemu $NH_4NO_3 + 3NMF$ na 338,15 K

Pošto u našim sistemima postoje nitratni i hloridni joni i organski molekuli kao potencijalni ligandi, potrebno je postaviti najrelevantniji hemijski model, odnosno pretpostaviti najverovatniji sastav apsorbujućih kompleksa $[CoCl_m(NO_3)_nR_p]^{2-m-n}$ (R = FA, NMF i DMF). Nakon velikog broja pokušaja, poređenjem parametara za procenu pouzdanosti rezultata za različite hemijske modele, za ispitivane sisteme zaključeno je da se formiraju kompleksne vrste koje su predstavljene u Tabeli 4.36.

Tabela 4.36. Kompleksne čestice u ispitivanim sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$

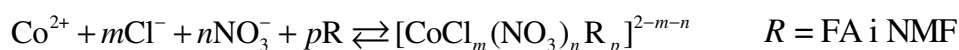
z	Prva kompleksna čestica	Druga kompleksna čestica	Treća kompleksna čestica
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$			
2	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$	$[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
3	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$	$[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
5	$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
6	$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
20	$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$			
3	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
4	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
5	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
6	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$
20	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$

Tabela 4.36. ne sadrži podatke vezane za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$, jer se pri pripremanju ovih rastvora nisu mogle postići optimalne koncentracije svih liganada, stoga nisu identifikovane nastale čestice niti izračunate konstante stabilnosti kompleksa. Iz Tabele 4.36. se vidi da u oba ispitivana sistema nastaju po tri apsorbirajuće čestice. Tetraedarska čestica $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se javlja u svim sistemima, a pored nje javljaju se mešoviti kompleksi oktaedarske geometrije. Mešoviti kompleksi u svom sastavu imaju koordinovane molekule rastvarača, a pored njih i nitratne i/ili hloridne jone.

Računanje konstanti stabilnosti apsorbirajućih čestica programom STAR svodi se na variranje formula pretpostavljenih čestica, početnih vrednosti konstanti stabilnosti i opsega talasnih dužina, u cilju dobijanja najboljih statističkih parametara kao pokazatelja kvaliteta i dobijanja najverovatnijih vrednosti konstanti stabilnosti. Primer izračunavanja konstanti stabilnosti za hloro komplekse kobalta(II) u $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ prikazan je na Slici 4.48.

Na osnovu dobijenih vrednosti konstanti stabilnosti pojedinih apsorbirajućih kompleksa, program računa vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata za svaku zadatu apsorbirajuću česticu u funkciji talasnih dužina (Slika 4.49.).

Reakcija kobalt(II)-jona sa hloridnim i nitratnim jonima kao i molekulima rastvarača može se predstaviti jednačinom:



Ravnotežne konstante građenja ovih kompleksa definisane su jednačinom:

$$\beta_{mnp} = \frac{[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n\text{R}_p]}{[\text{Co}^{2+}][\text{Cl}^-]^m[\text{NO}_3^-]^n[\text{R}]^p} \quad (4.32.)$$

Co-Cl na 338 K	
u sistemu 3N-metilformamid - amonijum-nitrat	
species	spec. log β
1 Co(1)	NA 0.000
2 NO3(1)	NA 0.000
3 Cl(1)	NA 0.000
4 NMF(1)	NA 0.000
5 Co(1)NO3(4)NMF(2)	US 2.389
6 Co(1)Cl(3)NO3(1)NMF(2)	US 4.862
7 Co(1)Cl(4)	US 7.931

Mean of absorbance values = 0.188116000 Chi-squared test = 18.6064000
Sum of squared residuals = 0.0967610 Hamilton R-factor (%) = 1.2345926
Standard d. of residuals = 0.037791842 Skewness = 0.7704621
Mean residual = 0.020001222 Kurtosis = 4.1808853
Residual mean = -0.000523403 Spectral range: 400.0 to 792.0 nm

Last constants refined were :

log(beta)	Standard deviation
5 2.3892	0.0164
6 4.8617	0.0265
7 7.9313	0.0155

Slika 4.48. Ispis na monitoru nakon izračunavanja konstanti stabilnosti, sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ na 338,15 K. (NA - non absorbing species, US - unknown species)

Molar absorbances:							
=====							
Co(1)NO3(4)NMF(2) (calculated)							
0.8	2.3	3.0	3.5	3.8	4.0	4.9	6.3
8.7	11.6	13.7	15.7	17.5	18.4	19.9	21.3
21.9	21.9	20.8	19.1	16.6	14.1	12.0	9.8
8.1	7.0	6.2	5.5	4.9	4.4	4.0	3.6
3.2	2.6	2.2	2.0	1.6	1.4	1.0	0.7
0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1
0.0	0.0						
Co(1)Cl(3)NO3(1)NMF(2) (calculated)							
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.0	0.2	4.3	8.2	13.3	19.9	24.6	28.9
35.9	47.8	59.2	75.2	93.1	115.7	137.6	164.6
195.5	210.2	209.9	196.7	199.1	207.7	226.7	227.5
221.7	219.0	203.1	167.4	115.1	59.6	17.2	3.3
2.9	2.3	1.9	1.5	1.0	1.2	0.7	0.0
0.0	0.0						
Co(1)Cl(4) (calculated)							
1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2.6	2.6	3.5	7.5	5.9	9.0	8.9	7.8
15.2	11.4	12.3	11.8	9.0	11.3	12.2	11.9
21.8	61.8	132.6	197.4	253.3	276.6	239.0	255.1
308.3	370.5	377.9	379.7	404.7	422.5	370.5	255.9
138.0	66.1	29.0	10.5	2.7	0.3	0.0	0.0
0.0	0.0						
... itd.							

Slika 4.49. Primer izračunatih vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata pojedinih kompleksa za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ na 338,15 K

Ukupna koncentracija jona kobalta(II) je:

$$c(\text{Co}^{2+}) = [\text{Co}^{2+}] \sum_{m,n,p=0}^N \beta_{mnp} [\text{Cl}^-]^m [\text{NO}_3^-]^n [\text{R}]^p \quad \text{gde je: } m+n+p = N \quad (4.33.)$$

a ukupna koncentracija liganda,

$$c_L = [\text{L}] + [\text{Co}^{2+}] \sum_{x=0}^N x \beta_{mnp} [\text{L}]^x \quad (4.34.)$$

gde je L = NO_3^- , FA, NMF ili Cl^- , 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:

$$\varepsilon = \left(\sum_{mnp=0}^N \varepsilon_{mnp} \beta_{mnp} [\text{Cl}^-]^m [\text{NO}_3^-]^n [\text{R}]^p \right) \left(\sum_{mnp=0}^N \beta_{mnp} [\text{Cl}^-]^m [\text{NO}_3^-]^n [\text{R}]^p \right)^{-1} \quad (4.35.)$$

U Tabelama 4.37. i 4.38. predstavljeni su rezultati izračunavanja konstanti stabilnosti kompleksa kobalta(II) za sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ pomoću programa STAR.

Rezultati prikazani u Tabeli 4.37. pokazuju da se vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ povećavaju sa povećanjem sadržaja FA u sistemu. Sličan trend pokazuju hloro kompleksi kadmijuma(II) i cinka(II) u formamidu (Burger, 1983.).

U sistemima sa malo formamida, koncentracija nitrata je velika i dolazi do formiranja karakterističnih oktaedarskih kompleksa, gde se nitratni jon u većoj meri koordinuje sa kobaltom(II). U sistemu gde ima više molekulskog rastvarača dolazi do bolje koordinacije i formiranja druge vrste oktaedarskih čestica u kojima se u većoj meri koordinuje molekul FA. Pored oktaedarskih čestica u svim sistemima dolazi do formiranja tetraedarske čestice kobalta(II).

Hloro kompleksi $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ su za nijansu stabilniji u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ nego u vodi (Dawson, Chaudet, 1951.). Veća stabilnost u FA se može objasniti solvatacijom hlorida, kao što pokazuju istraživanja Ahrland-a i saradnika (Ahrland, Björk, 1976.). U vodenom rastvoru hloridni joni su jako solvatisani, što umanjuje njihovu sposobnost koordinacije za metalni jon. S druge strane, sposobnost FA da izgrađuje vodonične veze, samim tim i da solvatiše anjone je u manjoj meri izražena u odnosu na vodu, što je razlog veće stabilnosti kompleksa u FA nego u vodi.

Za sada ne postoje literaturni podaci za konstante stabilnosti kompleksa kobalata(II) u smešama neorganske soli i FA niti u čistom FA. Naši rezultati za konstante stabilnosti kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ mogu se uporediti sa onima dobijenim u rastopu kalcijum-nitrata-tetrahidrata (Sundheim, Kukk, 1961.), u smeši kalcijum-nitrata-tetrahidrata + amonijum-

nitrata + vode (Vraneš i dr., 2007.), kalcijum-nitrata-tetrahidrata + acetamida (Savović i dr., 2004.) i amonijum-nitrata + acetamida (Zsigrai i dr., 2005.). Konstante stabilnosti dobijene u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ su veoma slične vrednostima dobijenim u vodenim rastopima i rastopima koji sadrže acetamid.

Tabela 4.37. Konstante stabilnosti kompleksa $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{FA})_p]^{2-m-n}$ na različitim temperaturama izračunate pomoću programa STAR

$T / (\text{K})$	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15
$z = 2$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$	$1,74 \pm 0,04$	$1,97 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,06$	$2,14 \pm 0,21$	$2,45 \pm 0,09$
$[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]$	$3,25 \pm 0,06$	$3,53 \pm 0,01$	$3,62 \pm 0,08$	$3,78 \pm 0,17$	$3,80 \pm 0,12$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$4,71 \pm 0,04$	$4,76 \pm 0,01$	$4,91 \pm 0,07$	$4,92 \pm 0,21$	$4,99 \pm 0,13$
$z = 3$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$	$2,12 \pm 0,06$	$2,27 \pm 0,05$	$2,41 \pm 0,07$	$2,46 \pm 0,04$	$2,62 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]$	$3,37 \pm 0,08$	$3,79 \pm 0,04$	$3,86 \pm 0,07$	$3,94 \pm 0,04$	$4,03 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$4,37 \pm 0,14$	$4,91 \pm 0,05$	$4,99 \pm 0,08$	$5,58 \pm 0,04$	$5,94 \pm 0,02$
$z = 4$					
$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$2,19 \pm 0,08$	$2,52 \pm 0,08$	$2,73 \pm 0,01$	$2,78 \pm 0,01$	$2,92 \pm 0,03$
$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$2,68 \pm 0,08$	$3,35 \pm 0,04$	$3,63 \pm 0,02$	$3,68 \pm 0,03$	$3,87 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$6,07 \pm 0,07$	$6,21 \pm 0,07$	$6,40 \pm 0,07$	$7,10 \pm 0,02$	$7,46 \pm 0,03$
$z = 5$					
$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$2,29 \pm 0,06$	$2,67 \pm 0,02$	$2,89 \pm 0,01$	$3,13 \pm 0,01$	$3,33 \pm 0,02$
$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$2,98 \pm 0,09$	$3,46 \pm 0,03$	$3,64 \pm 0,03$	$4,05 \pm 0,03$	$4,30 \pm 0,04$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$6,92 \pm 0,06$	$6,86 \pm 0,03$	$7,33 \pm 0,01$	$7,76 \pm 0,01$	$8,14 \pm 0,02$
$z = 6$					
$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$2,95 \pm 0,02$	$3,16 \pm 0,05$	$3,45 \pm 0,01$	$3,51 \pm 0,03$	$3,58 \pm 0,01$
$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$4,07 \pm 0,02$	$4,25 \pm 0,04$	$4,50 \pm 0,05$	$4,71 \pm 0,03$	$4,88 \pm 0,02$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$6,97 \pm 0,05$	$7,52 \pm 0,04$	$7,91 \pm 0,02$	$8,07 \pm 0,03$	$8,32 \pm 0,02$
$z = 20$					
$[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$	$3,52 \pm 0,04$	$3,93 \pm 0,04$	$4,33 \pm 0,02$	$4,72 \pm 0,04$	$5,08 \pm 0,01$
$[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$	$4,16 \pm 0,05$	$4,32 \pm 0,05$	$4,69 \pm 0,05$	$4,79 \pm 0,12$	$5,60 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$7,53 \pm 0,05$	$8,25 \pm 0,04$	$8,64 \pm 0,02$	$9,24 \pm 0,04$	$9,76 \pm 0,01$

Iz Tabele 4.37. takođe uočavamo da sa povećanjem temperature dolazi do povećanja konstanti stabilnosti kompleksa. Porast stabilnosti kompleksa može da bude jedno od objašnjenja porasta prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa temperaturom (Slika 4.35.).

U Tabeli 4.38. prikazane su konstante stabilnosti kompleksa kobalta(II) za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$. Vrednosti konstanti stabilnosti imaju drugačiji trend u odnosu na sistem sa FA. Konstante stabilnosti ovih sistema pravilno opadaju sa povećanjem udela molekulskog rastvarača (do $z = 6$). U sistemima gde je $z = 6$ i $z = 20$, vrednosti konstanti stabilnosti pokazuju trend porasta. Ovo se može objasniti malom koncentracijom nitratnih jona u sistemu koji konkurišu hloridnim jonima pri koordinaciji za jone kobalta(II), pa je samim tim koordinacija hloridnog jona olakšana.

Dobijene vrednosti za konstante stabilnosti tetraedarskog kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ su veće u odnosu na sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$. Rezultati su očekivani,

s obzirom na činjenicu da je veća efektivna koncentracija prisutnih jona u sistemima koji sadrže NMF u poređenju sa sistemima sa FA. Ovu konstataciju pored rezultata dobijenih izračunavanjem konstanti disocijacije (Poglavlje IV.1.2.) potvrđuje i manji broj vezanih NO_3^- jona u kompleksnim česticama kobalta(II) u rastvoru koji sadrži formamid. Konstante stabilnosti $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ su veoma slične vrednostima dobijenim u čistom NMF (Fujii i dr., 2005.) što potvrđuje ispravnost naših rezultata.

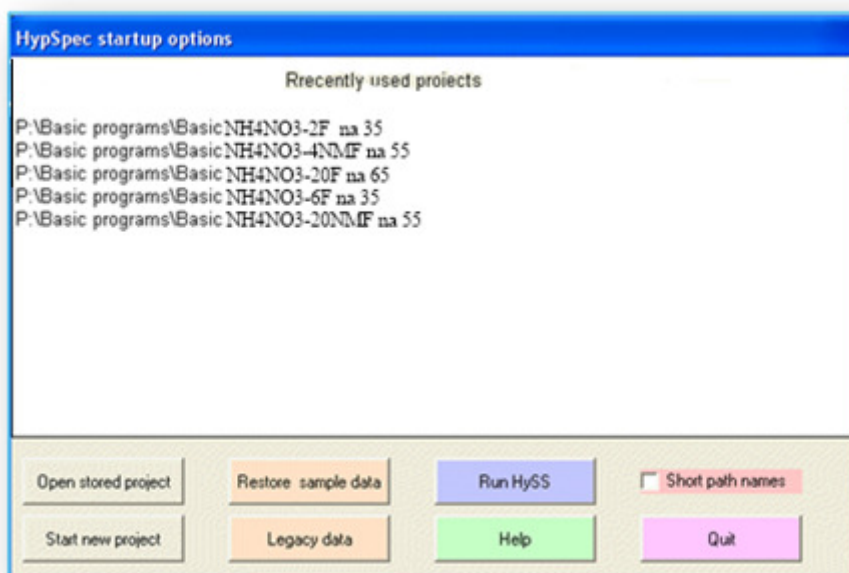
Tabela 4.38. Konstante stabilnosti kompleksa $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{NMF})_p]^{2-m-n}$ na različitim temperaturama, izračunate pomoću programa STAR

$T / (\text{K})$	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15
$z = 3$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$1,20 \pm 0,10$	$1,68 \pm 0,07$	$2,23 \pm 0,08$	$2,41 \pm 0,08$	$2,58 \pm 0,10$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$3,52 \pm 0,04$	$4,03 \pm 0,09$	$4,58 \pm 0,07$	$4,84 \pm 0,05$	$5,44 \pm 0,02$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$6,51 \pm 0,08$	$6,00 \pm 0,06$	$7,63 \pm 0,02$	$7,92 \pm 0,01$	$8,38 \pm 0,08$
$z = 4$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$1,06 \pm 0,08$	$2,20 \pm 0,06$	$1,48 \pm 0,03$	$1,80 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,04$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$3,10 \pm 0,07$	$3,58 \pm 0,06$	$3,57 \pm 0,10$	$4,28 \pm 0,05$	$4,64 \pm 0,02$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$5,60 \pm 0,19$	$5,78 \pm 0,07$	$6,68 \pm 0,07$	$6,83 \pm 0,07$	$7,47 \pm 0,02$
$z = 5$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$0,17 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,08$	$1,11 \pm 0,01$	$1,78 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$0,92 \pm 0,78$	$2,39 \pm 0,01$	$2,44 \pm 0,07$	$2,63 \pm 0,13$	$3,47 \pm 0,16$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$5,17 \pm 0,06$	$4,81 \pm 0,01$	$5,55 \pm 0,03$	$6,37 \pm 0,01$	$7,28 \pm 0,05$
$z = 6$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$0,31 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,01$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$1,43 \pm 0,10$	$2,16 \pm 0,06$	$2,60 \pm 0,09$	$3,03 \pm 0,07$	$3,34 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$4,61 \pm 0,02$	$4,90 \pm 0,05$	$5,47 \pm 0,03$	$5,85 \pm 0,04$	$6,50 \pm 0,01$
$z = 20$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$0,85 \pm 0,02$	$1,14 \pm 0,03$	$1,57 \pm 0,03$	$1,88 \pm 0,04$	$3,02 \pm 0,03$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$1,86 \pm 0,10$	$2,86 \pm 0,05$	$3,30 \pm 0,05$	$3,98 \pm 0,04$	$5,24 \pm 0,04$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$5,73 \pm 0,03$	$6,23 \pm 0,03$	$6,90 \pm 0,04$	$7,70 \pm 0,03$	$9,04 \pm 0,04$

IV.4.2. IZRAČUNAVANJE KONSTANTI STABILNOSTI POMOĆU RAČUNARSKOG PROGRAMA HypSpec

HypSpec je program novije generacije koji se koristi za izračunavanje konstanti stabilnosti različitih vrsta kompleksa koristeći spektrofotometrijske podatke. Ovaj program se koristiti za obradu podataka svih vrsta spektrofotometrijskih metoda (UV, VIS i IR). Gans i saradnici u svojim radovima navode brojne prednosti programa HypSpec u odnosu na ranije korišćene programe za izračunavanje konstanti stabilnosti (Gans i dr., 1996.; Gans i dr., 1999.).

Na Slici 4.50. je prikazana početna stranica programa HypSpec. Na ovoj stranici prikazani su poslednji uneti modeli, koji omogućavaju da se bez dodatnog pretraživanja dođe do podataka koji su poslednji korišćeni. Pored toga ovde se nalaze osnovne funkcije za pokretanje novog modela i aktivaciju već snimljenih modela.

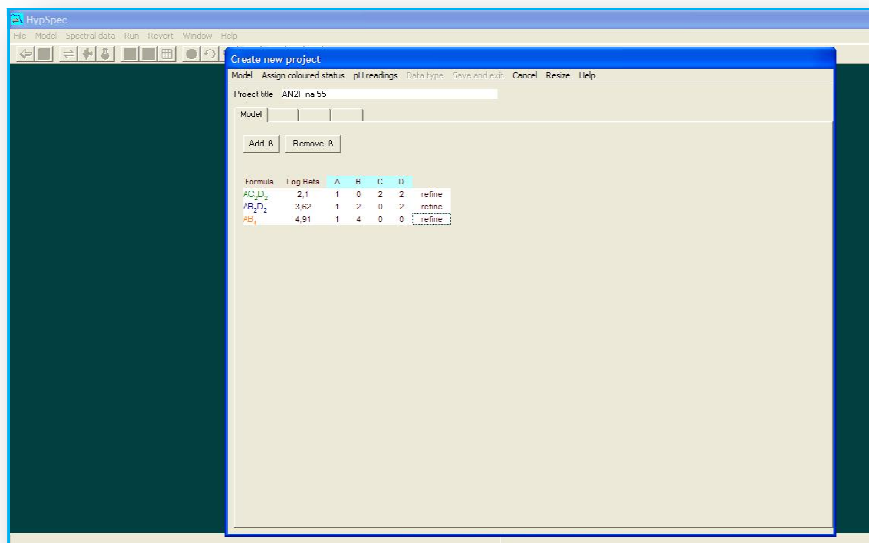


Slika 4.50. Izgled početne strane programa HypSpec

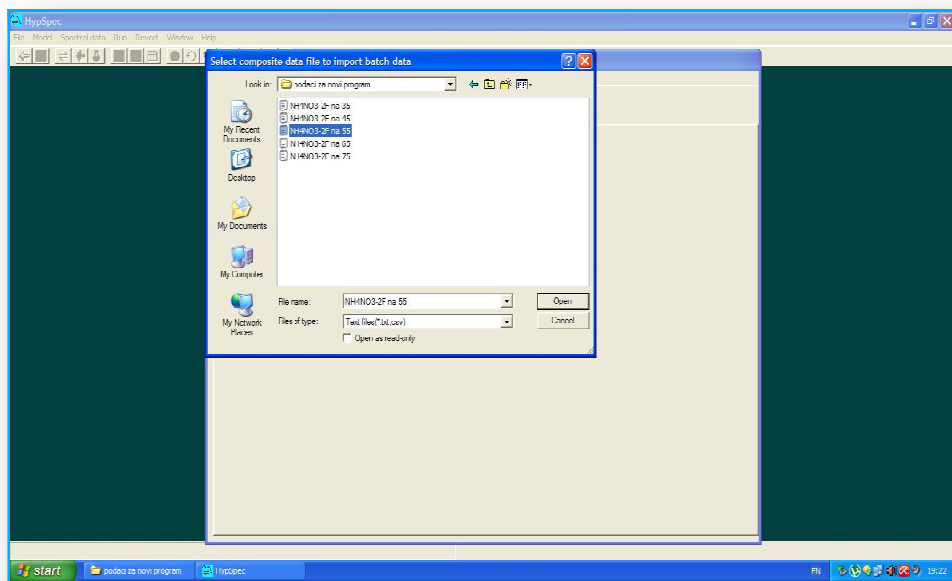
Prilikom formiranja novog modela za izračunavanje konstanti stabilnosti pomoću HypSpec programa potrebno je uneti pretpostavljene konstante stabilnosti i čestice za ispitivani sistem (Slika 4.51.). Kao polazne vrednosti za čestice i konstante stabilnosti su nam poslužile vrednosti dobijene programom STAR i STAR/FA. Ukoliko nemamo ove podatke, za formiranje novog modela morali bi koristiti podatke iz literature ili sami pretpostaviti nove vrste čestica i približne vrednosti konstanti stabilnosti.

Nakon memorisanja imena ovog modela potrebno je uneti odgovarajuće eksperimentalne podatke koje smo ranije pripremili. Eksperimentalni podaci podrazumevaju podatke snimljenih spektra u zadatom opsegu talasnih dužina. Unošenje podataka u program HypSpec je daleko jednostavnije u poređenju sa ranije korišćenim programima, jer je on prilagođen Windows operativnom sistemu i podržava određene Windows aplikacije (Excel,

Notepad i druge.). Ranijom pripremom podataka u npr. Notepad aplikaciji možemo na vrlo jednostavan način podatke uneti u program HypSpec (Slika 4.52.).



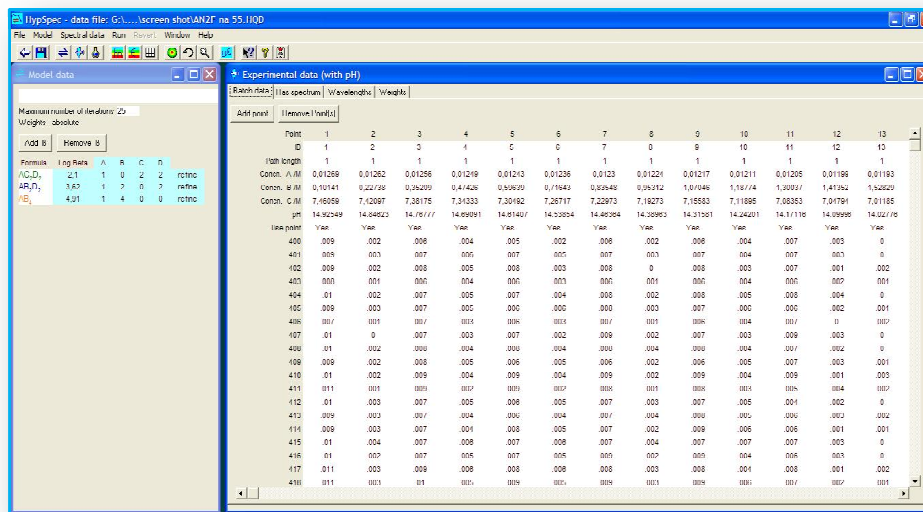
Slika 4.51. Prikaz na ekranu računara nakon unošenja pretpostavljenih čestica i konstanti stabilnosti, sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$ na 328,15 K



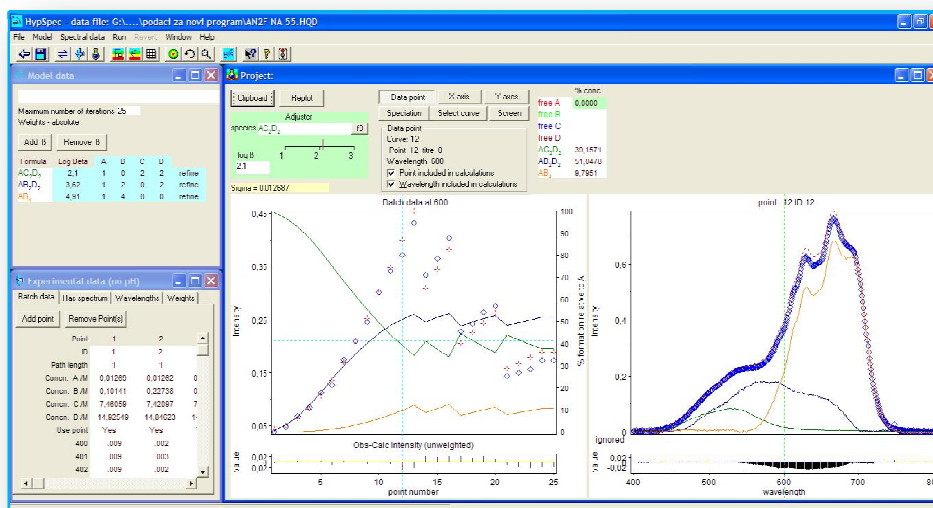
Slika 4.52. Prikaz na ekranu računara prilikom unošenja eksperimentalnih podataka

Na Slici 4.53. prikazan je izgled programa nakon unošenja pretpostavljenih čestica, konstanti stabilnosti i eksperimentalnih podataka.

Nakon unošenja eksperimentalnih podataka program pruža mogućnost da se na osnovu njih nacrtaju apsorpcioni spektri. Na osnovu ovih spektara možemo proveriti njihov oblik i redosled. Zahvaljujući ovom prikazu lako možemo da odbacimo sumnjive podatke. Zatim se programu zadaje analiziranje unetih podataka na odgovarajućoj ikonici (Slika 4.54.).

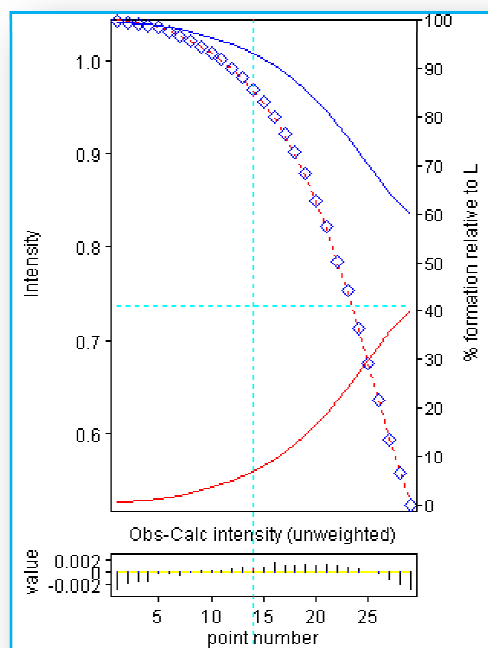


Slika 4.53. Prikaz na ekranu računara nakon unošenja eksperimentalnih podataka, sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$ na 328,15K



Slika 4.54. Prikaz na displeju računara nakon analize unetih podataka, sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$ na 328,15 K

Nakon završene analize unetih podataka dobijamo grafičko poređenje eksperimentalnih vrednosti sa pretpostavljenim unetim vrednostima za vrste čestica i konstante stabilnosti. Program zatim crta izračunate spektre koje smo kod programa STAR morali naknadno crtati u drugom programu (Origin 6.1). Pored izračunatih spektara u HypSpec programu dobijamo i zbirni spektar koji bi trebalo da ima što veća slaganja sa zbirnim spektrom eksperimentalnih podataka. Merilo razlike ovih vrednosti predstavlja standardnu devijaciju. Sa Slike 4.55. možemo videti slaganja zbirnih spektara (računatih i eksperimentalno dobijenih) koji su prikazani plavim kvadratićima i crvenim isprekidanim linijama.



Slika 4.55. Prikaz slaganja eksperimentalnih i izračunatih vrednosti

Na osnovu standardnih devijacija i dobrih statističkih parametara koje program nudi možemo pronaći najadekvatniju kombinaciju pretpostavljenih kompleksnih čestica i konstanti stabilnosti. Nakon toga programu HypSpec zadajemo opciju gde on računa konstante stabilnosti. Izračunate konstante stabilnosti za ispitivane sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{zFA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{zNMF}$, programom HypSpec, predstavljene su u Tabelama 4.39. i 4.40.

Iz Tabela 4.39. i 4.40. vidimo da vrednosti konstanti stabilnosti imaju isti trend kao što je to bio slučaj kod konstanti stabilnosti koje su računate programom STAR. Poređenjem rezultata za izračunate konstante stabilnosti pomoću računarskog programa STAR i HypSpec predstavljenih u Tabelama 4.37., 4.38., 4.39. i 4.40., uočavamo izuzetno mala odstupanja. Do minimalnih odstupanja vrednosti konstanti stabilnosti koje su računate pomoću dva različita programa dolazi zbog toga što se u HypSpec programu izračunavanje vrši pomoću apsorbancija svih snimljenih talasnih dužina, dok se kod programa STAR koristi svaka osma talasna dužina. Osim toga, program HypSpec daje mogućnost jednostavnije obrade podataka kao i lakše detekcije sumnjivih rezultata i odbacivanje istih, što nije slučaj sa programom STAR.

Bez obzira na ove različitosti oba programa su dala vrlo slične rezultate konstanti stabilnosti kompleksa u svim ispitivanim sistemima što nam potvrđuje tačnost naših pretpostavljenih vrsta čestica kao i vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa. Dodatna potvrda tačnosti ovih rezultata su izuzetno male vrednosti standardnih devijacija dobijenih pomoću oba računarska programa, koja je, skoro u svim sistemima, manja kada je u pitanju program HypSpec.

Tabela 4.39. Konstante stabilnosti kompleksa $[CoCl_m(NO_3)_nFA_p]^{2-m-n}$ u sistemu $NH_4NO_3 + zFA$ na različitim temperaturama izračunate pomoću računarskog programa HypSpec

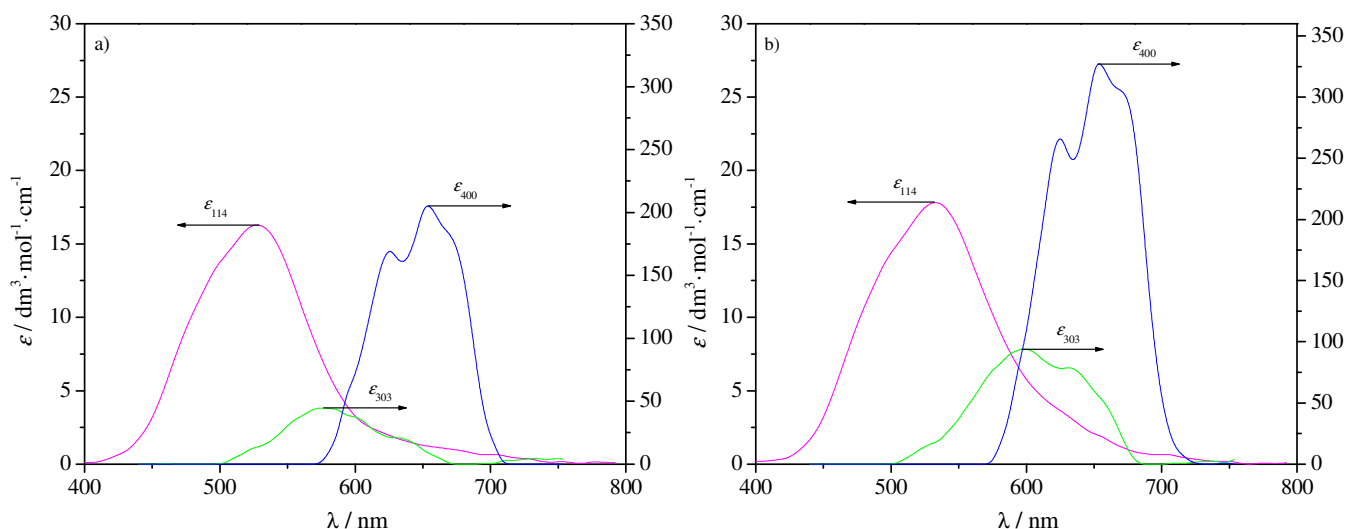
T / (K)	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15
$z = 2$					
$[Co(NO_3)_2(FA)_2]$	$1,85 \pm 0,00$	$2,00 \pm 0,01$	$2,10 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,02$	$2,45 \pm 0,01$
$[CoCl_2(FA)_2]$	$3,20 \pm 0,00$	$3,53 \pm 0,01$	$3,62 \pm 0,01$	$3,78 \pm 0,01$	$3,80 \pm 0,02$
$[CoCl_4]^{2-}$	$4,60 \pm 0,00$	$4,76 \pm 0,01$	$4,91 \pm 0,01$	$4,92 \pm 0,02$	$5,30 \pm 0,01$
$z = 3$					
$[Co(NO_3)_2(FA)_2]$	$2,15 \pm 0,01$	$2,32 \pm 0,00$	$2,42 \pm 0,08$	$2,50 \pm 0,01$	$2,55 \pm 0,01$
$[CoCl_2(FA)_2]$	$3,40 \pm 0,01$	$3,80 \pm 0,01$	$3,90 \pm 0,08$	$3,95 \pm 0,02$	$4,00 \pm 0,10$
$[CoCl_4]^{2-}$	$4,43 \pm 0,01$	$4,93 \pm 0,01$	$5,12 \pm 0,06$	$5,60 \pm 0,01$	$5,90 \pm 0,07$
$z = 4$					
$[CoCl(NO_3)(FA)_4]$	$2,23 \pm 0,04$	$2,58 \pm 0,02$	$2,70 \pm 0,03$	$2,80 \pm 0,01$	$2,94 \pm 0,02$
$[CoCl_3(FA)_3]^-$	$2,73 \pm 0,05$	$3,36 \pm 0,03$	$3,65 \pm 0,04$	$3,70 \pm 0,05$	$3,88 \pm 0,03$
$[CoCl_4]^{2-}$	$6,10 \pm 0,10$	$6,21 \pm 0,02$	$6,41 \pm 0,01$	$7,12 \pm 0,02$	$7,47 \pm 0,03$
$z = 5$					
$[CoCl(NO_3)(FA)_4]$	$2,20 \pm 0,03$	$2,63 \pm 0,10$	$2,91 \pm 0,04$	$3,18 \pm 0,01$	$3,33 \pm 0,02$
$[CoCl_3(FA)_3]^-$	$3,10 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,02$	$3,60 \pm 0,08$	$4,10 \pm 0,02$	$4,31 \pm 0,02$
$[CoCl_4]^{2-}$	$6,98 \pm 0,02$	$6,88 \pm 0,00$	$7,30 \pm 0,02$	$7,82 \pm 0,01$	$8,09 \pm 0,02$
$z = 6$					
$[CoCl(NO_3)(FA)_4]$	$2,98 \pm 0,00$	$3,18 \pm 0,01$	$3,50 \pm 0,01$	$3,56 \pm 0,01$	$3,57 \pm 0,02$
$[CoCl_3(FA)_3]^-$	$4,05 \pm 0,00$	$4,28 \pm 0,01$	$4,48 \pm 0,01$	$4,70 \pm 0,02$	$4,88 \pm 0,02$
$[CoCl_4]^{2-}$	$7,00 \pm 0,00$	$7,48 \pm 0,01$	$7,89 \pm 0,01$	$8,10 \pm 0,02$	$8,30 \pm 0,01$
$z = 20$					
$[CoCl(NO_3)(FA)_4]$	$3,52 \pm 0,01$	$3,98 \pm 0,00$	$4,33 \pm 0,01$	$4,72 \pm 0,01$	$5,05 \pm 0,06$
$[CoCl_3(FA)_3]^-$	$4,17 \pm 0,01$	$4,31 \pm 0,01$	$4,69 \pm 0,01$	$4,76 \pm 0,02$	$5,69 \pm 0,06$
$[CoCl_4]^{2-}$	$7,54 \pm 0,01$	$8,22 \pm 0,00$	$8,64 \pm 0,01$	$9,24 \pm 0,02$	$9,76 \pm 0,06$

Tabela 4.40. Konstante stabilnosti kompleksa $[CoCl_m(NO_3)_nNMF_p]^{2-m-n}$ u sistemu $NH_4NO_3 + zNMF$ na različitim temperaturama izračunate pomoću računarskog programa HypSpec

T / (K)	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15
$z = 3$					
$[Co(NO_3)_4(NMF)_2]^{2-}$	$1,23 \pm 0,06$	$1,70 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,02$	$2,39 \pm 0,02$	$2,61 \pm 0,02$
$[CoCl_3(NO_3)(NMF)_2]^{2-}$	$3,41 \pm 0,06$	$4,06 \pm 0,05$	$4,60 \pm 0,03$	$4,86 \pm 0,03$	$5,44 \pm 0,02$
$[CoCl_4]^{2-}$	$6,47 \pm 0,06$	$4,06 \pm 0,05$	$7,63 \pm 0,02$	$7,93 \pm 0,02$	$8,33 \pm 0,02$
$z = 4$					
$[Co(NO_3)_4(NMF)_2]^{2-}$	$1,08 \pm 0,06$	$1,21 \pm 0,01$	$1,47 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,03$	$2,01 \pm 0,02$
$[CoCl_3(NO_3)(NMF)_2]^{2-}$	$3,08 \pm 0,05$	$3,51 \pm 0,02$	$3,56 \pm 0,06$	$4,28 \pm 0,03$	$4,64 \pm 0,02$
$[CoCl_4]^{2-}$	$5,61 \pm 0,12$	$5,73 \pm 0,08$	$6,64 \pm 0,03$	$6,80 \pm 0,05$	$7,47 \pm 0,02$
$z = 5$					
$[Co(NO_3)_4(NMF)_2]^{2-}$	$0,14 \pm 0,08$	$0,28 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,05$
$[CoCl_3(NO_3)(NMF)_2]^{2-}$	$0,93 \pm 0,10$	$2,41 \pm 0,01$	$2,43 \pm 0,01$	$2,65 \pm 0,01$	$3,46 \pm 0,08$
$[CoCl_4]^{2-}$	$5,18 \pm 0,08$	$5,28 \pm 0,01$	$5,58 \pm 0,01$	$6,41 \pm 0,01$	$7,33 \pm 0,02$
$z = 6$					
$[Co(NO_3)_4(NMF)_2]^{2-}$	$0,33 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$	$1,36 \pm 0,01$
$[CoCl_3(NO_3)(NMF)_2]^{2-}$	$1,43 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,01$	$2,63 \pm 0,01$	$3,04 \pm 0,02$	$3,35 \pm 0,05$
$[CoCl_4]^{2-}$	$5,32 \pm 0,12$	$5,39 \pm 0,08$	$5,55 \pm 0,12$	$5,91 \pm 0,01$	$6,50 \pm 0,01$
$z = 20$					
$[Co(NO_3)_4(NMF)_2]^{2-}$	$0,85 \pm 0,02$	$1,15 \pm 0,02$	$1,57 \pm 0,03$	$1,88 \pm 0,04$	$3,02 \pm 0,03$
$[CoCl_3(NO_3)(NMF)_2]^{2-}$	$1,87 \pm 0,09$	$2,87 \pm 0,04$	$3,31 \pm 0,04$	$3,97 \pm 0,03$	$5,21 \pm 0,01$
$[CoCl_4]^{2-}$	$5,74 \pm 0,03$	$6,23 \pm 0,03$	$6,92 \pm 0,03$	$7,68 \pm 0,02$	$9,04 \pm 0,04$

IV.5. IZRAČUNATI 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 se grafički predstaviti izračunati spektar za svaki kompleks. Izračunati spektri kompleksa kobalta(II) za ispitivane sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ su dobijeni na osnovu podataka datih u Tabeli 4.37. u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K.



Slika 4.56. Izračunati spektri hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ na a) 318,15 K i b) 338,15 K izračunati pomoću konstanti u Tabeli 4.37. upotrebom programa STAR

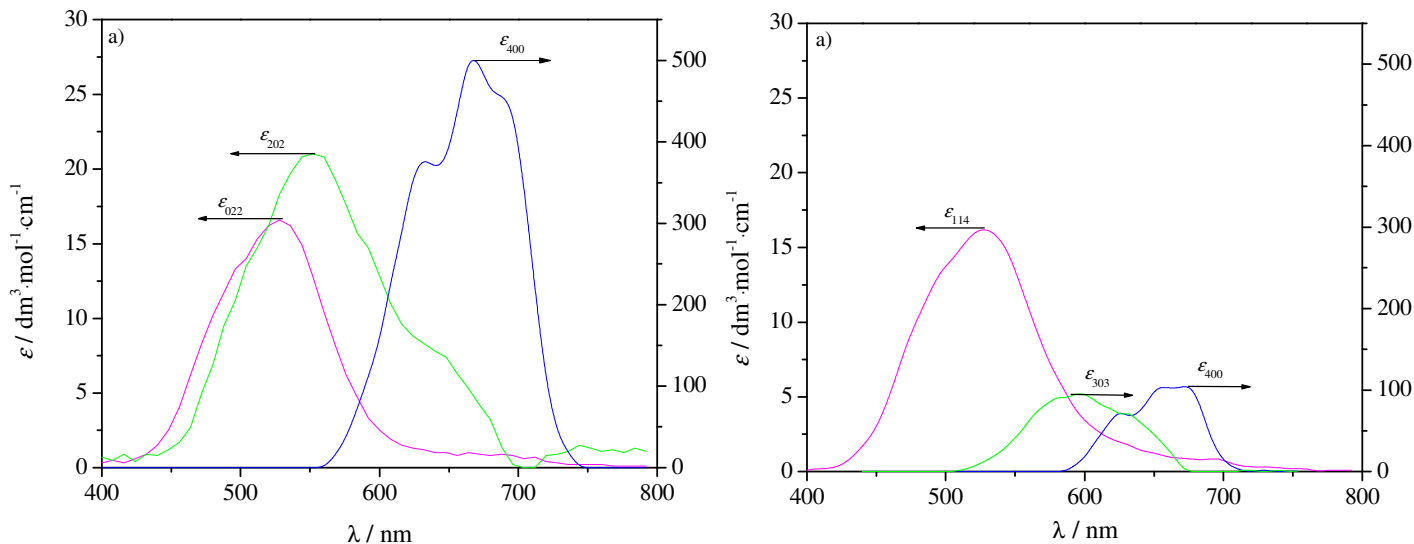
Na Slici 4.56. su prikazani izračunati spektri za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ na temperaturama od 318,15 i 338,15 K. Položaj i oblik izračunatog spektra za kompleks $[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$ (ϵ_{114}) je identičan eksperimentalno dobijenom spektru za inicijalni rastvor kobalata(II), (Slika 4.34.) što potvrđuje da eksperimentalni spektar potiče upravo od ovog kompleksa. Pokazuje tipičnu oktaedarsku koordinaciju kobalta(II) i jedan je od dva mešovita kompleksa u ispitivanom sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$. Prema tome, spektri dobijeni za rastvor kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ potiču od kompleksa $[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$.

Položaj i oblik izračunatog spektra (ϵ_{400}) za kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ dobro se slaže sa spektrom tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ dobijenog u koncentrovanom rastvoru HCl (Cotton, Wilkinson, 1988.). Visoka vrednost ϵ_{400} i temperaturna zavisnost spektra ϵ_{400} , odnosno povećanje apsorpcionog koeficijenta sa porastom temperature nije uobičajeno za tetraedarsku koordinaciju kobalta(II).

Izračunati spektri kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$ (ϵ_{303}) predstavljaju drugu vrstu mešovitog kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$. Vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta ovih izračunatih spektara znatno rastu sa porastom temperature. Ova osobina je karakteristična za deformisanu oktaedarsku koordinaciju kobalta(II) (Hemmingsson, Holmberg, 1980.; Savović i dr., 2004.). Prema tome, možemo pretpostaviti da

je porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa temperaturom (Slika 4.35.) na eksperimentalno dobijenim spektrima posledica prisustva mešovitih kompleksa.

Na Slici 4.57. prikazani su izračunati spektri kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ na temperaturi od 318,15 K.



Slika 4.57. Izračunati spektri kompleksa kobalta(II) u sistemima:
(a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i (b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ na 318,15 K

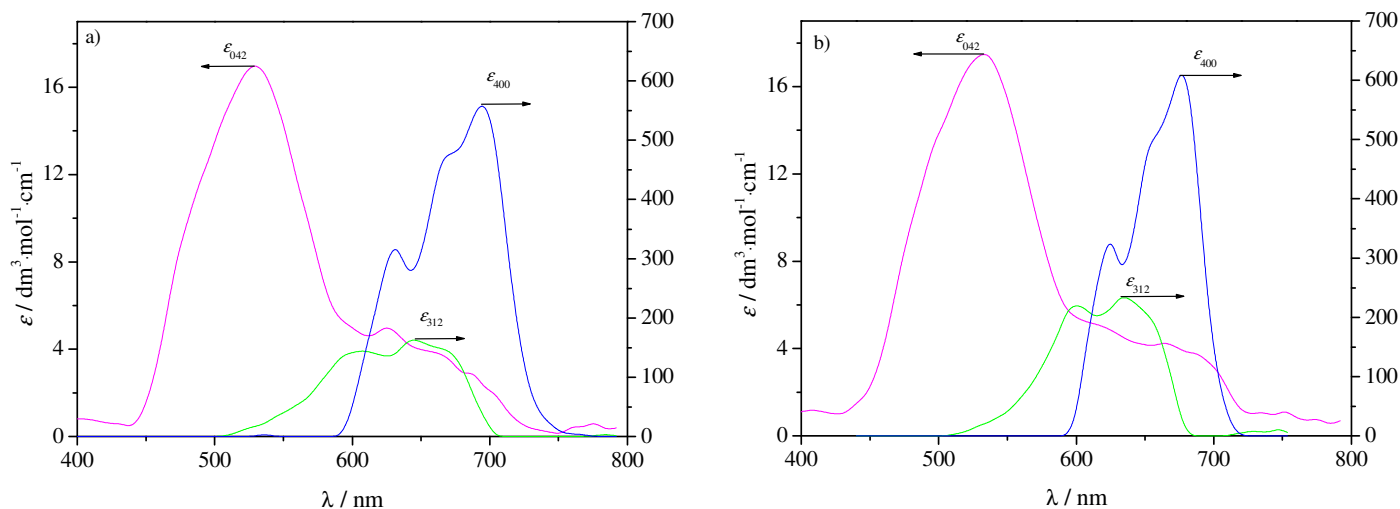
Sa Slike 4.57. se vidi da sa povećanjem udela FA u sistemu se smanjuju vrednosti prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata spektara koji odgovaraju kompleksima $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ dok se njihov položaj ne menja. Suprotno tome, izračunati spektri kompleksa u kojima se koordinuju molekuli rastvarača pokazuju znatno povećanje molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom sadržaja FA, a menja se i njihov položaj. Promena položaja spektra je posledica građenja različitih kompleksnih čestica u dva ispitivana sistema. Ovo može biti jedno od objašnjenja promena prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa povećanjem udela FA u sistemu (Slike 4.31. i 4.33.).

Izračunati spektri su dobijeni za sve ispitivane sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ na osnovu konstanti stabilnosti prikazanih u Tabeli 4.38. Na Slici 4.58. su prikazani izračunati spektri za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ na temperaturama od 318,15 i 338,15 K. Spektar kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$ (ϵ_{042}) pokazuje tipičnu oktaedarsku koordinaciju kobalta(II). Oblik spektra i položaj apsorpcionog maksimuma su veoma slični obliku spektra i položaju apsorpcionog maksimuma na Slici 4.41. koji je dobijen eksperimentalnim putem. Prema tome, spektri u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ dobijeni za rastvor kobalta(II) u odsustvu hlorida potiču od kompleksa $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$.

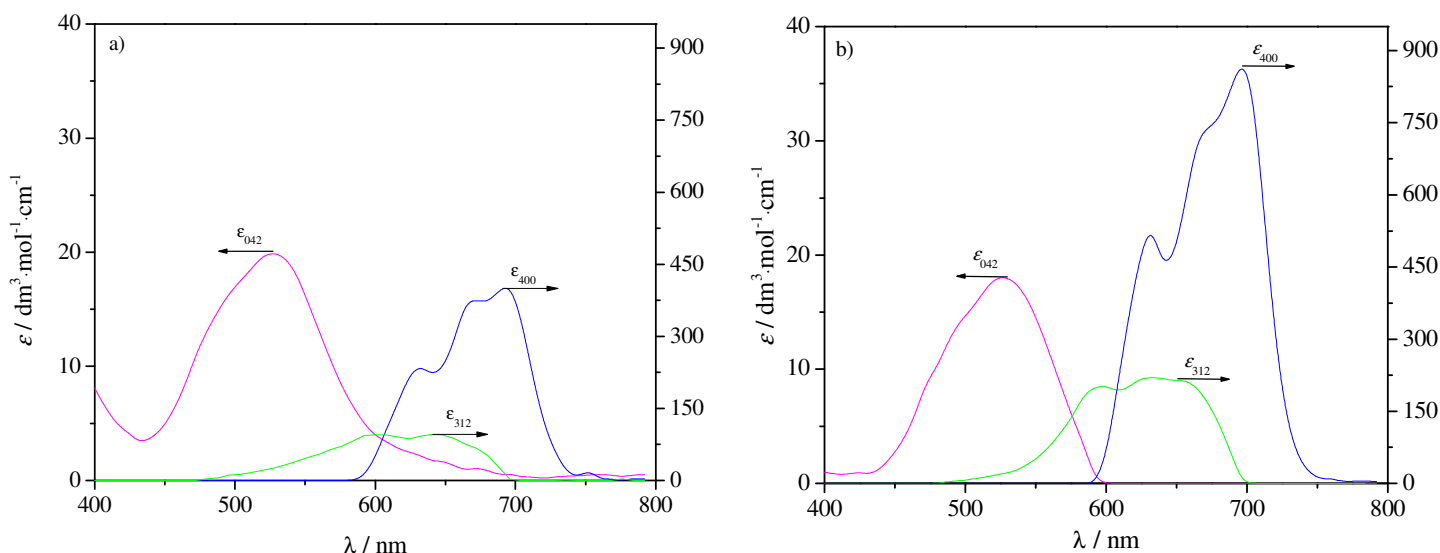
Spektar kompleksa $[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$ (ϵ_{312}) je sličan spektrima kompleksa sa deformisanom oktaedarskom koordinacijom. Intenzitet raste sa porastom temperature, u nešto većoj meri u poređenju sa sistemima sa FA.

Spektar (ϵ_{400}) za kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se slaže sa onima koji su dobijeni u DMF (Buffagni, Dunn, 1961.) i u rastopljenom AlCl_3 za hloridne komplekse kobalta(II) (Øye, Gruen, 1965.). Položaj i visoka vrednost ϵ_{400} ukazuje na tetraedarsku koordinaciju. Vrednosti

prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta spektra ϵ_{400} se povećavaju sa porastom temperature, što je bio slučaj i kod sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$.



Slika 4.58. Izračunati spektri hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ na a) 318,15 K i b) 338,15 K izračunati pomoću konstanti u Tabeli 4.38. programa STAR



Slika 4.59. Izračunati spektri kompleksa kobalta(II) u sistemima: (a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ i (b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ na 318,15 K

Izračunati spektri kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ na temperaturi od 318,15 K prikazani su na Slici 4.59. Vidi se da dolazi do povećanja vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata spektara koji odgovaraju kompleksima $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ usled povećanja udela NMF, što nije bio slučaj kod sistema sa FA. Položaj izračunatih spektra mešovitih kompleksa se menja kao i kod sistema sa FA. Ovi spektri menjaju vrednost molarnog apsorpcionog koeficijenta u zavisnosti od sadržaja NMF u sistemu, stoga dolazi do promena prosečnih molarnih apsorpcionih koeficijenata sa povećanjem udela NMF u sistemu (Slike 4.38. i 4.40.).

IV.6. DIJAGRAMI RASPODELE KOMPLEKSNIH ČESTICA

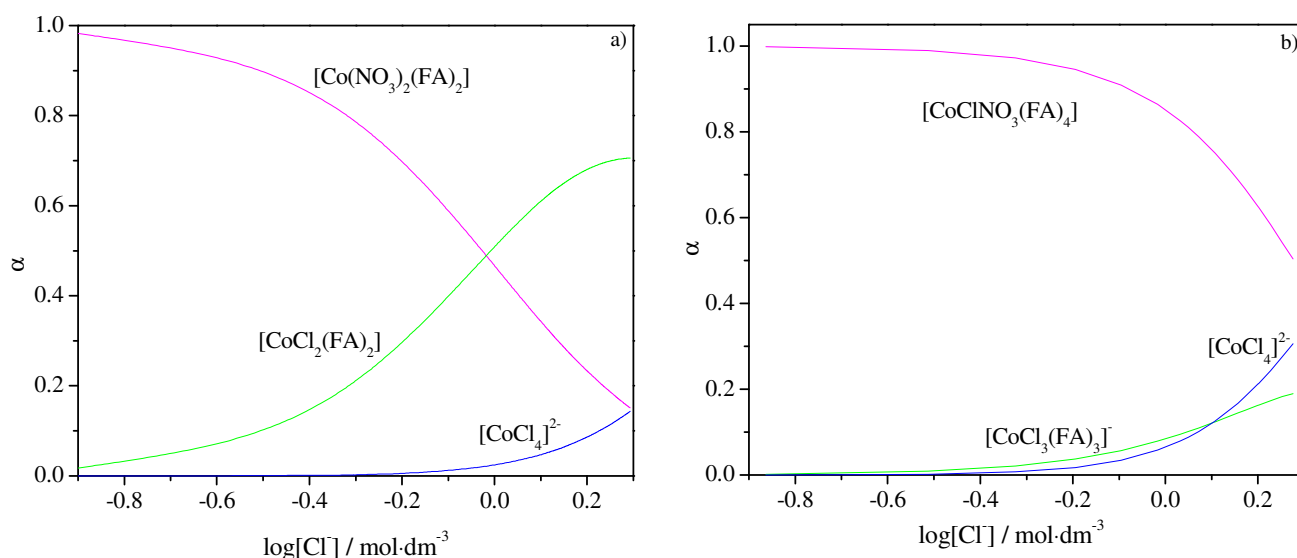
Koristeći vrednosti konstanti stabilnosti kompleksa datih u Tabelama 4.37. i 4.38., izračunati su dijagrami raspodele, tj. molski udeo (α) nagrađenih čestica kobalta(II) u ispitivanim sistemima ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$) za temperaturni interval od 308,15 do 348,15 K.

Molski udeo pojedinih kompleksa je izračunat upotrebom jednačine:

$$\alpha_{mnp} = \frac{\beta_{mnp} [\text{Cl}^-]^m [\text{NO}_3^-]^n [\text{R}]^p}{1 + \sum \beta_{mnp} [\text{Cl}^-]^m [\text{NO}_3^-]^n [\text{R}]^p} \quad (4.36.)$$

gde je R = FA ili NMF.

Na Slici 4.60. je prikazana raspodela kobalta(II) u pojedinim kompleksnim vrstama u funkciji $\log[\text{Cl}^-]$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ na 318,15 K.

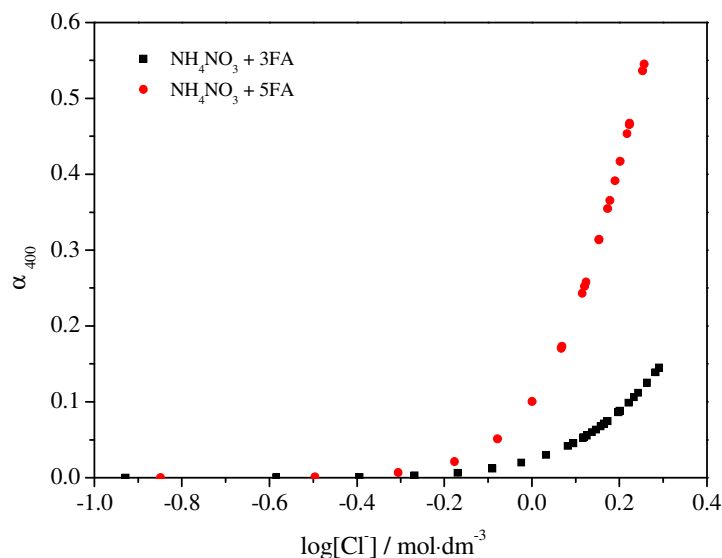


Slika 4.60. Udeo kobalta(II) u različitim kompleksima $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{FA})_p]^{2-m-n}$ u sistemima: a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ na 318,15 K

Sa Slike 4.60. se može uočiti da u oba ispitivana sistema pri manjim koncentracijama hloridnih jona praktično postoje samo dve kompleksne čestice (u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ se grade $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$ i $[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]^{2-}$, a u $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ se grade $[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$ i $[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$), dok se kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ formira tek pri većim koncentracijama hloridnih jona. Sa slike vidimo da se u upoređenim sistemima grade različite vrste kompleksa, stoga je jedina uporediva čestica tetraedarski kompleks $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ koji nastaje u oba sistema.

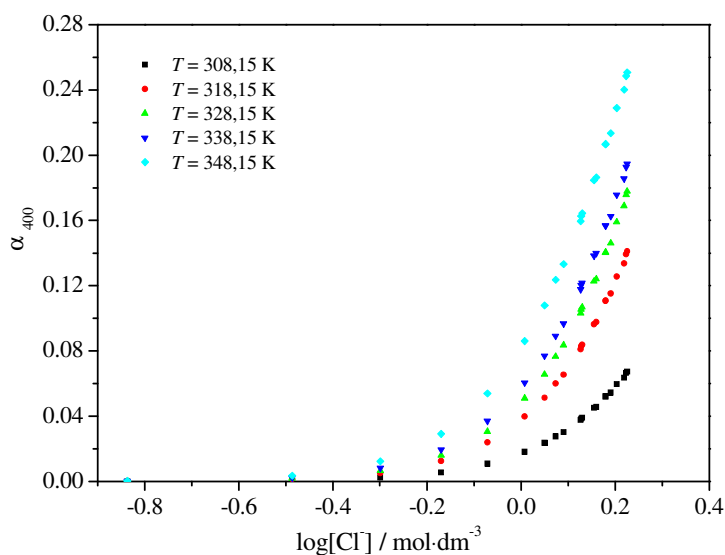
U cilju ispitivanja uticaja molekuskog rastvarača na molski udeo tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ na Slici 4.61. prikazana je promena molskog udela tetraedarskog

kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ u dva ispitivana sistemima ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{FA}$). Sa Slike 4.61. se vidi da se u sistemu sa većim sadržajem FA tetraedarski kompleks kobalta(II) nastaje pri nižim koncentracijama hloridnih jona u odnosu na sistem sa manjim sadržajem FA.



Slika 4.61. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sa promenom koncentracije hlorida u sistemima sa različitim sadržajem FA na 328,15 K

Sa povećanjem temperature se, takođe, povećava udeo tetraedarskog kompleksa, kao što se vidi sa Slike 4.62.

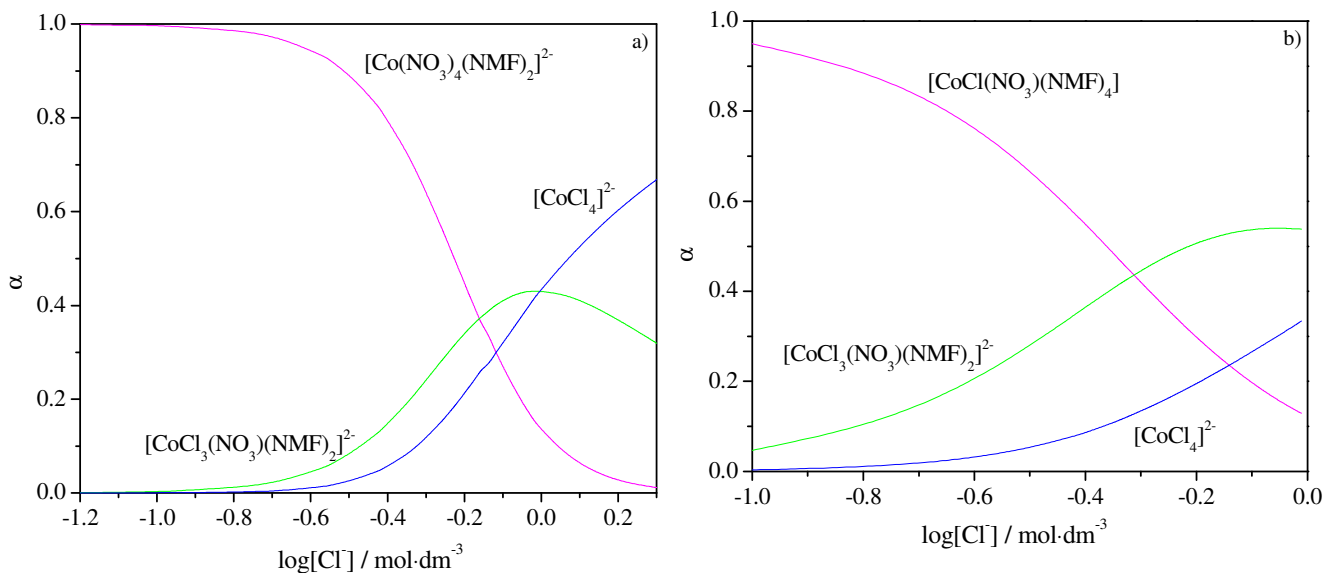


Slika 4.62. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sa promenom koncentracije hlorida na različitim temperaturama u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$

Analizom dijagrama raspodele i apsorpcionih spektara za sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ možemo zaključiti da je transformacija oktaedarskih kompleksa u tetraedarske favorizovana

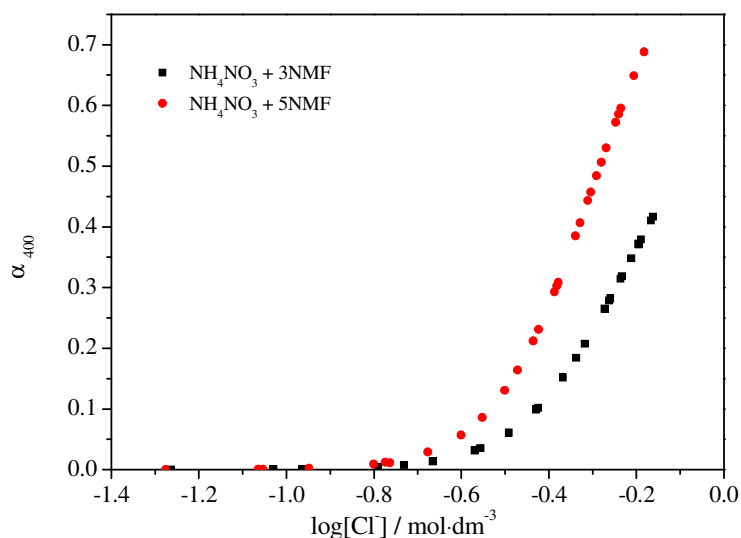
porastom temperature, povećanjem koncentracije hloridnih jona i povećanjem sadržaja FA u sistemu.

Na Slici 4.63. prikazani su dijagrami raspodele kompleksnih čestica u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ na 318,15 K.



Slika 4.63. Udeo kobalta(II) u različitim kompleksima $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{NMF})_p]^{2-m-n}$ u sistemima: a) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ i b) $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ na 318,15 K

Sa Slike 4.63. se vidi da se pri manjim koncentracijama hloridnih jona javljaju samo dve oktaedarske kompleksne čestice dok se tetraedarski kompleks formira tek pri većim koncentracijama hloridnih jona, što je isti slučaj kao i kod sistema sa FA.

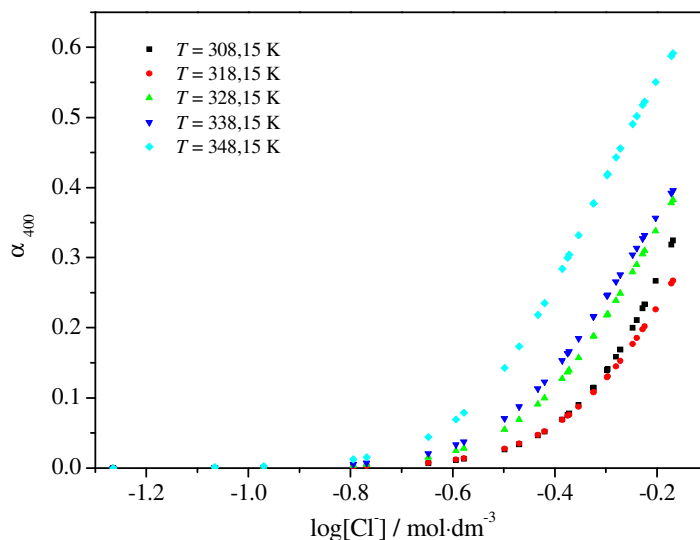


Slika 4.64. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sa promenom koncentracije hlorida u sistemima sa različitim sadržajem NMF na 338,15 K

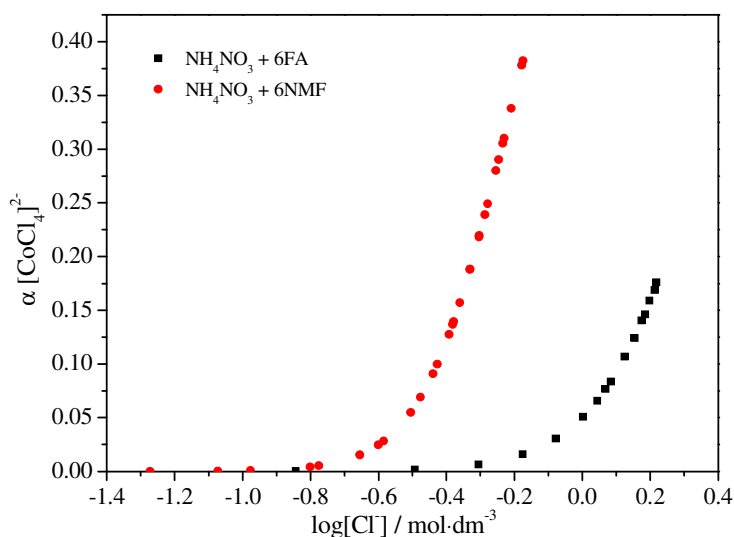
Uticaj sadržaja molekuskog rastvarača NMF udeo tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ predstavljen je na Slici 4.64. gde je data promena molskog udela tetraedarskog kompleksa

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$ u dva ispitivana sistema ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{NMF}$). Sa Slike 4.64. se vidi da je količina prisutnog tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ izraženija u sistemima sa većim udelom NMF.

Kao i u sistemima sa FA, povećanje temperature utiče na povećanje udela tetraedarskog kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ (Slika 4.65.).



Slika 4.65. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sa promenom koncentracije hlorida na različitim temperaturama u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$



Slika 4.66. Promena udela tetraedarskog kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ sa promenom koncentracije hlorida u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ na temperaturi od 328,15 K

Na Slici 4.66. dati su molски udeli tetraedarskih kompleksa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ na temperaturi od 328,15 K. Obrazovanje tetraedarskog kompleksa kobalta(II) u sistemu sa NMF javlja se pri nižim koncentracijama hloridnih jona u odnosu na sistem sa FA.

IV.7. TERMODINAMIČKI PARAMETRI ZA REAKCIJE GRAĐENJA KOMPLEKSA KOBALTA(II) U ISPITIVANIM SISTEMIMA

Termodinamičke parametre reakcija kompleksiranja hloridnih jona sa kobaltom(II) moguće je izračunati na osnovu vrednosti konstanti stabilnosti odgovarajućih kompleksa na različitim temperaturama u pojedinim sistemima. Zavisnost promene standardne slobodne energije (ΔG°) od odgovarajuće konstante stabilnosti data je izrazom:

$$\Delta G_{mnp}^\circ = -2,303RT \log \beta_{mnp} \quad (4.37.)$$

Promena standardne slobodne energije sa promenom standardne entalpije (ΔH°) i standardne entropije (ΔS°), izračunava se po obrascu:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4.38.)$$

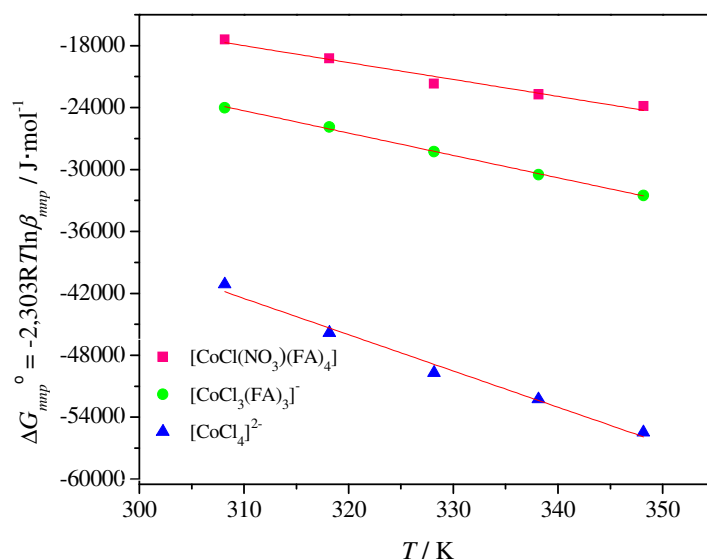
Promena standardne entalpije zavisi od temperature, ali u malim temperaturnim intervalima može se smatrati konstantnom vrednošću. Zbog toga se ΔH° i ΔS° mogu izračunati iz jednačine:

$$2,303RT \log \beta_{mnp} = -\Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (4.39.)$$

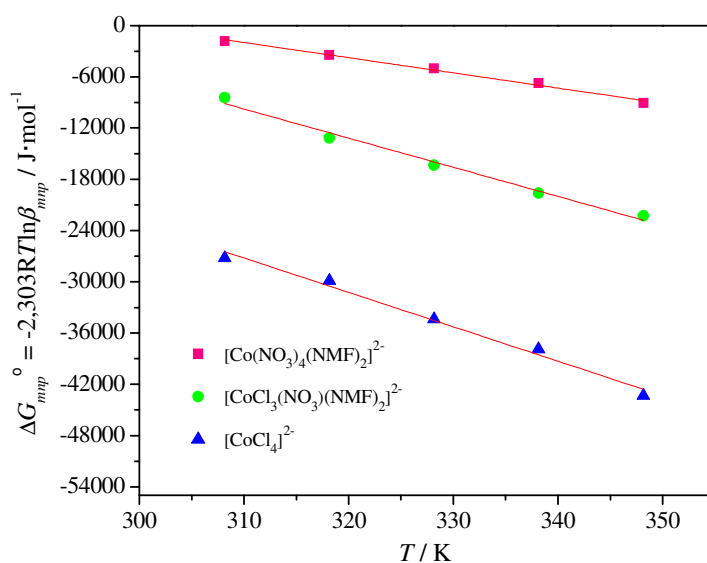
Predstavljanjem zavisnosti ΔG° u funkciji temperature (Slike 4.67. i 4.68.), dobijaju se linearne zavisnosti, čiji odsecci na ordinati daju vrednosti $-\Delta H^\circ$, a iz nagiba pravih izračunavaju se vrednosti ΔS° . Sa Slika 4.62. i 4.63. može se uočiti da je ΔG° u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ 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 ispitivanim sistemima date su Tabelama 4.41. i 4.42.

Pozitivne vrednosti promena standardnih entalpija u Tabelama 4.41. i 4.42. pokazuju da je formiranje kompleksa u svim ispitivanim sistemima endotermni proces. Termodinamičkim proračunima utvrđeno je da je u reakcijama kompleksiranja kobalta(II), promena geometrije kompleksa kobalta(II) iz oktaedarske u tetraedarsku sa hloridnim jonima favorizovana povećanjem koncentracije hloridnih jona, odnosno povećanjem temperature.



Slika 4.67. Zavisnost ΔG_{mnp}° od temperature za reakcije građenja $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{FA})_p]^{2-m-n}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$



Slika 4.68. Zavisnost ΔG_{mnp}° od temperature za reakcije građenja $[\text{CoCl}_m(\text{NO}_3)_n(\text{NMF})_p]^{2-m-n}$ u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$

Iz Tabela 4.41. i 4.42. se vidi da su vrednosti promena entalpija formiranja svih kompleksnih čestica veće u sistemima sa NMF. To znači da je za formiranje kompleksa kobalta(II) u sistemima sa NMF potrebno dovesti veću količinu toplote, jer se jedan deo te toplote troši na desolvataciju hloridnih i nitratnih jona, za razliku od sistema sa FA koji te jone ne solvatiše. Promena vrednosti entropije u sistemima sa NMF je veća u odnosu na smeše sa FA. Ovakav trend je i očekivan, s obzirom na činjenicu da u sistemima sa FA nema solvatacije, a samim tim ni promena vrednosti entropije usled desolvatacije jona.

Tabela 4.41. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) sistemima $NH_4NO_3 + zFA$ u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K

Kompleksne čestice	$\Delta H^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
$z = 2$		
[Co(NO ₃) ₂ (FA) ₂]	14,7 ± 2,1	138,0 ± 6,5
[CoCl ₂ (FA) ₂]	27,5 ± 4,4	139,9 ± 15,2
[CoCl ₄] ²⁻	32,7 ± 5,0	152,8 ± 13,6
$z = 3$		
[Co(NO ₃) ₂ (FA) ₂]	24,4 ± 1,9	120,1 ± 5,9
[CoCl ₂ (FA) ₂]	30,2 ± 7,4	165,0 ± 22,7
[CoCl ₄] ²⁻	78,3 ± 8,6	337,7 ± 26,3
$z = 4$		
[CoCl(NO ₃)(FA) ₄]	35,1 ± 5,4	157,4 ± 16,3
[CoCl ₃ (FA) ₃] ⁻	55,0 ± 12,2	233,9 ± 37,2
[CoCl ₄] ²⁻	76,1 ± 13,3	359,7 ± 40,5
$z = 5$		
[CoCl(NO ₃)(FA) ₄]	52,1 ± 2,8	213,7 ± 8,6
[CoCl ₃ (FA) ₃] ⁻	66,3 ± 4,4	273,1 ± 13,6
[CoCl ₄] ²⁻	69,3 ± 11,9	353,2 ± 36,4
$z = 6$		
[CoCl(NO ₃)(FA) ₄]	32,8 ± 5,2	163,9 ± 15,8
[CoCl ₃ (FA) ₃] ⁻	42,8 ± 1,4	216,4 ± 4,3
[CoCl ₄] ²⁻	66,4 ± 7,6	351,2 ± 23,2
$z = 20$		
[CoCl(NO ₃)(FA) ₄]	80,4 ± 0,6	328,1 ± 1,9
[CoCl ₃ (FA) ₃] ⁻	69,6 ± 15,2	302,7 ± 46,2
[CoCl ₄] ²⁻	112,0 ± 4,6	508,3 ± 14,2

Iz Tabela 4.41. i 4.42. se vidi i da su vrednosti standardne promene entalpije i entropije za reakcije građenja kompleksa [CoCl₄]²⁻ veće od vrednosti koje su dobijene za oktaedarske komplekse kobalta(II). Drugim rečima, građenje tetraedarskih kompleksa kobalta(II) se odvija na račun povećanja entropije.

Visoke vrednosti standardne entalpije nastajanja kompleksa [CoCl₄]²⁻ ukazuju na veliku termičku stabilnost ovog kompleksa što je u skladu sa konstatacijama izvedenim na osnovu spektroskopskih merenja (Poglavlje IV.3.). Pomenute velike vrednosti standardnih entalpija nastajanja tetraedarskih kompleksa ukazuju i na olakšanu transformaciju oktaedarskih u tetraedarske komplekse. Ovo se može objasniti jačim elektrostatičkim privlačenjem između hloridnih jona i jona kobalta(II) u odnosu na nitratne jone i molekule rastvarača (FA i NMF).

Tabela 4.42. Izračunate vrednosti ΔH° i ΔS° za reakcije građenja hloridnih kompleksa kobalta(II) sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ u temperaturnom intervalu od 308,15 do 348,15 K

Kompleksne čestice	$\Delta H^\circ /$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ /$ (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
$z = 3$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	70,4 ± 8,9	254,0 ± 27,0
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	104,4 ± 7,7	404,9 ± 23,3
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	97,7 ± 7,0	440,8 ± 21,3
$z = 4$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	49,8 ± 4,2	180,8 ± 12,7
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	79,8 ± 3,1	318,5 ± 9,6
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	98,8 ± 14,0	425,1 ± 42,6
$z = 5$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	84,8 ± 15,0	274,0 ± 45,8
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	109,2 ± 25,9	378,8 ± 78,8
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	120,6 ± 30,9	479,9 ± 94,0
$z = 6$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	53,2 ± 2,8	178,0 ± 8,5
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	96,0 ± 6,9	341,2 ± 21,1
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	97,7 ± 8,5	402,9 ± 25,8
$z = 20$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	105,5 ± 21,1	354,6 ± 64,3
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	162,6 ± 18,0	562,6 ± 54,8
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	167,6 ± 22,5	648,1 ± 68,5

IV.8. TERMOHROMNI EFEKAT U ISPITIVANIM SISTEMIMA

Kao što je ranije napomenuto, binarne smeše sa organskim rastvaračima su pogodne za proučavanje termohromnog ponašanja hloro kompleksa kobalta(II), pre svega zbog njihove niske tačke topljenja (smeše su tečne na sobnoj temperaturi), ali i zbog mogućnosti izbora optimalnog medijuma pravilnim izborom komponenata sistema.

U svrhu pronalazjenja najboljeg medijuma u kome postoji izražen termohromni efekat hloro kompleksa kobalta(II), dodatno su snimljeni apsorpcioni spektri kobalta(II) u prisustvu hloridnih jona u sledećim sistemima: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}$. Sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}$ odabran je radi poređenja sa sistemima koji su ispitani u ovoj doktorskoj disertaciji.

Spektri hloro kompleksa kobalta(II) su snimljeni u svim ispitivanim sistemima počevši od najnižeg mogućeg molskog odnosa hloridnih jona i jona kobalta(II), a to je $n = 2$ (molski odnos hloridnih jona i jona kobalta(II) će u daljem tekstu biti obeležen sa n radi bolje preglednosti). Maksimalna vrednost n bila je određena rastvorljivošću dodavanog amonijum-hlorida u ispitivanoj smeši. Koncentracija kobalt(II) jona u svim ispitivanim sistemima iznosila je $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Osim što je u svim sistemima varirana koncentracija hloridnih jona, apsorpcioni spektri su snimljeni i na dve temperature, na 298,15 K i 323,15 K. Spektralne osobine kompleksa i medijumi su ispitivani upravo u ovom intervalu temperature, jer je to ujedno i opseg moguće primene termohromnog efekta u svrhu autoregulacije osenčenja i zaštitu prostorija od preteranog Sunčevog zagrevanja. Svim ispitivanim sistemima izmerene su gustine na temperaturama 298,15 i 323,15 K, a dobijeni podaci dati su u Tabeli T4.2. u Prilogu u elektronskom obliku.

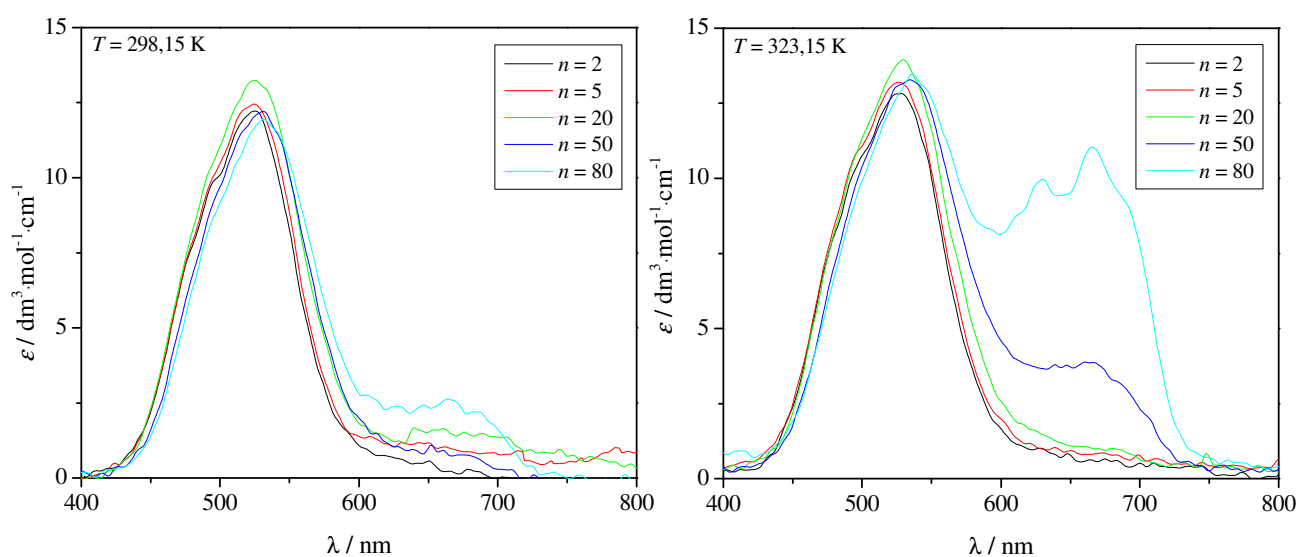
U svim ispitivanim sistemima primetno je povećanje prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom temperature. Pored toga, na njegovo povećanje utiče i koncentracija hloridnih jona, pošto dodatak hlorida uslovljava promenu geometrije kompleksa kobalta(II) iz oktaedarske u tetraedarsku. Oktaedarski kompleksi kobalta(II) u svim ispitivanim sistemima imaju apsorpcioni maksimum između 510 i 550 nm. Ove vrednosti odgovaraju činjenici da su ovo delimično solvatisani sistemi koji čine prelaz između razblaženih rastvora i rastopa soli. Svi oktaedarski kompleksi kobalta(II) u proučavanim sistemima su obojeni ružičasto.

Dodatkom hloridnih jona u početne rastvore dolazi do pomeranja apsorpcionih traka ka nižim energijama, odnosno većim talasnim dužinama. Novi apsorpcioni maksimumi u svim ispitivanim sistemima se javljaju u intervalu talasnih dužina 630-720 nm, što je karakteristično za tetraedarsku geometriju kompleksa kobalta(II). Poznato je da je najviši kompleks koji se gradi $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ i da je obojen izrazito plavo.

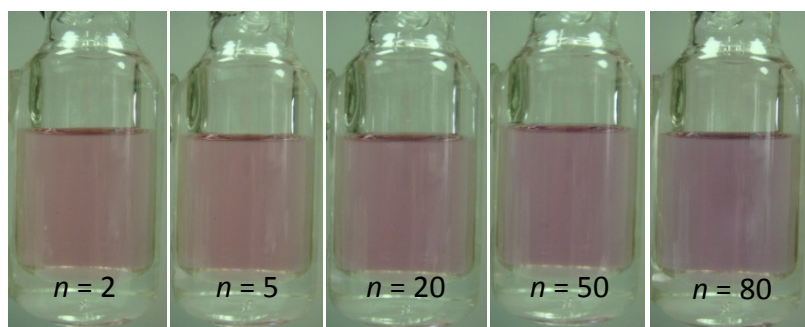
Ranije je napomenuto da je u zavisnosti od koncentracije hloridnih jona i sastava smeše moguće građenje i mešovityh kompleksa, odnosno kompleksa koji osim hloridnih jona, u koordinacionoj sferi kobalta(II) sadrže molekule rastvarača i/ili nitratne jone.

Na Slici 4.69. predstavljeni su apsorpcioni spektri kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ na dvema ispitivanim temperaturama i pri molском odnosu n koji se kretao u intervalu od 2 do 80. Već izneta razmatranja za ponašanje i geometriju ispitivanih kompleksa su u potpunoj saglasnosti sa spektrima prikazanim na slici.

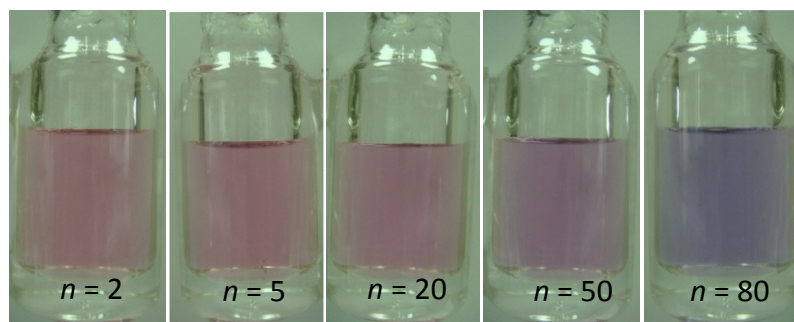
Radi ilustracije ovih promena, smeša $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$, gde je $2 < n < 80$ je fotografisana u termostatiranoj ćeliji na temperaturama 298,15 i 323,15 K i prikazana na Slikama 4.70. i 4.71. Uočljivo je da su na sobnoj temperaturi svi sistemi obojeni ružičasto i da se zagrevanjem na 323,15 K boja neznatno menja. Intenzivnija promena boje zapaža se tek pri vrlo visokoj koncentraciji hlorida, odnosno kada je $n = 80$. Ovo ukazuje na činjenicu da se termohromni efekat u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ javlja tek pri visokim koncentracijama hloridnog jona.



Slika 4.69. Apсорpcioni spektri hloro kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ sa različitim sadržajem hlorida (n) na 298,15 i 323,15 K

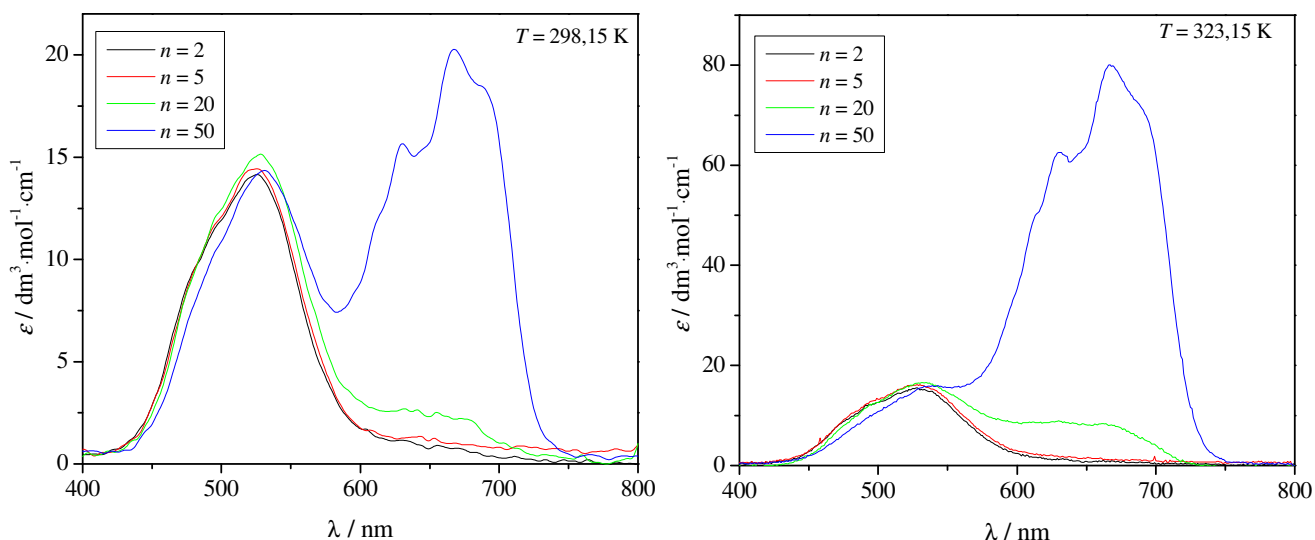


Slika 4.70. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 298,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$

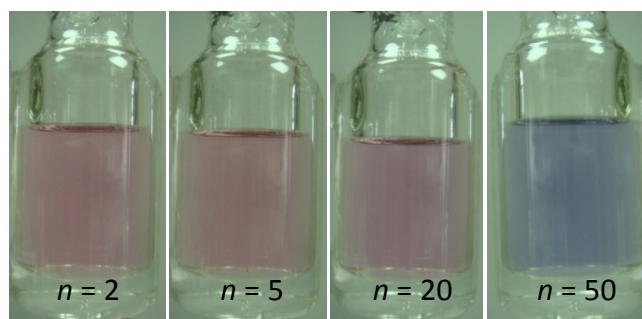


Slika 4.71. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 323,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$

Apsorpcioni spektri kobalta(II) u smeši $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ su prikazani na Slici 4.72. na temperaturama 298,15 i 323,15 K. Maksimalna postignuta koncentracija hlorida, bila je pri $n = 50$. Ono što je posebno interesantno u ovom sistemu jeste da je pri $n = 50$ promena u spektru daleko izraženija u poređenju sa sistemom koji je sadržavao FA (Slika 4.69.), samim tim i boja ovog rastvora je intenzivnije plava, što se uočava i na Slikama 4.73. i 4.74.

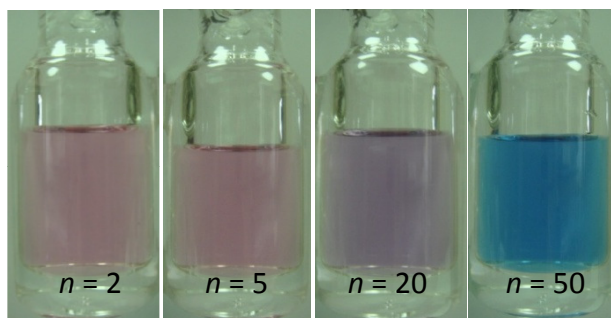


Slika 4.72. Apsorpcioni spektri hloro kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ sa različitim sadržajem hlorida (n) na 298,15 i 323,15 K



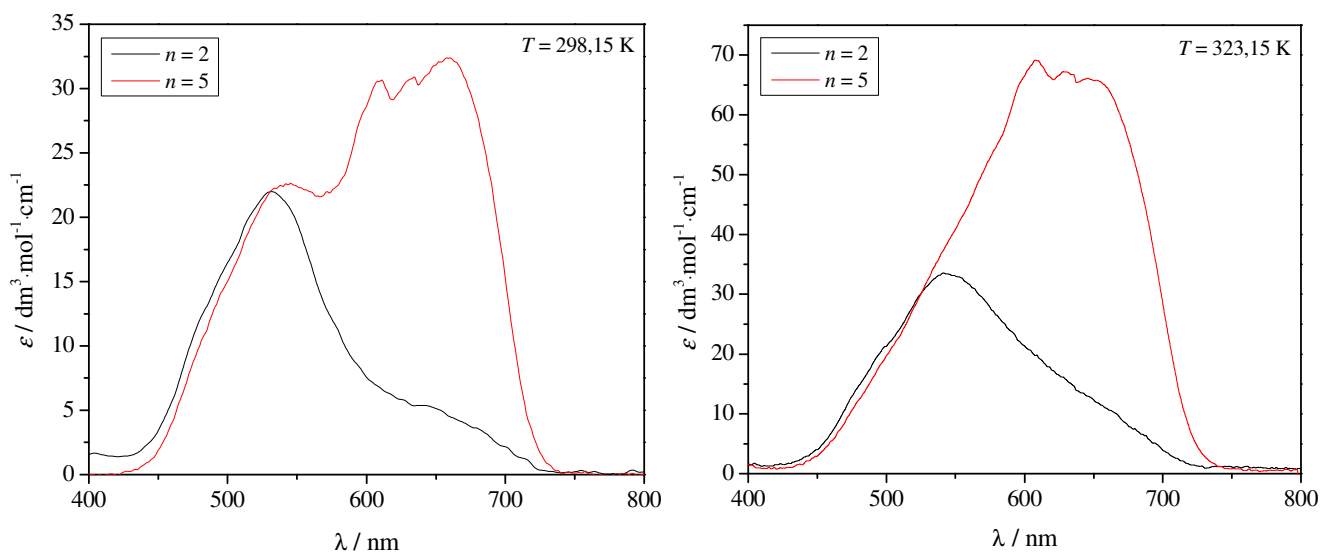
Slika 4.73. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 298,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$

Intenzitet boje je još izraženiji na 323,15 K, što može da uputi na činjenicu da je ovaj sistem pogodan termohromni materijal, međutim prelazak ružičastih oktaedarskih kompleksa u plavi tetraedarski $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ se odvija otežano, o čemu će biti reči u nastavku teksta.

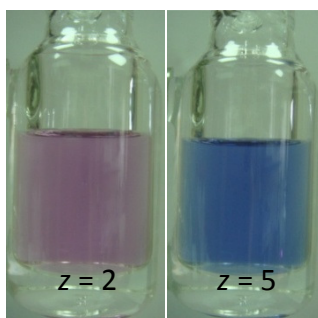


Slika 4.74. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 323,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$

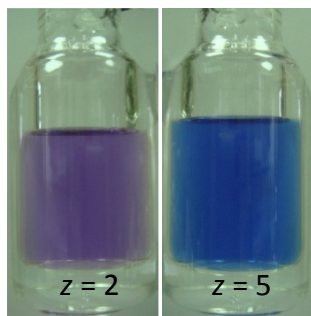
U trećem sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ u apsorpcionim spektrima (Slika 4.75.) i na fotografijama (Slike 4.76. i 4.77.) uočava se promena apsorpcionih maksimuma, prosečnog apsorpcionog molarog koeficijenta, boje i geometrije već pri izuzetno malim koncentracijama hlorida, $n = 5$. Stoga je smeša pri $n = 5$ već bila obojena plavo.



Slika 4.75. ApSORPCIONI spektri hloro kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ sa različitim sadržajem hlorida (n) na 298,15 i 323,15 K

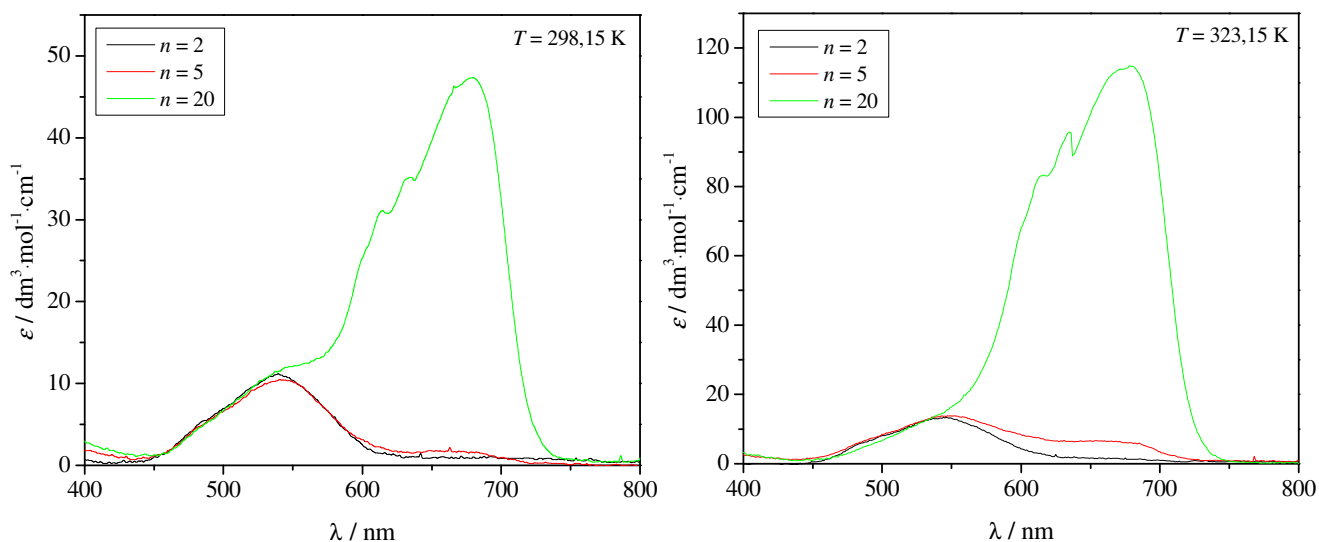


Slika 4.76. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 298,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$

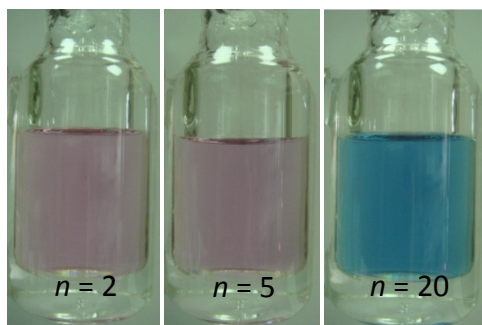


Slika 4.77. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 323,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$

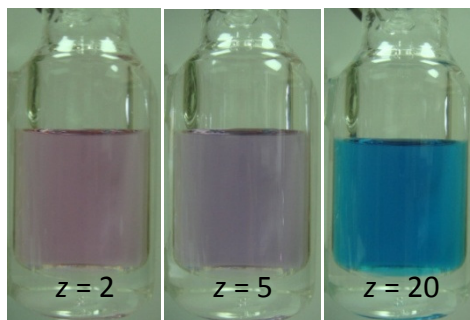
Sistem sa najizraženijim termohromnim efektom je onaj koji sadrži DMSO (Slike 4.78., 4.79. i 4.80.). Sa Slike 4.73. uočava se da je oblik spektra sličan onom u DMF (Slika 4.70.), ali je prosečni molarni apsorpcioni koeficijent znatno veći u sistemu sa DMSO.



Slika 4.78. Apsorpcioni spektri hloro kompleksa kobalta(II) u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}$ sa različitim sadržajem hlorida (n) na 298,15 i 323,15 K

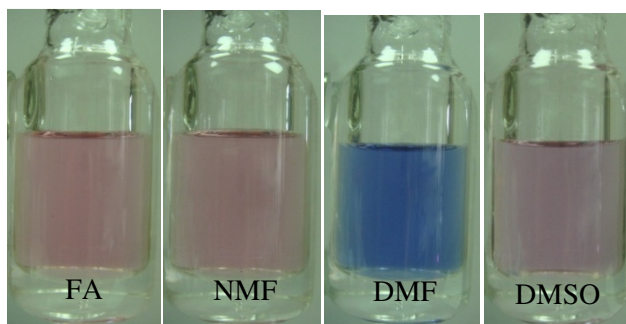


Slika 4.79. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 298,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}$

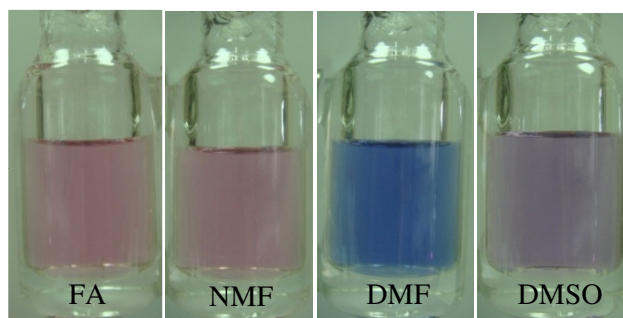


Slika 4.80. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 323,15 K za sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}$

Na Slikama 4.81. i 4.82. prikazani su ispitivani sistemi $\text{NH}_4\text{NO}_3 +$ organski rastvarač na dvema temperaturama pri čemu je koncentracija hloridnih jona ista, odnosno $n = 5$. Pri ovako maloj koncentraciji hlorida, promena boje nije jasno uočljiva prilikom povećanja temperature sa 298,15 na 323,15 K. To znači da je za postojanje termohromnog efekta neophodno podesiti i naći optimalnu koncentraciju hlorida u ovim rastvaračima. Ta koncentracija ne sme biti ni jako niska niti jako visoka, jer su u oba navedena slučaja promene boje zagrevanjem i/ili hlađenjem smeše zanemarljive. Samim tim je i energija koja se troši za promenu geometrije kompleksa nedovoljna da dovede do termohromnog ponašanja.



Slika 4.81. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 298,15 K za različite sisteme, $n = 5$



Slika 4.82. Vizuelni prikaz promene koordinacije/boje na temperaturi 323,15 K za različite sisteme, $n = 5$

Jedan od najbitnijih faktora odgovoran za postojanje termohromizma jeste pravilan izbor molekuskog rastvarača. Rastvarači igraju ključnu ulogu kada su u pitanju reakcije kompleksiranja metala, a promenom rastvarača možemo kontrolisati ove reakcije. Izbor

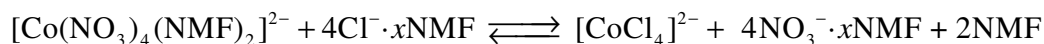
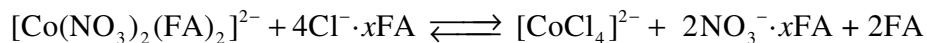
rastvarača uslovljen je njegovim fizičko-hemijskim svojstvima i uticajem na položaj ravnoteže hemijske reakcije kompleksiranja, a presudni faktori su:

- ❖ interakcije između komponenata u ispitivanim sistemima (na šta upućuju: volumetrijske osobine rastvarača, relativna permitivnost rastvarača, donorski i akceptorski brojevi rastvarača itd.) i
- ❖ termodinamički parametri hemijskih reakcija kompleksiranja.

Naime, relativne permitivnosti FA, NMF, DMF i DMSO iznose 109, 182, 37 i 47, respektivno. Sistemi koji sadrže FA i NMF velikih vrednosti relativnih permitivnosti (preovlađuju jake jon-dipol interakcije) ponašaju se kao manje pogodan medijum za postojanje termohromnog efekta.

Zbog visoke relativne permitivnosti FA i NMF ovde dolazi do jake solvatacije jona kobalta(II), za čiju je desolvataciju i prelazak u tetraedarski $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ kompleks neophodno utrošiti veliku količinu toplote što bi mogao biti glavni uzrok njihove nepogodnosti. Izračunavanjem termodinamičkih parametara za sve nagrađene komplekse u ispitivanim sistemima (Tabela 4.43.) ustanovljeno je da se radi o endotermnim procesima. Stoga je u sistemima sa FA i NMF, u poređenju sa sistemima sa DMF i DMSO, raspoloživa manja količina toplote za promenu geometrije kompleksa kobalta(II).

Objašnjenje različite efikasnosti ispitivanih sistema kao termohromnih medijuma možemo dobiti i posmatranjem promene entropije sistema pri reakcijama kompleksiranja. Proces nastanka tetraedarskog iz oktaedarskog kompleksa kobalta(II) u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ možemo prikazati sledećim jednačinama:



Iz navedenih jednačina se vidi da pri formiranju tetraedarskog kompleksa kobalta(II) može nastati veći broj čestica, čime se povećava entropija sistema, ravnoteža reakcije pomera u desnu stranu. Međutim, zbog mogućnosti formiranja klasterne strukture u sistemima sa FA i NMF (Poglavlje IV.1.1.), nakon formiranja tetraedarskog kompleksa kobalta(II) dolazi do vezivanja izdvojenih molekula rastvarača sa slobodnim molekulima rastvarača u sistemu, što utiče na smanjenje entropije sistema, čime se ravnoteža reakcije pomera u levu stranu. Smanjenje entropije sistema je izraženije u sistemu sa FA pošto se između slobodnih molekula FA klasteri formiraju u većoj meri (Tabela 4.43.). Ovo tumačenje potkrepljeno je i rezultatima drugih autora (Fujii i dr., 2005.; Ishiguro i dr., 1985.; Ishiguro i dr., 1987.; Ishiguro i dr., 1988.) koji su se bavili sličnom tematikom.

S druge strane, molekuli DMF i DMSO nemaju mogućnost građenja klasterne strukture, zbog čega je pri stvaranju tetraedarskog kompleksa kobalta(II) promena entropije sistema veoma izražena (Tabela 4.43.).

Kada poredimo sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}$, vidimo da se stvaranje hloridnih kompleksa u sistemu sa DMF odigrava već pri malim koncentracijama hlorida što nije slučaj u sistemu sa DMSO. Uzrok veće stabilnosti hloridnih kompleksa kobalta(II) u sistemu sa DMF je veća neuređenost sistema. Naime, među molekulima DMSO se uspostavljaju jače dipol-dipol interakcije (Luzar, 1993.), iz čega sledi i da je sistem

uređeniji, dok su interakcije među molekulima DMF gotovo zanemarljive (Konrat, Sterk, 1990.; Puhovski i dr., 2003.). Zato je entropijska promena pri otpuštanju molekula DMF iz koordinacione sfere kompleksa kobalta(II) veća u odnosu na DMSO, što će uzrokovati lakše stvaranje tetraedarskog kompleksa kobalta(II) u $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$. Zbog brze konverzije oktaedarskog u tetraedarski kompleks kobalta(II) sistem sa DMF ne može poslužiti kao dobar medijum za termohromizam kobalta(II).

Tabela 4.43. Vrednosti standardnih termodinamičkih parametara za građenje kompleksa kobalta(II) u ispitivanim sistemima

	$\Delta H^\circ /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^\circ /$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{FA}_2]$	$24,4 \pm 1,9$	$120,1 \pm 5,9$
$[\text{CoCl}_2\text{FA}_2]$	$30,2 \pm 7,4$	$165,0 \pm 22,7$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$78,3 \pm 8,6$	$337,7 \pm 26,3$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$70,4 \pm 8,9$	$254,0 \pm 27,0$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$104,4 \pm 7,7$	$405,0 \pm 23,0$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$97,7 \pm 7,0$	$441,0 \pm 21,0$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}^*$		
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$53,4 \pm 14,1$	$231,4 \pm 43,6$
$[\text{CoCl}_2(\text{NO}_3)_2]^{2-}$	$83,3 \pm 16,8$	$384,2 \pm 52,0$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$101,3 \pm 20,2$	$482,7 \pm 62,6$

*(Matijević, 2011.)

Dakle, možemo zaključiti da će termohromni efekat biti izraženiji u aprotičnim rastvaračima u poređenju sa protičnim rastvaračima. Ključnu ulogu pri odabiru podobnog termohromnog medijuma igraju termodinamički parametri reakcija kompleksiranja, a najviše promena entropije pri reakciji kompleksiranja.

Osim toga, svi ispitivani rastvarači imaju slične donorske brojeve ($D_{\text{N}(\text{FA})} = 24,0$; $D_{\text{N}(\text{NMF})} = 27,0$; $D_{\text{N}(\text{DMF})} = 26,6$ i $D_{\text{N}(\text{DMSO})} = 29,8$), ali se značajno razlikuju po akceptorskim brojevima ($A_{\text{N}(\text{FA})} = 39,8$; $A_{\text{N}(\text{NMF})} = 32,1$; $A_{\text{N}(\text{DMF})} = 18,8$ i $A_{\text{N}(\text{DMSO})} = 19,13$). Velika vrednost akceptorskog broja FA i NMF može ukazivati na jačinu solvatacije anjona od strane molekulskog rastvarača, čime bi njihova koordinaciona sposobnost bila smanjena (Fujii, 2006.). Ovo može predstavljati još jedan razlog zbog čega su sistemi $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ manje pogodni medijumi za postojanje termohromizma hloro kompleksa kobalta(II). U Tabeli 4.44. dat je pregled kompleksnih čestica i izračunatih konstanti stabilnosti tih kompleksa .

Iz tabele se jasno vidi da konstante stabilnosti rastu s povećanjem temperature u svim sistemima. Takođe je uočljivo da je tetraedarski kompleks najstabilnija čestica, kao i da su najveće stabilnosti svih čestica upravo u sistemu koji sadrži DMSO kao organsku komponentu. Od sistema koji su ispitani u ovoj doktorskoj disertaciji najveći potencijal kao termohromni medijum pokazao je sistem koji pored amonijum-nitrata sadrži molekule NMF.

Tabela 4.44. $\log(\beta_{mp} (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3)^4)$ nagrađenih kompleksa kobalta(II) u ispitivanim sistemima

$T / (\text{K})$	308,15	318,15	328,15	338,15	348,15
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{FA}_2]$	$2,12 \pm 0,06$	$2,27 \pm 0,05$	$2,41 \pm 0,07$	$2,46 \pm 0,04$	$2,62 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_2\text{FA}_2]$	$3,37 \pm 0,08$	$3,79 \pm 0,04$	$3,86 \pm 0,07$	$3,94 \pm 0,04$	$4,03 \pm 0,05$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$4,37 \pm 0,14$	$4,91 \pm 0,05$	$4,99 \pm 0,08$	$5,58 \pm 0,04$	$5,94 \pm 0,02$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$	$1,23 \pm 0,06$	$1,70 \pm 0,02$	$2,25 \pm 0,02$	$2,39 \pm 0,02$	$2,61 \pm 0,02$
$[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$	$3,41 \pm 0,06$	$4,06 \pm 0,05$	$4,60 \pm 0,03$	$4,86 \pm 0,03$	$5,44 \pm 0,02$
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$6,47 \pm 0,06$	$6,89 \pm 0,02$	$7,63 \pm 0,02$	$7,93 \pm 0,02$	$8,33 \pm 0,02$
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMSO}^*$					
$[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{DMSO})_2]$	$3,15 \pm 0,03$	$3,18 \pm 0,06$	$3,49 \pm 0,06$	$3,93 \pm 0,02$	-
$[\text{CoCl}_2(\text{NO}_3)_2]^{2-}$	$6,09 \pm 0,02$	$6,26 \pm 0,06$	$6,68 \pm 0,05$	$7,33 \pm 0,01$	-
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	$8,18 \pm 0,01$	$8,46 \pm 0,06$	$8,88 \pm 0,06$	$9,72 \pm 0,01$	-

*(Matijević i dr., 2010.)

V. IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavano je građenje kompleksa kobalta(II) sa hloridnim jonima u binarnim smešama koje sadrže jednu neorgansku so (amonijum-nitrat) i molekulski rastvarač i to pri različitom sastavu smeše i na različitim temperaturama. Ispitivani su sledeći binarni sistemi:

- ❖ amonijum-nitrat + formamid, sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ ($z = 2, 3, 4, 5, 6$ i 20),
- ❖ amonijum-nitrat + *N*-metilformamid, sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ ($z = 3, 4, 5, 6$ i 20) i
- ❖ amonijum-nitrat + *N,N*-dimetilformamid, sastava $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{DMF}$ ($z = 3$).

Cilj ovog istraživanja bio je proučavanje koordinacije, geometrije i stabilnosti nastalih kompleksa kobalta(II) sa hloridnim i nitratnim jonima, kao i molekulima rastvarača, a zatim pronalaženje kvalitativne i kvantitativne zavisnosti konstanti stabilnosti kompleksa kobalta(II) od temperature i molskog odnosa komponenti navedenih smeša (z). Ispitivanja su vršena *spektrofotometrijskom metodom*, pošto su kompleksi kobalta(II) obojeni. Dobijeni rezultati mogu se sumirati na sledeći način:

- ❖ Snimljeni su apsorpcioni spektri kobalta(II) u svim ispitivanim sistemima u vidljivoj oblasti spektra (400-800 nm) pri različitoj koncentraciji kobalta(II) i hloridnih jona na pet različitih temperatura: 308,15; 318,15; 328,15; 338,15 i 348,15 K. Analizom spektara izvedeni su zaključci o geometriji nagrađenih kompleksa. Na osnovu položaja apsorpcionog maksimuma i vrednosti prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta zaključeno je da se u odsustvu hloridnih jona grade čestice sa oktaedarskom koordinacijom kobalta(II). Dodatak hlorida dovodi najpre do stvaranja mešovitih oktaedarskih kompleksa kobalta(II) sa nitratom, hloridom i molekulima rastvarača, uz značajnije pomeranje apsorpcionog maksimuma ka manjim energijama i veliki porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta. U prisustvu velike količine hloridnih jona, formiraju se samo kompleksi tipa $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, što upućuje na građenje kompleksa tipične tetraedarske geometrije.
- ❖ Poseban akcenat dat je na analizu uticaja temperature kao i sastava binarne smeše na oblik i položaj apsorpcionih spektara tj. na promenu spektralnih karakteristika sistema. Zapaženo je da u prisustvu hloridnih jona svi ispitivani sistemi pokazuju termohromni efekat, odnosno veliki porast prosečnog molarnog apsorpcionog koeficijenta sa porastom temperature. U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ se dešava brza konverzija geometrije kompleksa kobalta(II) iz oktaedarske u tetraedarsku, već na sobnoj temperaturi po dodatku malih količina hloridnih jona u ispitivani rastvor. Iz tog

razloga sistem $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{DMF}$ je klasifikovan kao medijum koji nije pogodan za proučavanje termohromnog efekta, te ga zbog toga nismo dalje ispitivali.

- ❖ Analizom rezultata spektrofotometrijskih merenja, pomoću odgovarajućih kompjuterskih programa (STAR i HYPSPREC), zaključeno je da se u sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ ($z = 2$ i 3) grade sledeće kompleksne čestice: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$, $[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, a u sistemima sa većim udelom FA ($z = 4, 5, 6$ i 20) grade se kompleksi tipa: $[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$, $[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. U sistemima $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ ($z = 3, 4, 5, 6$ i 20) obrazuju se kompleksi: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$, $[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$ i $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.
- ❖ Određene su konstante stabilnosti navedenih kompleksa u svim sistemima na različitim temperaturama. Pri istom sastavu sistema, na istoj temperaturi hloridni kompleksi u sistemu sa NMF su stabilniji od odgovarajućih hloridnih kompleksa u sistemu sa FA. Analiziran je i uticaj sastava sistema i temperature na vrednosti konstanti stabilnosti. Konstante stabilnosti svih kompleksa u svim sistemima rastu sa temperaturom. U sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ stabilnost kompleksa opada sa porastom FA u sistemu, dok u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ stabilnost kompleksa raste sa porastom sadržaja NMF.
- ❖ Pomoću izračunatih konstanti stabilnosti i eksperimentalno dobijenih apsorpcionih spektara izračunati su spektri za svaki kompleks. Na osnovu ovih spektara potvrđeno je postojanje oktaedarskih, deformisanih oktaedarskih i tetraedarskih kompleksa kobalta(II) u ispitivanim sistemima.
- ❖ Osim toga, na osnovu konstanti stabilnosti dobijenih na različitim temperaturama izračunati su termodinamički parametri za reakcije građenja kompleksa. Proces građenja svih kompleksa u ispitivanim smešama je endoterman proces, a građenje kompleksa kobalta(II) je favorizovano usled povećanja entropije sistema.
- ❖ U svrhu dobijanja rastvora kobalta(II) koji ne sadrži hloridne jone, a koji smo koristili u toku spektrofotometrijskih merenja u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$, sintetisan je bezvodni $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$. Struktura i sastav kristala $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ potvrđeni su rendgeno-strukturnom i termičkom analizom.

U radu je izvršena i fizičko-hemijska karakterizacija svih navedenih smeša merenjem gustine, električne provodljivosti i viskoznosti ispitivanih sistema. Iz dobijenih vrednosti za gustine izračunate su parcijalne i prividne molarne zapremine pojedinih komponenti, odnosno njihove vrednosti pri beskonačnom razblaženju rastvora. Isto tako, izračunati su i koeficijenti termičkog širenja rastvora pri različitim koncentracijama amonijum-nitrata u ispitivanom temperaturskom intervalu. Na osnovu dobijenih rezultata diskutovane su interakcije u ispitivanim smešama, kao i njihov uticaj na formiranje kompleksa kobalta(II). Na osnovu dobijenih podataka izračunatih *volumetrijskih osobina* izvedeni su sledeći zaključci:

- ❖ Gustine ispitivanih smeša opadaju u smeru: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ pri istom odnosu komponenata sistema i na istoj temperaturi.
- ❖ Gustine svih ispitivanih sistemima opadaju sa porastom temperature i udela molekuskog rastvarača.
- ❖ Promene vrednosti gustina rastvora se brže menjaju u oblastima razblaženih rastvora, gde su dominante dipol-dipol i jon-dipol interakcije u odnosu na koncentrovane rastvore, gde su dominantne jon-jon interakcije.

- ❖ Prividne molarne zapremine amonijum-nitrata opadaju sa temperaturom u oblasti razblaženih rastvora, a rastu sa temperaturom u oblasti koncentrovanih rastvora kada su u pitanju protični rastvarači (FA i NMF), dok u slučaju aprotičnih (DMF) one opadaju sa temperaturom.
- ❖ Parcijalne molarne zapremine rastvarača se neznatno menjaju sa promenom sastava sistema, ove promene su nešto izraženije u sistemu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ u odnosu na sisteme $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ i $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$.
- ❖ Parcijalne molarne zapremine amonijum-nitratata opadaju sa temperaturom u prisustvu rastvarača veće solvaracione moći, što je najizraženije kod sistema sa DMF.
- ❖ Termički koeficijenti širenja rastvora u svim ispitivanim sistema opadaju sa povećanjem udela amonijum-nitrata, povećanjem temperature brže se širiti sistem koji kao komponentu sistema sadrži aprotični rastvarač

Rezultati dobijeni *konduktometrijskim merenjima* pokazuju da električna provodljivost ispitivanih sistema opada u nizu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$, pri istom molalitetu amonijum-nitrata i na istoj temperaturi, što je posledica efikasnosti rastvarača da podstiče disocijaciju jonskih parova rastvorka, njihove sposobnosti da solvatišu jone/jonske parove kao i veličine solvatisane čestice. Iz molarne provodljivosti izračunate su odgovarajuće konstante disocijacije i stepen disocijacije amonijum-nitrata.

Merenjem viskoznosti dobijene su dodatne informacije o fizičko-hemijskim svojstvima sistema $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$. Dobijeni rezultati pokazuju da viskoznost raste sa porastom koncentracije amonijum-nitrata, a opada sa povećanjem temperature. Promena viskoznosti u zavisnosti od temperature opisana je *Vogel-Fulcher-Tamann*-ovom jednačinom, a promena sa sastavom opisana je *Ismail*-ovom i *Jones-Dole*-ovom jednačinom, gde su dobijena dobra slaganja sa eksperimentalnim rezultatima.

Dobijeni rezultati volumetrijskih i spektroskopskih merenja su diskutovani sa stanovišta interakcija u ispitivanim sistemima, čime je objašnjen uticaj samih interakcija na spektralne promene kompleksa kobalta(II) u ispitivanim medijumima.

Od sistema koji su ispitani u ovoj doktorskoj disertaciji najveći potencijal za praktičnu primenu kao medijum u kome je najizraženiji termohromizam kompleksa kobalta(II), pokazao je sistem koji pored amonijum-nitrata kao molekularni rastvarač sadrži NMF.

VI. SUMMARY

Thermochromic behaviour of cobalt(II) chloro complexes in three ammonium nitrate binary mixtures with organic solvents was investigated at different temperatures and compositions:

- ❖ ammonium nitrate + formamide, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ ($z = 2, 3, 4, 5, 6$ and 20);
- ❖ ammonium nitrate + *N*-methylformamide, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ ($z = 3, 4, 5, 6$ and 20);
- ❖ ammonium nitrate + *N,N*-dimethylformamide, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{DMF}$ ($z = 3$).

The aim of this study was to examine the coordination, geometry, formation and stability of the cobalt(II) complexes with different ligands (chloride ions, nitrate ions and solvent molecules). Also, a qualitative and quantitative correlation of the stability constants with temperature and the organic component/ammonium nitrate mole ratio (z) was discussed. The study was performed by the spectrophotometric method, since the cobalt(II) complexes are coloured. The results can be summarized as follows:

- ❖ Absorption spectra of cobalt(II) for all investigated systems were recorded in the wavelength range (400-800 nm) in the presence of different cobalt(II) and chloride concentrations at five temperatures: 308.15; 318.15; 328.15; 338.15 and 348.15 K. Based on the position of the absorption maximum, and the values of the overall molar absorption coefficient, it can be concluded that in the absence of chloride ions, an octahedral cobalt(II) complexes were formed. Addition of chloride ions leads first to the formation of mixed octahedral cobalt(II) complexes with nitrate, chloride and solvent molecules, with a significant shift of the absorption maximum to lower energies and a large increase of the overall molar absorption coefficient. In the presence of a large amounts of chloride ions, only tetrahedral complexes $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ were formed.
- ❖ It was showed that addition of chloride ions in the investigated systems caused change of the spectral bands shape, and increasing of the absorption maxima. This was ascribed to thermochromic behaviour of cobalt(II) complex species in the studied systems.
- ❖ From an analysis of the spectra using the STAR and HYPSPPEC computer programs, it was concluded that: in the systems of $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ ($z = 2$ and 3) the following complexes were formed: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{FA})_2]$, $[\text{CoCl}_2(\text{FA})_2]$ and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, but in the systems of $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{FA}$ where $z = 4, 5, 6$ or 20 complexes with mixed ligands will be different: $[\text{CoCl}(\text{NO}_3)(\text{FA})_4]$, $[\text{CoCl}_3(\text{FA})_3]^-$ and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. In the mixtures with NMF i.e. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ ($z = 3, 4, 5, 6$ and 20) the following complex species were

detected: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4(\text{NMF})_2]^{2-}$, $[\text{CoCl}_3(\text{NO}_3)(\text{NMF})_2]^{2-}$ and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. In the mixtures with DMF, even at low chloride concentration, only tetrahedral $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ was formed.

- ❖ Comparing the stability of obtained cobalt(II) complexes in the mixtures with FA and NMF, it was concluded that complexes in NMF are more stable than corresponding complexes in FA at the same temperature. Also, values of the stability constants in all systems increase with increasing temperature. Opposite behaviour i.e. decreasing of the stability constant values is obtained in the mixtures containing FA with increasing of the FA content. Complexes in the $\text{NH}_4\text{NO}_3 + z\text{NMF}$ are more stable at higher z .
- ❖ Using the stability constants, resolved species spectra for each complex were calculated. Octahedral or severely distorted octahedral geometry was confirmed for all complexes except the tetrahedral $[\text{CoCl}_4]^{2-}$.
- ❖ Thermodynamic parameters were calculated using the temperature dependence of stability constants we determined. Complex formation in all systems is endothermic process followed with higher entropy values.
- ❖ Anhydrous $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ was synthesized during the experiments. Structure of $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{NMF}$ crystals was confirmed by X-ray analysis.
- ❖ It was found that the size of the organic component and its relative permittivity have the biggest influence on thermochromism of cobalt(II) complexes. Careful selection of the organic solvent and also the chloride concentration can be adjusted to favour the change of the geometry from octahedral to tetrahedral. Hence, additional chemical energy can be stored in such system. Because the effective working temperatures match very well with that readily achievable under sunlight, these thermochromic systems present an example of novel materials suitable for auto-regulated protection and energy storage.

The second part of this work included the physical-chemical characterization of all studied mixtures: density, electrical conductivity and viscosity were measured. From the obtained density values, the partial and apparent molar volumes of the pure components and their volumes at infinite dilution were calculated. Also, the thermal expansion coefficients at different ammonium nitrate concentrations were derived. Based on these results, the solute – solvent interactions in these mixtures and their influence on the cobalt(II) complex formation were discussed. On the basis of the calculated volumetric properties, the following conclusions can be drawn:

- ❖ Density decreases in all investigated mixtures in the following direction: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$ at the same component mole ratio and at the same temperature.
- ❖ Density of all investigated systems decreases with increasing temperature and molecular solvent mole ratio.
- ❖ Changes in the solution density is rapidly changing in dilute solutions, where the dipole-dipole and ion-dipole interactions are predominant in relation to the concentrated solution, where the ion-ion interactions are dominant.
- ❖ Apparent molar volumes of ammonium nitrate decreasing with temperature in dilute solutions, and increase with temperature in concentrated solutions in the protic solvents (FA and NMF), while in the case of aprotic (DMF), the behaviour is opposite.

- ❖ Partial molar volumes of solvent slightly vary with the variation of the system composition. These changes were more pronounced in the system of $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$, compared to systems $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$ and $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$.
- ❖ Partial molar volumes of ammonium nitrate decrease with temperature in the presence of solvent with higher solvation ability. This is most pronounced in the system with DMF.
- ❖ Thermal expansion coefficients of the solution in all tested systems decrease with increasing use of ammonium nitrate
- ❖ Thermal expansion coefficients of the solution in all systems decrease with increasing ammonium nitrate concentration. Increase of the temperature will expand the system with an aprotic solvent more rapidly.

The results obtained by the conductometric measurements show that the electrical conductivity of the systems decreases in the following order: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF} > \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$, due to the different size of the solvent molecules as well as their ability to solvate ions.

Viscosity measurements were performed only for the system of $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$. The results show that the viscosity increases with increasing the ammonium nitrate concentration and decreases with the increasing temperature.

In the third part of the thesis, the influence of the volumetric properties and the nature of the interactions in the investigated mixtures on the complex formation were discussed. The spectral changes, geometry and structure of the complexes were analyzed. It was concluded, that the greatest potential for practical application as a thermochromic material suitable for solar energy storage and simultaneous shading protection showed a system that contains NMF as molecular solvent.

VII. LITERATURA

- Abdulagatov, I.M.; Azizov, N.D.; *J. Chem. Eng. Data* 49, **2004**, 1444.
- Ahrland, S.; Björk, N.O.; *Coord. Chem. Rev.* 16, **1976**, 115.
- Ahrland, S.; Ishiguro, S.I.; Persson, I.; *Acta Chem. Scand.* 40, **1986**, 595.
- Ahrland, S.; Nilsson, K.; Tagesson, B.; *Acta Chem. Scand.* 37, **1983**, 193.
- Ahrland, S.; Rawsthorne, J.; *Acta Chem. Scand.* 24, **1970**, 157.
- Akhter, M.S.; Alawi, S.M.; *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects* 219, **2003**, 281.
- Ali, A.; Nain, A.K.; *Indian J. Chem. A* 35, **1996**, 751.
- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacomazzo, C.; Gualardi, A.; *J. Appl. Cryst.* 26, **1993**, 343.
- Alvarez-Funes, A.; Hill, D.G.; *J. Phys. Chem.* 67, **1963**, 1573.
- Alves, W.A.; Antunes, O.A.C.; Hollauer, E.; *Vib. Spectrosc.* 40, **2006**, 257.
- Angell, C.A.; Gruen, D.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 5192.
- Angell, C.A.; Gruen, D.M.; *J. Inorg. Nuclear Chem.* 29, **1967**, 2243.
- Angell, C.A.; *J. Electrochem. Soc.* 112, **1965**, 1124.
- Aoyagi, N.; Shimojo, K.; Brooks, N.R.; Nagaishi, R.; Naganawa, H.; Hecke, K.V.; Meervelt, L.V.; Binnemans, K.; Kimura, T.; *Chem. Commun.* 47, **2011**, 4490.
- van Artsdalen, E.R.; *J. Phys. Chem.* 60, **1956**, 172.
- Attri, P.; Venkatesu, P.; Kumar, A.; *J. Phys. Chem. B* 114, **2010**, 13415.
- Babić, D.; Nikolić, R.; Gadžurić, S.; Zsigrai, I.; *High Temp. Mater. Proc.* 5, **2001**, 595.
- Bailey, R.A.; Janz, G.J.; *The Chemistry of Nonaqueous Solvents*, ed. Lagowski, J.J., Academic Press, New York, **1966**.
- Ballhausen, S.J.; Leibr, A.D.; *J. Mol. Spectr.* 2, **1958**, 342.
- Banić, N.; Vraneš, M.; Abramović, B.; Csanadi, J.; Gadžurić, S.; nepublikovani rezultati, **2013**.
- Barkatt, A.; Angell, C.A.; *J. Phys. Chem.* 79, **1975**, 2192.
- Bellisent-Funel, M.C.; Nasr, S.; Bosio, L.; *J. Chem. Phys.* 106, **1997**, 7913.
- Beltrán, J.L.; Codony, R.; Prat, M.D.; *Anal. Chim. Acta* 276, **1993**, 441.
- Bengtsson, L.; Holmberg, B.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 85, **1989**, 317.
- Bhuiyan, M.M.H.; Uddin, M.H.; *J. Mol. Liq.* 138, **2008**, 139.
- Bixler, J.W.; Larson, T.M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36, **1974**, 224.
- Bjerrum, J.; Halonin, A.S.; Skibsted, L.H.; *Acta Chem. Scand. A* 29, **1975**, 326.
- Bjerrum, J.; Halonin, A.S.; Skibsted, L.H.; *J. Phys. Chem.* 79, **1975a**, 2192.
- Blander, M.; *J. Phys. Chem.* 34, **1961**, 432.
- Blander, M.; *J. Phys. Chem.* 63, **1959**, 1262.

- Bolles, T.F.; Drago, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.* 88, **1966**, 3921.
- Bombi, G.G.; Sacchetto, G.A.; Macca, C.; *J. Electroanal. Chem.* 36, **1972**, 47.
- Bombi, G.G.; Sacchetto, G.A.; Macca, C.; *J. Electroanal. Chem.* 42, **1973**, 373.
- Bombi, G.G.; Sacchetto, G.A.; Macca, C.; *J. Electroanal. Chem.* 63, **1975**, 221.
- Braunstein, H.; Braunstein, J.; Hardesty, P.T.; *J. Phys. Chem.* 77, **1973**, 1907.
- Braunstein, J.; Blander, M.; Lindgren, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.* 84, **1962**, 1529.
- Braunstein, J.; Braunstein, H.; *Chem. Comm.* **1971**, 565.
- Braunstein, J.; Brill, J.D.; *J. Phys. Chem.* 70, **1966**, 1261.
- Braunstein, J.; Hagman, R.E.; *J. Phys. Chem.* 67, **1963**, 2881.
- Braunstein, J.; *Inorg. Chim. Acta* 2, **1968**, 19.
- Braunstein, J.; *J. Phys. Chem.* 71, **1967**, 3402.
- Braunstein, J.; Minano, A.S.; *Inorg. Chem.* 3, **1964**, 218.
- Braunstein, J.; Minano, A.S.; *Inorg. Chem.* 5, **1966**, 942.
- Briegleb, G.; *Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplex*, Springer, Berlin - Göttingen - Heidelberg, **1961**.
- Brown, G.H.; *Photochromism*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1971**.
- Bruno, P.; Della Monica, M.; *Electrochim. Acta*, 20, **1975**, 179.
- Bruno, P.; Della Monica, M.; *Electrochim. Acta* 21, **1976**, 799.
- Buffagni, S.; Dunn, T.M.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 5105.
- Burger, K.; *Solvation ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1983**.
- Campos, V.; Marigliano, A.C.G.; Sólamo, H.N.; *J. Chem. Eng. Data* 53, **2008**, 211.
- Campos, T.B.C.; da Silva, E.F.; Alves, W.A.; *Vib. Spectro.* 65, **2013**, 24.
- Carmona, N.; Bouzasa, V.; Jiménez, F.; Plaza, M.; Pérez, L.; García, M.A.; Villegas, M.A.; Llopis, J.; *Sens. Actuators B* 145, **2010**, 139.
- Cases, A.M.; Marigliano, A.C.G.; Bonatti, C.M.; Solimo H.N.; *J. Chem. Eng. Data* 46, **2001**, 712.
- Chalaris, M.; Samios, J.; *J. Mol. Liq.* 78, **1998**, 201.
- Chalaris, M.; Samios, J.; *J. Chem. Phys.* 112, **2000**, 8581.
- Choudhary, S.; Sengwa, R.J.; *J. Mol. Liq.* 175, **2012**, 33.
- Christie, J.H.; Ostergang, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.* 82, **1962**, 1841.
- Claisen, L.; *Liebigs Ann. Chem.* 291, **1896**, 25.
- Colaianni, S.E.M.; Nielsen, O.F.; *J. Mol. Struct.* 347, **1995**, 267.
- Condon, C.U.; *Phys. Rev.* 32, **1928**, 858.
- Cotton, F.A.; Bergman, J.G.; *J. Am. Chem. Soc.* 86, **1964**, 2941.
- Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- Covington, A.K.; Dickinson, T.; *Physical Chemistry of Organic Solvent Systems*, Plenum, London - New York, **1973**.
- Dawson, L.R.; Chaudet, J.H.; *J. Chem. Phys.* 19, **1951**, 771.
- Day, J.H.; *Chem. Rev.* 68, **1968**, 649.
- Deb, S.K.; Chopoorian, J.A.; *J. Appl. Phys.*, 37, **1968**, 4818.
- Dellien, I.; *Thermochim. Acta* 55, **1982**, 181.

- Desfranois, C.; Periquet, V.; Curles, S.; Schermann, J.P.; Adamowicz, L.; *J. Phys. Chem.* 239, **1988**, 475.
- Dickinson, J.R.; Johnson, K.E.; *J. Mol. Spectrosc* 36, **1970**, 1.
- Diederich, F.; *Cyclophanes. Monographs in Supramolecular Chemistry*, ed. Stoddart, J.F., Royal Society of Chemistry, London, **1991**.
- Directive of the European Parliament and European Council 28/EC, **2009**.
- Dlihne, S.; Moldenhauer, F.; *Prog. Phys. Org. Chem.* 15, **1985**, 1.
- Drago, R.S.; Kroeger, M.K.; Stahlbush, J.R.; *Inorg. Chem.* 20, **1981**, 306.
- Drakenber, T.; Orsi, G.; *Chem. Commun.* **1971**, 1404.
- Drakenberg, T.; Forsen, S., *J. Phys. Chem.* 74, **1970**, 1.
- Duffy, J.A.; Ingram, M.D.; *J. Amer. Ceram. Soc.* 51, **1968**, 544.
- Duke, F.R.; Garfinkel, H.M.; *J. Phys. Chem. Soc.* 65, **1961**, 1627.
- Earle, M.J.; Gordon, C.M.; Plechkova, N.V.; Seddon, K.R.; Welton, T.; *Anal. Chem.* 79, **2007**, 758.
- El-Ayaan, U.; Murata, F.; Fukuda, Y.; *Monatsh. Chem.* 132, **2001**, 1279.
- Fawcett, W.R.; Liu, G.; Kessler, T.E.; *J. Phys. Chem.* 97, **1993**, 9293.
- Fine, D.; *J. Am. Chem. Soc.* 84, **1962**, 1139.
- Fitzgerald, W.R.; Watts, D.W.; *Aust. J. Chem.* 19, **1966**, 1411.
- Flaherti, T.P.; Braunstein, J.; *Inorg. Chem. Acta.* 1, **1967**, 335.
- Franck, J.; *Trans. Faraday Soc.* 21, **1926**, 536.
- Frank, H.S.; Thompson, P.T.; *The Structure of Electrolytic Solution*, ed. Hammer, W.J., John Wiley & Sons, New York, **1959**.
- Freire, A.I.; Freire, W.A.; *Spectrochim. Acta Part A* 89, **2012**, 259.
- Fu, A.; Du, D.; Zhou, Z.; *Int. J. Quantum Chem.* 97, **2004**, 865.
- Fujii, K.; Kumai, T.; Takamuku, T.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S.; *J. Phys. Chem. A* 110, **2006**, 1798.
- Fujii, K.; Matsumoto, Y.; Kaieda, Y.; Kobayashi, D.; Umebayashi, Y.; Ishiguro, S.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, 85, **2006**, 567.
- Fujii, K.; Umebayashi, K.Y.; Kanzaki, R.; Kobayashi, D.; Matsuura, R.; Ishiguro, S.; *J. Sol. Chem.*, 34, **2005**, 739.
- Fulcher, G.S.; *J. Am. Ceram. Soc.* 8, **1925**, 339.
- Gadžurić, S.; Vraneš, M.; Dožić, S.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 105, **2012**, 309.
- Gadžurić, S.; Zsigrai, I.; Vraneš, M.; Dožić, S.; *J. Mol. Liq.* 152, **2010**, 34.
- Gadžurić, S.B.; Matijević, B.M.; Zsigrai, I.J.; Vraneš, M.B.; *J. Mol. Liq.* 159, **2011**, 157.
- Gadžurić, S.B.; Zsigrai, I.J.; Nikolić, R.; Proc. 6th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry "Physical Chemistry 2002", September 26-28, Belgrade, Yugoslavia, p.p. 726, **2002**.
- Gadžurić, S.B.; Zsigrai, I.J.; Nikolić, R.M.; Nagy, L.; *Z. Naturforsch.* 59a, **2004**, 602.
- Gajda, R.; Katrusiak, A.; *Cryst. Growth Des.* 11, **2011**, 4768.
- Gal, I.J.; Đurić, G.; Melovski, L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2066.
- Gal, I.J.; *Inorg. Chem.* 7, **1968**, 1611.
- Gal, I.J.; Nikolić, R.M.; Heraković, G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 104.
- Gal, I.J.; Stojić, D.; Nikolić, R.M.; *Inorg. Chem.* 18, **1979**, 1378.

- Gallo, V.; Mastroilli, P.; Nobile, C.F.; Romanazzi, G.; Suranna, G.P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 4339.
- Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *Ann. di Chimica* **89**, **1999**, 45.
- Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *Talanta* **43**, **1996**, 1739.
- Gardener, M.; Perry, C.; *Monatsh. Chem.* **134**, **2003**, 381.
- Gardiner, D.J.; Lees, A.J.; Straughan, B.P.; *J. Mol. Struct.* **53**, **1979**, 15.
- Gaur, H.C.; Bansal, N.P.; *Trans Faraday Soc.* **76**, **1971**, 1368.
- Geng, Y.; Wang, T.; Yu, D.; Peng, C.; Lui, H.; Hu, Y.; *Chinese J. Chem. Eng. Data* **16**, **2008**, 256.
- Goldsack, D.E.; Franchetto, R.; *Can. J. Chem.* **55**, **1977**, 1062.
- Gruen, D.M.; McBeth, R.L.; *Pure Appl. Chem.* **6**, **1963**, 23.
- Gu, C.D.; Tu, J.P.; *RSC Adv.* **1**, **2011**, 1220.
- Gupta, R.K.; Gaur, H.C.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **78**, **1982**, 7.
- Gutman, V.; *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York - London, **1978**.
- Gutmann, V.; *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer, Vienna - New York, **1968**.
- Hammami, F.; Bahri, M.; Nasr, S.; Jaidane, N.; Oummezzine, M.; Cortes, R.; *J. Chem. Phys.* **119**, **2003**, 4419.
- Harris, K.R.; Kanakubo, M.; Woolf, L.A.; *J. Chem. Eng. Data* **52**, **2007**, 1080.
- Hayashi, H.; Akabori, M.; Ogawa, T.; Minato, K.; *Z. Naturforsch.* **59a**, **2004**, 1.
- Hemmingsson, S.; Holmberg, B.; *Inorg. Chem.* **19**, **1980**, 2242.
- Hepler, J.G.; *Can. J. Chem.* **47**, **1969**, 4613.
- Hess, J.C.M.; Braunstein, J.; Braunstein, H.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, **1964**, 811.
- Hill, D.G.; Blander, M.; *J. Phys. Chem.* **65**, **1961**, 1866.
- Hirota, E.; Sugisaki, R.; Nielsen, C.J.; Sorerensen, G.D.; *J. Mol. Spectrosc.* **49**, **1974**, 251.
- Holmberg, B.; *Acta Chem. Scan.* **30**, **1976**, 641.
- Holmberg, B.; *Acta Chem. Scan.* **30**, **1976a**, 797.
- Holmberg, B.; Thomé, G.; *Acta Chem. Scan.* **34**, **1980a**, 421.
- Holmberg, B.; Thomé, G.; *Inorg. Chem.* **19**, **1980b**, 980.
- Holmberg, B.; Thomé, G.; *Inorg. Chem.* **19**, **1980c**, 2247.
- Holmberg, B.; Thomé, G.; *Inorg. Chem.* **19**, **1980d**, 2899.
- Holmberg, B.; Thomé, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* **77**, **1981**, 101.
- Houston, E.J.; *Chem. News* **24**, **1871**, 177.
- Inman, D.; Bockris, J.O.M.; *Trans. Faraday Soc.* **57**, **1961**, 2308.
- Ishiguro, S.; Jeliaskova, B.G.; Ohtaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, **1985**, 1143.
- Ishiguro, S.; Jeliaskova, B.G.; Ohtaki, H.; *J. Sol. Chem.* **16**, **1987**, 1.
- Ishiguro, S.; Ozutsumi, K.; Ohtaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, **1987**, 531.
- Ishiguro, S.; Ozutsumi, K.; Ohtaki, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **84**, **1988**, 2409.
- Israelachvili, J.N.; *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, **1992**.
- Jeffrey, G. A.; Saenger, W.; *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**.
- John, O.; Bockris, K.M.; *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, **1970**.

- Jorgensen, W.L.; Swenson, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 569.
- Jung, O.S.; Lee, Y.A.; Kim, K.M.; Cho, Y.; Sohn, Y.S.; *Bull. Korean Chem Soc.* 17, **1996**, 872.
- Kang, Y.K.; Park, H.S.; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* 676, **2004**, 171.
- Kerridge, D.H.; *Chem. Soc. Rev.* 17, **1988**, 181.
- Kerridge, D.H.; Carthey, N.; *Thermochim. Acta* 55, **1982**, 327.
- Kerridge, D.H.; Nikolić, R.M.; Stojić, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1986**, 1663.
- Kerridge, D.H.; Sturton, I.A.; *Inorg. Chim. Acta* 10, **1974**, 13.
- Kitamura, T.; Ichise, M.; Kojima, T.; *Denki Kagaku* 3, **1975**, 119.
- Kitamura, T.; Ichise, M.; Kojima, T.; *Denki Kagaku* 12, **1975a**, 703.
- Konrat, R.; Sterk, H.; *J. Phys. Chem.* 94, **1990**, 1291.
- Koppel, A.; Palm, V.A.; *Advances in Linear Free Energy Relationships*, ed. Chapman, N.B.; Shorter, J., Plenum Press, London, **1972**.
- Kraus, C.A.J.; *Chem. Educ.* 35, **1958**, 324.
- Kundt, A.; *Chem. Zentralbl.* **1878**, 498.
- Kürklü, A.; *Renew. Energy* 13, **1998**, 89.
- Kurland, R.J.; Wilson, E.B.; *J. Chem. Phys.* 27, **1957**, 585.
- Kuroiwa, K.; Shibata, T.; Takada, A.; Nemoto, N.; Kimizuka, N.; *J. Am. Chem. Soc.* 126, **2004**, 2016.
- Landgon, S.P.; Hickman, J.A.; *Toxicology* 43, **1987**, 239.
- Lees, A.J.; Straughan, B.P.; Gardiner, D.J.; *J. Mol. Struct.* 71, **1981**, 61.
- Letchera, T.M.; Whitehead, P.G.; *J. Chem. Thermodyn.* 31, **1999**, 1537.
- Libuš, Z.; Tialowska, H.; *J. Sol. Chem.* 4, **1975**, 1011.
- Lin, R.Y.; Dannhauser, W.; *J. Phys. Chem.* 67, **1963**, 1805.
- Linert, W.; Bauer, G.; Jameson, R.F.; Taha, A.; *J. Coord. Chem.* 42, **1997**, 211.
- Linert, W.; Fukuda, Y.; *Trends Inorg. Chem.* 6, **1999**, 19.
- Linert, W.; Fukuda, Y.; Camard, A.; *Coord. Chem. Rev.* 218, **2001**, 113.
- Liquornik, M.; Irvine, J.W.; *Inorg. Chem.* 9, **1970**, 1330.
- Liu, T.; Yu, Z.; Han, L.; Wang, X.; Liu, C.; *Gene* 496, **2012**, 136.
- Luzar, A.; Soper, A.K.; Chandler, D.; *J. Chem. Phys.* 99, **1993**, 6836.
- Mahiuddin, S.; Ismail, K. *J. Phys. Chem.*, 87, **1983**, 5241.
- Manning, D.L.; Blander, M.; Braunstein, J.; *Inorg. Chem.* 2, **1963**, 345.
- Manning, D.L.; Blander, M.; *Inorg. Chem.* 1, **1962**, 594.
- Marcus, Y.; *Pure & Appl. Chem.* 55, **1983**, 977.
- Marcus, Y.; *Pure & Appl. Chem.* 57, **1985**, 1103.
- Mardyukov, A.; Sanchez-Garcia, E.; Rodziewicz, P.; Doltsinis, N.L.; Sander, W.; *J. Phys. Chem. A* 111, **2007**, 10552.
- Maria, P.C.; Gal, J.F.; *J. Phys. Chem.* 89, **1985**, 1296.
- Marigliano, A.C.G.; Solimo, H.N.; *J. Chem. Eng. Data* 47, **2002**, 796.
- Marinković, M.; Nikolić, R.; Savović, J.; Gadžurić, S.; Zsigrai, I.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 51, **1998**, 401.
- Mataga, N.; Kubota, T.; *Molecular Interactions and Electronic Spectra*, Dekker, New York, **1970**.

- Matijević, B.; *Građenje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u rastopima smeše neorganskih soli i polarnih prganskih jedinjenja*, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, **2011**.
- Matijević, B.; Zsigrai, I.; Vraneš, M.; Gadžurić S.; *J. Mol. Liq.* 154, **2010**, 82.
- Matijević, B.; Zsigrai, I.; Vraneš, M.; Gadžurić, S.; *J. Mol. Liq.* 169, **2012**, 117.
- Matsumiya, M.; Matsumoto, S.; *Z. Naturforsch.* 59a, **2004**, 711.
- Mayer, U.; Gutmann, V.; *Advanc. Inorg. Chem. Radiochem.* 17, **1975**, 189.
- Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W.; *Monatsh. Chem.* 108, **1977**, 489.
- Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W.; *Monatsh. Chem.* 106, **1975a**, 1235.
- Mayer, U.; Gutmann, V.; *Monatsh. Chem.* 101, **1970**, 912.
- Mayer, U.; Gutmann, V.; *Struct. Bond.* 12, **1972**.
- Mayer, U.; *Pure & Appl. Chem.* 41, **1975**, 291.
- Mayer, U.; *Pure & Appl. Chem.* 51, **1979**, 1697.
- Mecik, M.; Chudziak, A.; *J. Solution Chem.* 14, **1985**, 653.
- Mendez, J.; Gal, I.J.; Irvine, J.W.; *Inorg. Chem.* 7, **1968**, 1329.
- Mennucci, B.; da Silva, C.O.; *J. Phys. Chem. B* 112, **2008**, 6803.
- Mihajlov, A.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14, **2010**, 872.
- ter Meer, E.; *Ann. Chem.* 1, **1876**, 181.
- Nachtrieb, N.H.; Gruen, D.M.; *Anal. Chem.* 30, **1958**, 1893.
- Nain, A.K.; *J. Chem. Thermodyn.* 38, **2006**, 1362.
- Negre, N.; Goiran, M.; Boussekson, A.; Haasnoot, J.; Boukheddaden, K.; Askenazy, S.; Varret, F.; *Fr. Synth. Met.* 115, **2000**, 289.
- Nielsen, O.F.; Lund, P.A.; Praestgraad, E.; *J. Chem. Phys.* 77, **1982**, 3878.
- Nikolić, A.; Gobor, L.; Despotović, V.; Majkić, S.; *J. Mol. Liq.* 126, **2006**, 95.
- Nikolić, A.; Jović, B.; Krstić, V.; Tričković, J.; *J. Mol. Liq.* 133, **2007**, 39.
- Nikolić, R.; Stojić, D.; *Electrochim. Acta* 25, **1980**, 165.
- Noh, H.J.; Park, S.J.; In, S.J.; *J. Ind. Eng. Chem.* 16, **2010**, 200.
- Ohtaki, H.; Itoh, S.; Yamaguchi, T.; Ishiguro, S.I.; Rode, B.M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, **1983**, 3406.
- Ohtaki, H.; Katayama, N.; Ozutsumi, K.; Radnai, T.; *J. Mol. Liq.* 88, **2000**, 109.
- Ohtaki, H.; *J. Mol. Liq.* 103, **2003**, 3.
- Øye, H.A.; Gruen, D.M.; *Inorg. Chem.* 3, **1964**, 836.
- Øye, H.A.; Gruen, D.M.; *Inorg. Chem.* 4, **1965**, 1173.
- Ozutsumi, K.; Ishiguro, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 85, **1989**, 3747.
- Ozutsumi, K.; Ishiguro, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86, **1990**, 271.
- Ozutsumi, K.; Tohji, K.; Udagawa, Y.; Ishiguro, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64, **1991**, 1528.
- Pacák, P.; Sláma, I.; *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* 36, **1971**, 2988.
- Pal, A.; Singh, Y.P.; *J. Chem. Eng. Data* 40, **1995**, 818.
- Pan, P.; Susak, N.J.; *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, **1989**, 327.
- Papamatthaiakis, D.; Aroni, F.; Havredaki, V.; *J. Chem. Thermodyn.* 40, **2008**, 107.
- Peng, S.J.; Hou, H.Y.; Zhou, C.S.; Yang, T.; *J. Chem. Thermodyn.* 39, **2007**, 474.
- Perron, G.; Desrosiers, N.; Desnoyers, J.E.; *Can. J. Chem.* 54, **1976**, 2163.
- Persson, I.; *Pure & Appl. Chem.* 8, **1986**, 1153.
- Persson, I.; Sandström, M.; Goggin, P.L.; *Inorg. Chim. Acta* 129, **1987**, 183.

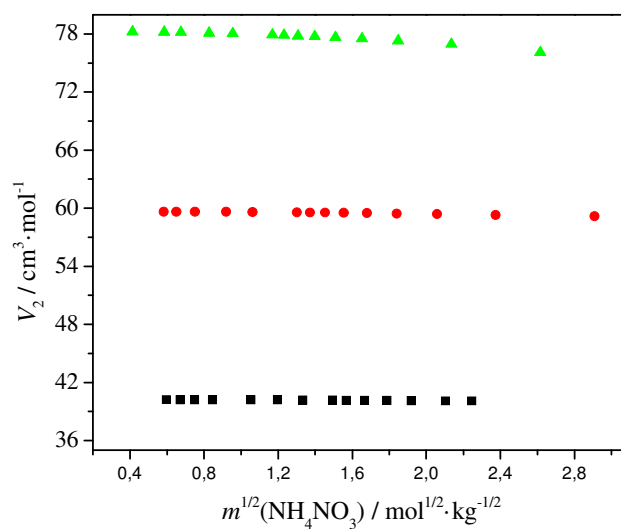
- Persson, I.; Sandström, M.; Soukup, R.W.; Schmid, R.; *J. Chem. Educ.* 62, **1985**, 459.
- Popov, A.I.; *Pure & Appl. Chem.* 51, **1979**, 101.
- Porai-Koshits, M.A.; *Kristall.* 1, **1956**, 291.
- Prařat, K.; Jadiyn, J.; Balanicka, S.; *J. Phys. Chem.* 87, **1983**, 1385.
- Puhovski, Y.P.; Rode, B.M.; *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 1566.
- Puhovski, Y.P.; Safonova, L.P.; Rode, B.M.; *J. Mol. Liq.* 103, **2003**, 15.
- Pukhovskii, Y.P.; Sakharov, D.V.; Safonova, L.P.; *J. Struct. Chem.* 43, **2002**, 284.
- Rabinovitz, M.; Pines, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 91, **1969**, 1585.
- Radnai, T.; Bako, I.; Jedlovszky, P.; Palinkas, G.; *Mol. Sim.* 16, **1996**, 345.
- Radnai, T.; Itoh, S.; Ohtaki, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61, **1988**, 3845.
- Radnai, T.; Megyes, T.; Bako, I.; Kosztolanyi, T.; Palinkas, G.; Ohtaki, H.; *J. Mol. Liq.* 110, **2004**, 123.
- Rani, M.; Maken, S.; *Thermochim. Acta* 559, **2013**, 98.
- Reddy, R.G.; *J. Phase. Equilib. Diff.* 27, **2006**, 210.
- Reichardt, C.; *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH Publishers, Weinheim, **1988**.
- Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K.; *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- Roy, M.; Sarkar, B.; Chanda, R.; *J. Chem. Eng. Data* 52, **2007**, 1630.
- Sadeghi, R.; Shekaari, H.; Hosseini, R.; *Int. J. Thermophys.* 30, **2009**, 1491.
- Saladino, R.; Crestini, C.; Pino, S.; Costanzo, G.; Di Mauro E.; *Phys. Life Rev.* 9, **2012**, 84.
- Saleh, M.A.; Begum, S.; Uddin, M.H.; *J. Mol. Liq.* 94, **2001**, 155.
- Savović, J.; Nikolić, R.; Kerridge, D.H.; *Fluid Phase Equilibria* 118, **1996**, 143.
- Savović, J.; Nikolić, R.; Veselinović, D.; *J. Sol. Chem.* 33, **2004**, 287.
- Sawada, K.; Onoda, T.; Suzuki, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1565.
- Scharlin, P.; Steinby, K.; Domanska, U.; *J. Chem. Thermodyn.* 34, **2002**, 927.
- Seddon, K.R.; Stark, M.; Torres, A.; *Pure Appl. Chem.* 20, **2000**, 2275.
- Sheldrick, G.M.; *Acta Cryst.* **2008**, 112.
- Sherry, A.D.; Purcell, K.F.; *J. Phys. Chem.* 74, **1970**, 3535.
- Shi, Y.; Zhou, Z.Y.; Zhang, H.T.; *J. Phys. Chem. A* 108, **2004**, 6414.
- Shoap, W.E.; Messner, A.E.; Schmidt, F.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 77, **1955**, 2683.
- Siegbahn, H.; Asplund, L.; Kelvfe, P.; Hamrin, K.; Karlsson, L.; Siegbahn, K.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 5, **1974**, 1059.
- Silva, E.F.; Siqueirab, L.J.A.; Alvesa, W.A.; *Vib. Spectrosc.* 55, **2011**, 273.
- Singh, N.B.; *Prog. Cryst. Growth Ch.* 183, **2002**.
- Singh, T.; Kumar, A.; *Vib. Spectrosc.* 55, **2011**, 119.
- Skibsted, L.H.; Bjerrum, J.; *Acta Chem. Scand A* 32, **1978**, 429.
- Službeni glasnik Republike Srbije, Ministarstvo rudarstva i energetike, 84/04, **2007**.
- Sone, K.; Fukuda, Y.; *Inorganic Thermochemistry in Inorganic Chemistry Concepts*, Springer, Berlin, **1987**.
- Sone, K.; Fukuda, Y.; *Ions and Molecules in Solution*, ed. Tanaka, N., Elsevier, Amsterdam, **1983**.
- Sone, K.; Fukuda, Y.; Mizusaki, J.; Moriyama, K.; *Monatsh. Chem.* 107, **1976**, 271.

- Stangret, J.; Piotrawicz, K.E.; Laskowska, K.F.T.; *Vib. Spectrosc.* 44, **2007**, 324.
- Stobbe, H.; *Liebigs Ann. Chem.* 326, **1903**, 347.
- Sundheim, B.R.; Harrington, G.; *J. Chem. Phys.* **31**, **1959**, 700.
- Sundheim, B.R.; Kukk, M.; *Discuss. Faraday Soc.* 32, **1961**, 49.
- Suzuki, H.; Ishiguro, S.; Ohtaki, H.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 86, **1990**, 2179.
- Swaddle, T.W.; Fabes, L.; *Chan. J. Chem.* 58, **1980**, 1418.
- Symons, M.C.R.; *Chem. Soc. Rev.* 12, **1983**, 1.
- Tananaev, I.V.; Dzhurinskii, B.F.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 134, **1960**, 1374.
- Tananaev, I.V.; Dzhurinskii, B.F.; *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 135, **1960a**, 94.
- Telkes, M.; *ASHRAE*, 16, **1974**, 38.
- Tešić, M.; Kiss, F.; Zavargo, Z.; *Renew. Sust. Energ. Rev.* 15, **2011**, 752.
- Thomas, C.; Braunstein, J.; *J. Phys. Chem.* 68, **1964**, 947.
- Thomas, D.G.; *J. Colloid. Chem.* 20, **1965**, 267.
- Torii, H.; Tasumi, M.; *Int. J. Quantum Chem.* 70, **1998**, 241.
- Torii, H.; Tatsumi, M.; *J. Phys. Chem. A* 104, **2000**, 4174.
- Trulove, P. C.; Mantz, R. C.; *Ionic Liquids in Synthesis*, ed. Wasserscheid, P.; Welton, T., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- Tubbs, J.D.; Hoffmann, M.M.; *J. Solution Chem.* 33, **2004**, 381.
- Tumidajski, P.J.; Blander, M.; *J. Phys. Chem.* 99, **1995**, 9992.
- Vallet, C.E.; Braunstein, J.; *J. Phys. Chem.* 77, **1973**, 2672.
- Vassilev, N.G.; Dimitrov, V.S.; *J. Mol. Struct.* 484, **1999**, 39.
- Venkatesu, P.; Lee, M.J.; Lin, H.M.; *J. Chem. Thermodyn.* 37, **2005**, 996.
- Venkatesu, P.; Rao, M.V.P.; *J. Chem. Thermodyn.* 30, **1998**, 207.
- de Visser, C.; Pel, P.; Somsen, G.; *J. Sol. Chem.* 6, **1977**, 571.
- Vraneš, M.; Dožić, S.; Đerić, V.; Gadžurić, S.; *J. Chem. Eng. Data* 58, **2013**, 1092.
- Vraneš, M.; Dožić, S.; Gadžurić, S.; International Science Conference - Reporting for Sustainability, May 7-10, Bečići, Montenegro, p.p. 343, **2013a**.
- Vraneš, M.; Gadžurić, S.; Zsigrai, I.; *J. Mol. Liq.* 135, **2007**, 135.
- Vraneš, M.; Gadžurić, S.; Zsigrai, I.; *J. Mol. Liq.* 145, **2009**, 14.
- Vraneš, M.; Gadžurić, S.; Dožić, S.; Zsigrai, I.; *J. Chem. Eng. Data* 55, **2010**, 2000.
- Vraneš, M.; Zec, N.; Tot, A.; Papović, S.; Dožić, S.; Gadžurić, S.; *J. Chem. Thermodyn.* doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.034, **2013**.
- Waddington, T.C.; *Nichtwässrige Lösungsmittel*, UTE Hüthig, Heidelberg, **1972**.
- Wagner-Czuderna, E.; Boron-Cegiełkowska, A.; Orłowska, E.; Kalinowski, M.K.; *Transition Met. Chem.* 29, **2004**, 61.
- Wang, J.; Tian, Y.; Zhao, Y.; Zhuo, K.; *Green Chem.* 5, **2003**, 618.
- Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angewandte Chemie, International Edition*, Verlag GmbH & Co, Weinheim, **2000**.
- Watt, W.J.; Blander, M.; *J. Phys. Chem.* 64, **1960**, 729.
- Wei, X.; Yu, L.; Wang, D.; Jina, X.; Chen, G.; *Green Chem.* 10, **2008**, 296.
- Wei, X.; Yu, L.; Jina, X.; Wang, D.; Chen, G.Z.; *Adv. Mater.* 21, **2009**, 776.
- White, S.H.; Inman, D.; Jones, B.; *Trans Faraday Soc.* 64, **1968**, 2841.
- Widegren, J.A.; Saurer, E.M.; Marsh, K.N.; Magee, J.W.; *J. Chem. Thermodyn.* 37, **2005**, 569.

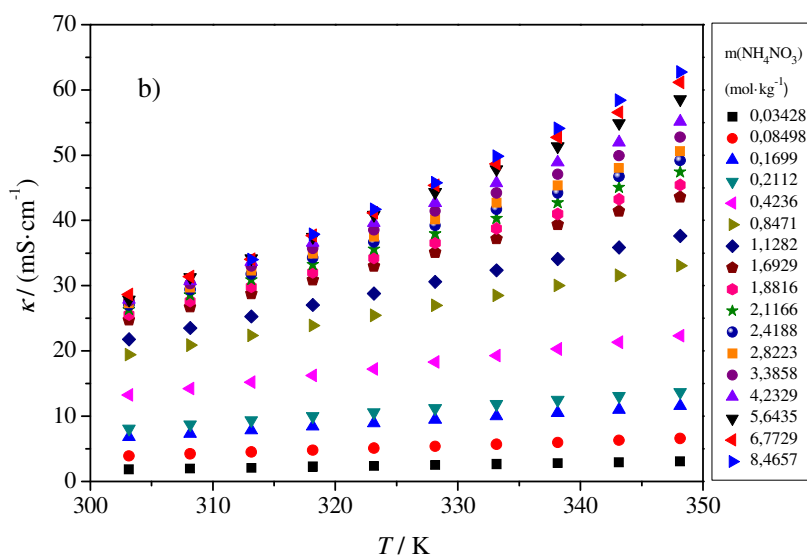
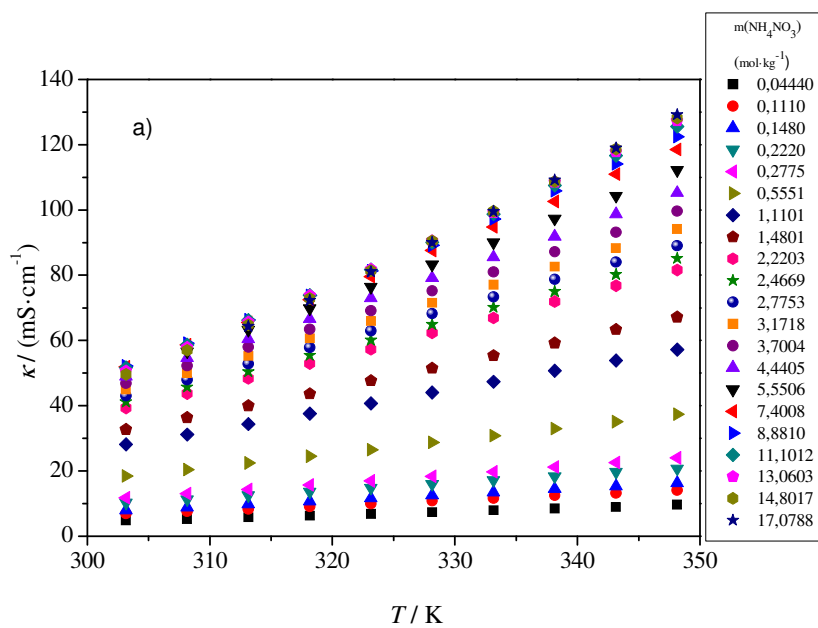
- Zamir, T.; Tasleem, S.; Uddin, F.; Durrani, S.; *J. Chem. Eng. Data* 55, **2010**, 666.
- Zhao, Y.; Wang, X.; Lu, J.; *J. Chem. Eng. Data* 45, **2000**, 440.
- Zsigrai, I.J.; Bjelica, L.J.; Szécsényi, K.M.; *Bull. Soc. Chim.* 49, **1984**, 633.
- Zsigrai, I.J.; Gadzuric, S.B.; *J. Serb. Chem. Soc.* 62, **1997**, 581.
- Zsigrai, I.J.; Gadžurić, S.; Nikolić, R.; *High Temp. Mater. Proc.* 5, **2001**, 573.
- Zsigrai, I.; Gadžurić, S.; Nikolić, R.; Nagy, L.; *Z. Naturforsch.* 59a, **2004**, 602.
- Zsigrai, I.; Gadžurić, S.; Matijević, B.; *Z. Naturforsch.* 60a, **2005**, 201.
- Zsigrai, I.J.; Mićović, M.R.; Gal, I.J.; *Croat. Chem. Acta* 54, **1979**, 321.
- Zsigrai, I.J.; Novakov, Z.; *Sci. Int. (Lahore)* 3, **1991**, 203.
- Zsigrai, I.J.; Novakov, Z.; *J. Serb. Chem. Soc.* 59, **1994**, 829.
- Zsigrai, I.J.; Szécsényi, K.M.; *Bull. Soc. Chim.* 48, **1983**, 731.
- Zsigrai, I.J.; Szécsényi, K.M.; *J. Serb. Chem. Soc.* 55, **1990**, 291.

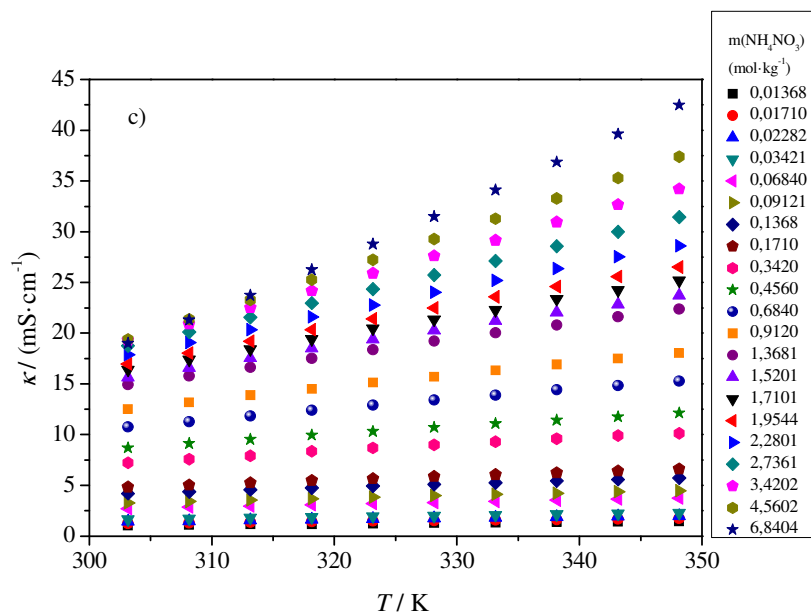
VIII. PRILOG

SLIKE

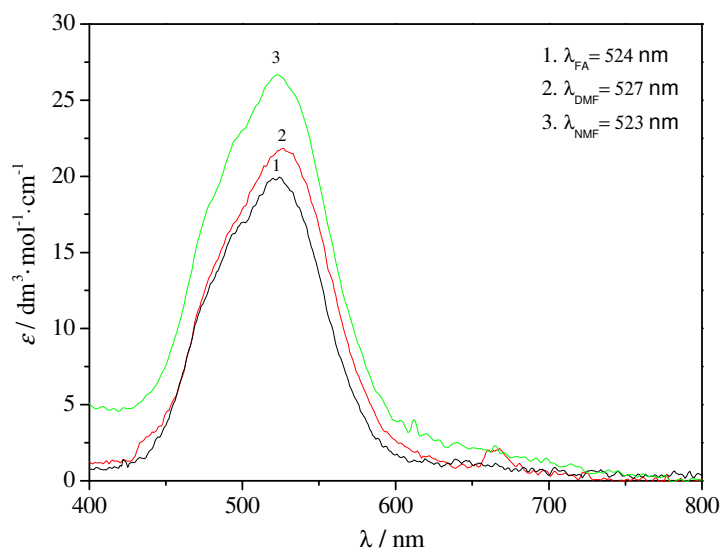


*Slika S4.1. Parcijalne molarne zapremine rastvarača:
■ FA, ● NMF i ▲ DMF u funkciji kvadratnog korena molalитета amonijum-nitrata u
ispitivanim sistemima*





Slika S4.2. Promena specifične provodljivosti sa temperaturom u ispitivanim sistemima: a) NH_4NO_3 + FA, b) NH_4NO_3 + NMF, c) NH_4NO_3 + DMF



Slika S.4.3. Apsorpcioni spektar kobalta(II) u FA, NMF i DMF na temperaturi od 308,15 K; $m(\text{Co}^{2+}) = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

TABELE

Tabela T4.1. Električna provodljivost u ispitivanim sistemima na različitim temperaturama

$m(\text{NH}_4\text{NO}_3) /$ (mol·kg ⁻¹)	$T / (\text{K})$									
	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15	343,15	348,15
$\kappa / (\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$										
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{FA}$										
17,0788	--	--	64,27	72,24	81,03	90,00	99,53	109,18	119,00	129,25
14,8017	49,64	57,01	64,76	72,87	81,37	90,44	99,60	108,75	118,70	128,19
13,0603	50,63	57,88	65,55	73,70	81,77	90,59	99,23	108,52	117,86	127,37
11,1012	51,71	58,65	66,16	73,89	81,79	90,10	98,71	107,56	116,67	125,61
8,8810	52,18	59,09	66,32	73,84	81,32	89,12	97,21	105,86	114,11	122,45
7,4008	51,87	58,64	65,48	72,44	79,54	87,56	94,77	102,57	110,96	118,57
5,5506	50,69	56,61	63,20	69,80	76,37	83,24	89,99	97,29	104,32	112,19
4,4405	49,00	54,60	60,43	66,55	72,99	79,17	85,51	91,89	98,72	105,29
3,7004	46,78	52,16	57,97	63,36	69,09	75,11	81,00	87,21	93,14	99,61
3,1718	44,87	49,92	55,16	60,61	65,90	71,43	77,03	82,50	88,29	94,09
2,7753	42,89	47,84	52,71	57,80	62,9	68,15	73,35	78,69	83,96	89,01
2,4669	41,13	45,69	50,41	55,39	60,04	64,86	70,09	74,97	80,21	85,12
2,2203	39,32	43,74	48,31	52,91	57,32	62,35	66,93	71,95	76,78	81,56
1,4801	32,72	36,33	39,95	43,66	47,62	51,51	55,34	59,18	63,32	67,15
1,1101	28,12	31,15	34,39	37,55	40,68	44,03	47,36	50,68	53,85	57,16
0,5551	18,41	20,36	22,40	24,47	26,52	28,73	30,82	32,91	35,05	37,31
0,2775	11,72	13,03	14,34	15,68	16,93	18,34	19,72	21,17	22,57	23,97
0,2220	10,20	11,28	12,47	13,56	14,74	15,97	17,12	18,28	19,62	20,71
0,1480	7,91	8,79	9,79	10,66	11,63	12,53	13,44	14,43	15,33	16,29
0,1110	6,81	7,514	8,29	9,05	9,92	10,76	11,57	12,42	13,14	13,99
0,04440	4,69	5,19	5,70	6,23	6,78	7,32	7,85	8,41	8,90	9,58
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NMF}$										
8,4657	--	--	33,99	37,84	41,71	45,81	49,85	54,11	58,41	62,78
6,7729	28,67	31,35	34,02	37,70	41,15	45,39	48,66	52,76	56,57	61,14
5,6435	27,83	31,27	34,16	37,47	40,82	44,32	47,83	51,34	54,93	58,56
4,2329	27,88	30,71	33,63	36,60	39,61	42,69	45,76	48,88	51,96	55,13
3,3858	27,62	30,26	32,98	35,70	38,50	41,37	44,17	47,04	49,89	52,74
2,8223	27,24	29,68	32,29	34,88	37,44	40,08	42,70	45,32	47,98	50,59
2,4188	26,99	29,35	31,74	34,22	36,67	39,17	41,65	44,17	46,71	49,16
2,1166	26,34	28,57	30,87	33,21	35,58	37,94	40,30	42,67	45,04	47,39
1,8816	25,54	27,65	29,81	32,02	34,24	36,54	38,77	41,01	43,25	45,45
1,6929	24,72	26,73	28,78	30,86	32,98	35,11	37,20	39,34	41,44	43,58
1,1282	21,78	23,51	25,27	27,04	28,77	30,58	32,33	34,09	35,86	37,63
0,8471	19,40	20,88	22,38	23,90	25,42	26,97	28,49	30,03	31,55	33,06
0,4236	13,25	14,24	15,23	16,23	17,23	18,27	19,27	20,28	21,29	22,31

Tabela T4.1. Nastavak

0,2112	8,04	8,73	9,35	9,96	10,58	11,21	11,82	12,44	13,06	13,68
0,1699	6,82	7,31	7,81	8,42	8,93	9,46	9,97	10,49	11,01	11,55
0,08498	3,87	4,16	4,45	4,75	5,04	5,34	5,64	5,94	6,24	6,53
0,03428	1,78	1,92	2,06	2,19	2,33	2,47	2,61	2,74	2,88	3,02
$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{DMF}$										
6,8404	18,99	21,30	23,73	26,24	28,78	31,47	34,11	36,86	39,61	42,48
4,5602	19,39	21,39	23,26	25,26	27,24	29,27	31,29	33,27	35,30	37,39
3,4202	19,30	20,90	22,51	24,18	25,91	27,62	29,15	30,96	32,66	34,21
2,7361	18,76	20,12	21,56	22,96	24,33	25,73	27,12	28,58	30,00	31,43
2,2801	17,89	19,07	20,35	21,61	22,77	24,02	25,20	26,35	27,53	28,60
1,9544	16,95	18,03	19,21	20,34	21,41	22,48	23,58	24,59	25,56	26,50
1,7101	16,39	17,39	18,42	19,40	20,46	21,36	22,29	23,37	24,23	25,19
1,5201	15,64	16,61	17,56	18,51	19,41	20,26	21,22	22,05	22,85	23,73
1,3681	14,92	15,77	16,63	17,51	18,34	19,21	20,02	20,80	21,60	22,36
0,9120	12,51	13,17	13,87	14,48	15,12	15,69	16,33	16,90	17,49	18,01
0,6840	10,74	11,28	11,83	12,37	12,90	13,38	13,87	14,39	14,84	15,26
0,4560	8,70	9,12	9,53	9,95	10,31	10,71	11,10	11,42	11,76	12,12
0,3420	7,24	7,58	7,92	8,36	8,69	8,99	9,29	9,61	9,89	10,12
0,1710	4,82	5,03	5,25	5,47	5,67	5,89	6,06	6,25	6,41	6,62
0,1368	4,19	4,38	4,57	4,75	4,94	5,11	5,27	5,43	5,58	5,72
0,09121	3,26	3,42	3,57	3,69	3,84	3,99	4,11	4,23	4,37	4,48
0,06840	2,71	2,85	2,96	3,07	3,20	3,31	3,42	3,53	3,63	3,74
0,03421	1,65	1,72	1,80	1,87	1,95	2,01	2,08	2,15	2,22	2,28
0,02736	1,43	1,50	1,56	1,63	1,70	1,76	1,82	1,88	1,93	2,00
0,02282	1,44	1,50	1,56	1,64	1,70	1,76	1,82	1,88	1,94	2,00
0,01710	1,23	1,29	1,35	1,41	1,46	1,51	1,56	1,62	1,67	1,72
0,01368	1,02	1,08	1,13	1,17	1,22	1,26	1,30	1,36	1,40	1,44

Tabela T4.2. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 2FA + NH_4Cl$

$m(NH_4Cl) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (g \cdot cm^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
0,00000	1,28883	1,28327	1,27593	1,26635	1,26072
0,30489	1,29003	1,28032	1,27400	1,26628	1,25970
0,61988	1,28894	1,28126	1,27313	1,26583	1,25980
0,94548	1,28915	1,28187	1,27592	1,26753	1,26083

Tabela T4.3. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 3FA$

$m(NH_4Cl) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (g \cdot cm^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
0,00000	1,25707	1,24968	1,24244	1,23426	1,22778
0,33593	1,25270	1,24610	1,23850	1,23070	1,22360
0,68413	1,24831	1,24254	1,23510	1,22777	1,21964
1,05647	1,24300	1,23900	1,23250	1,22430	1,21530

Tabela T4.4. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 4FA$

$m(NH_4Cl) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (g \cdot cm^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
0,00000	1,22550	1,21673	1,20958	1,20302	1,19560
0,30602	1,22580	1,21755	1,20997	1,20310	1,19633
0,62012	1,22611	1,21810	1,21050	1,20415	1,19701
1,28337	1,22670	1,21887	1,21184	1,20531	1,19837

Tabela T4.5. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 5FA$

$m(NH_4Cl) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (g \cdot cm^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
0,00000	1,21034	1,20258	1,19506	1,18803	1,18014
0,33599	1,21265	1,20474	1,19732	1,19018	1,18238
0,68413	1,21490	1,20692	1,19971	1,19297	1,18480
1,05617	1,21699	1,20937	1,20207	1,19533	1,18766

Tabela T4.6. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 6FA$

$m(NH_4Cl) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (g \cdot cm^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
0,00000	1,19940	1,19119	1,18265	1,17381	1,16474
0,25339	1,20072	1,1926	1,18423	1,17560	1,16666
0,78132	1,20382	1,19582	1,18768	1,17927	1,17053
1,33950	1,20710	1,19924	1,19127	1,18303	1,17450

Tabela T4.7. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 20FA$

$m(NH_4Cl) /$ (mol·kg ⁻¹)	$d / (g \cdot cm^{-3})$				
	$T = 308,15 \text{ K}$	$T = 318,15 \text{ K}$	$T = 328,15 \text{ K}$	$T = 338,15 \text{ K}$	$T = 348,15 \text{ K}$
0,00000	1,14669	1,13817	1,12933	1,12028	1,11086
0,30489	1,15090	1,14259	1,13395	1,12499	1,11565
0,61988	1,15368	1,14538	1,13690	1,12811	1,11901
1,28224	1,15931	1,15126	1,14306	1,13449	1,12562

Tabela T4.8. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 3NMF$

$m(NH_4Cl) /$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$T = 308,15$ K	$T = 318,15$ K	$d / (g \cdot cm^{-3})$ $T = 328,15$ K	$T = 338,15$ K	$T = 348,15$ K
0,00000	1,12193	1,11593	1,10904	1,10147	1,09528
0,17186	1,12396	1,11702	1,10999	1,10296	1,09621
0,34577	1,12576	1,11977	1,11170	1,10429	1,09773
0,51315	1,12806	1,12098	1,11289	1,10596	1,09919

Tabela T4.9. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 4NMF$

$m(NH_4Cl) /$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$T = 308,15$ K	$T = 318,15$ K	$d / (g \cdot cm^{-3})$ $T = 328,15$ K	$T = 338,15$ K	$T = 348,15$ K
0,00000	1,09537	1,08831	1,08188	1,07522	1,06804
0,15121	1,09718	1,09053	1,08393	1,07633	1,06926
0,30489	1,09988	1,09275	1,08532	1,07867	1,07189
0,46109	1,10308	1,09608	1,08807	1,08176	1,07441

Tabela T4.10. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 5NMF$

$m(NH_4Cl) /$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$T = 308,15$ K	$T = 318,15$ K	$d / (g \cdot cm^{-3})$ $T = 328,15$ K	$T = 338,15$ K	$T = 348,15$ K
0,00000	1,08094	1,07274	1,06411	1,05533	1,04630
0,15467	1,08246	1,07432	1,06593	1,05722	1,04828
0,30685	1,08414	1,07603	1,06772	1,05908	1,05027
0,46802	1,08604	1,07790	1,06970	1,06117	1,05235

Tabela T4.11. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 6NMF$

$m(NH_4Cl) /$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$T = 308,15$ K	$T = 318,15$ K	$d / (g \cdot cm^{-3})$ $T = 328,15$ K	$T = 338,15$ K	$T = 348,15$ K
0,00000	1,06949	1,06115	1,05260	1,04378	1,03471
0,15142	1,07133	1,06300	1,05456	1,04587	1,03685
0,30489	1,07319	1,06489	1,05645	1,04783	1,03892
0,46214	1,07493	1,06678	1,05844	1,04984	1,04101

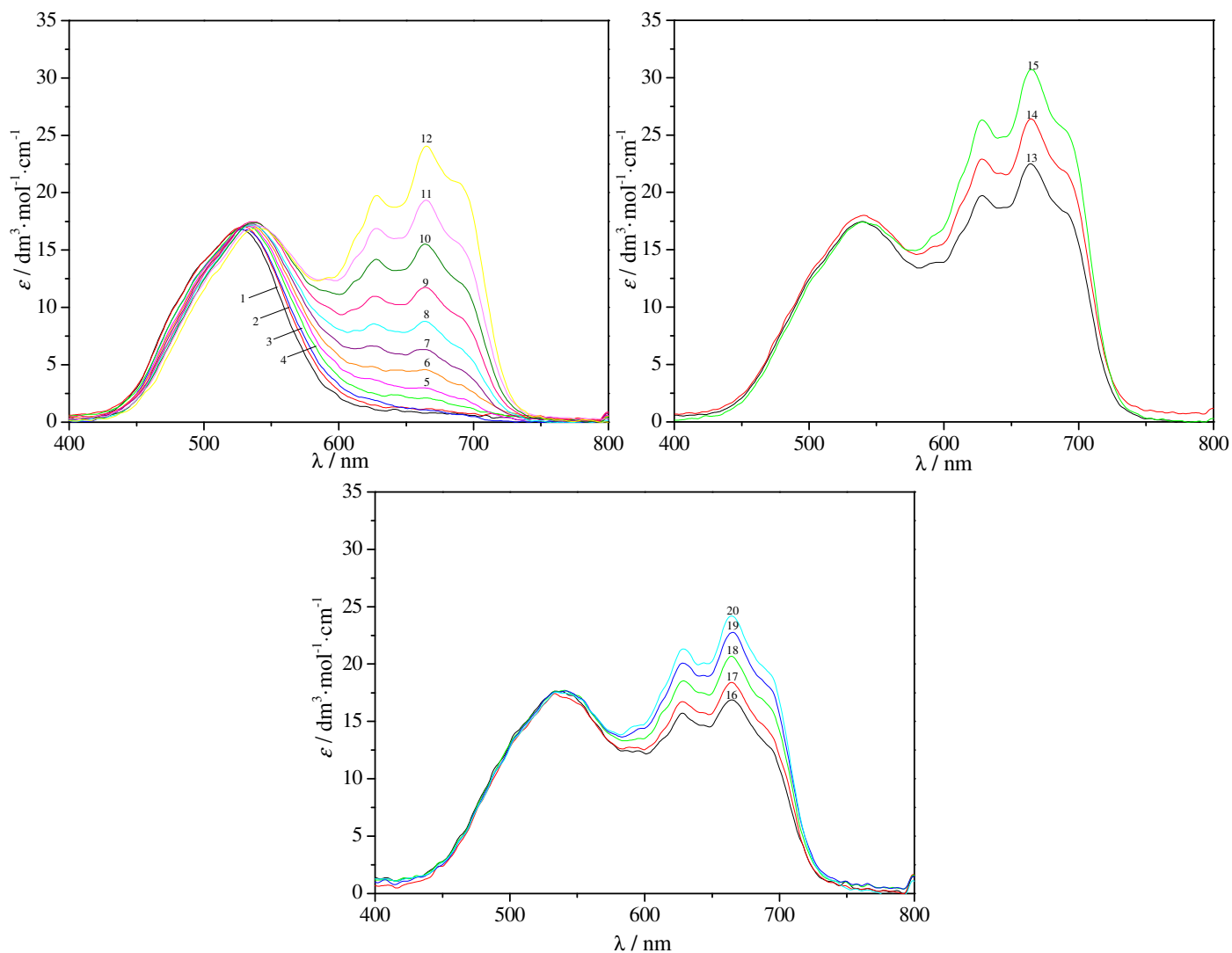
Tabela T4.12. Gustine sistema $NH_4NO_3 + 20NMF$

$m(NH_4Cl) /$ ($mol \cdot kg^{-1}$)	$T = 308,15$ K	$T = 318,15$ K	$d / (g \cdot cm^{-3})$ $T = 328,15$ K	$T = 338,15$ K	$T = 348,15$ K
0,00000	1,02041	1,01170	1,00273	0,99350	0,98397
0,15548	1,02285	1,01410	1,00516	0,99607	0,98659
0,30799	1,02504	1,01630	1,00749	0,99846	0,98909
0,46918	1,02735	1,01871	1,01003	1,00100	0,99171

APSPRPCIONI SPEKTRI KOBALTA(II)

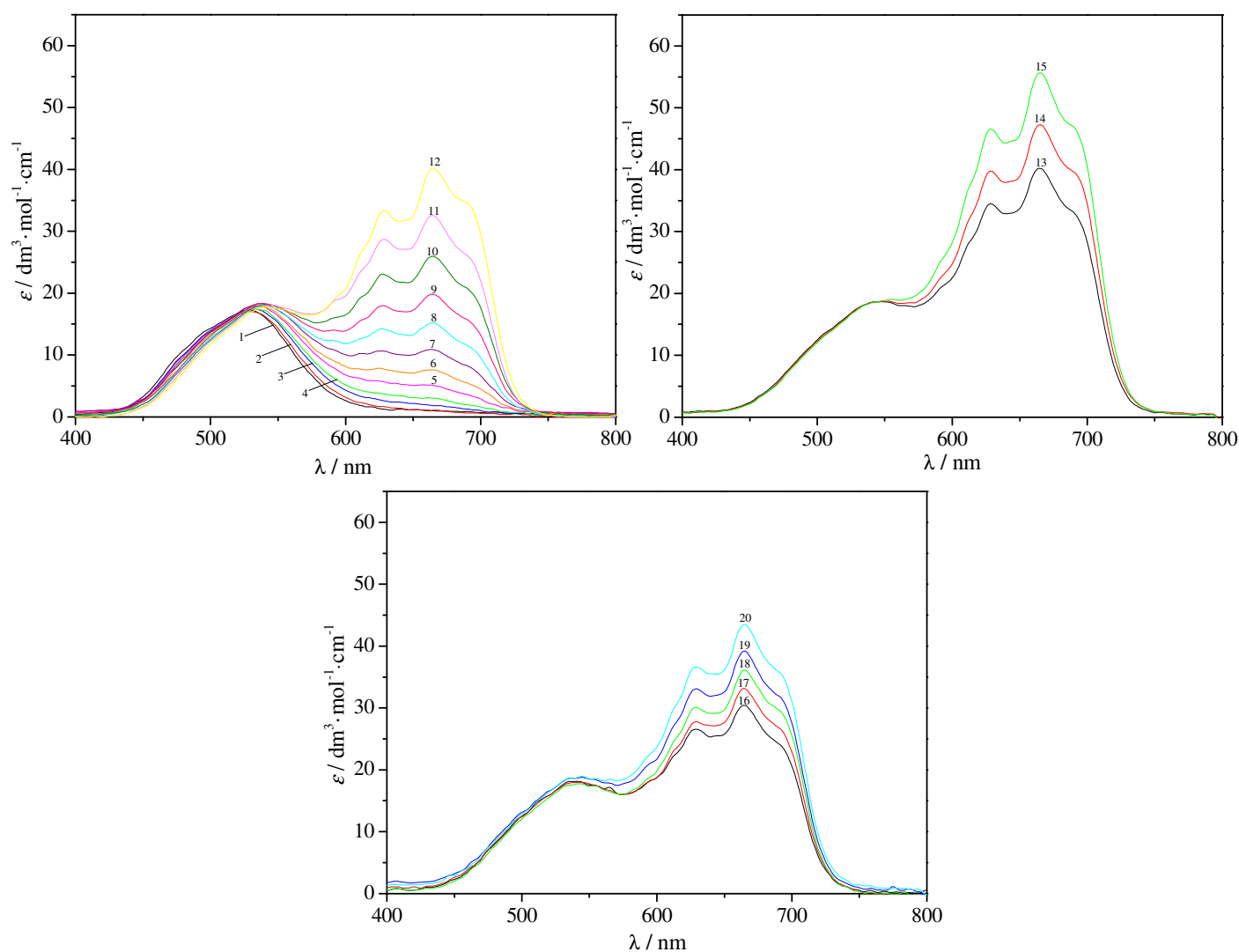
Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$

$T = 308,15 \text{ K}$



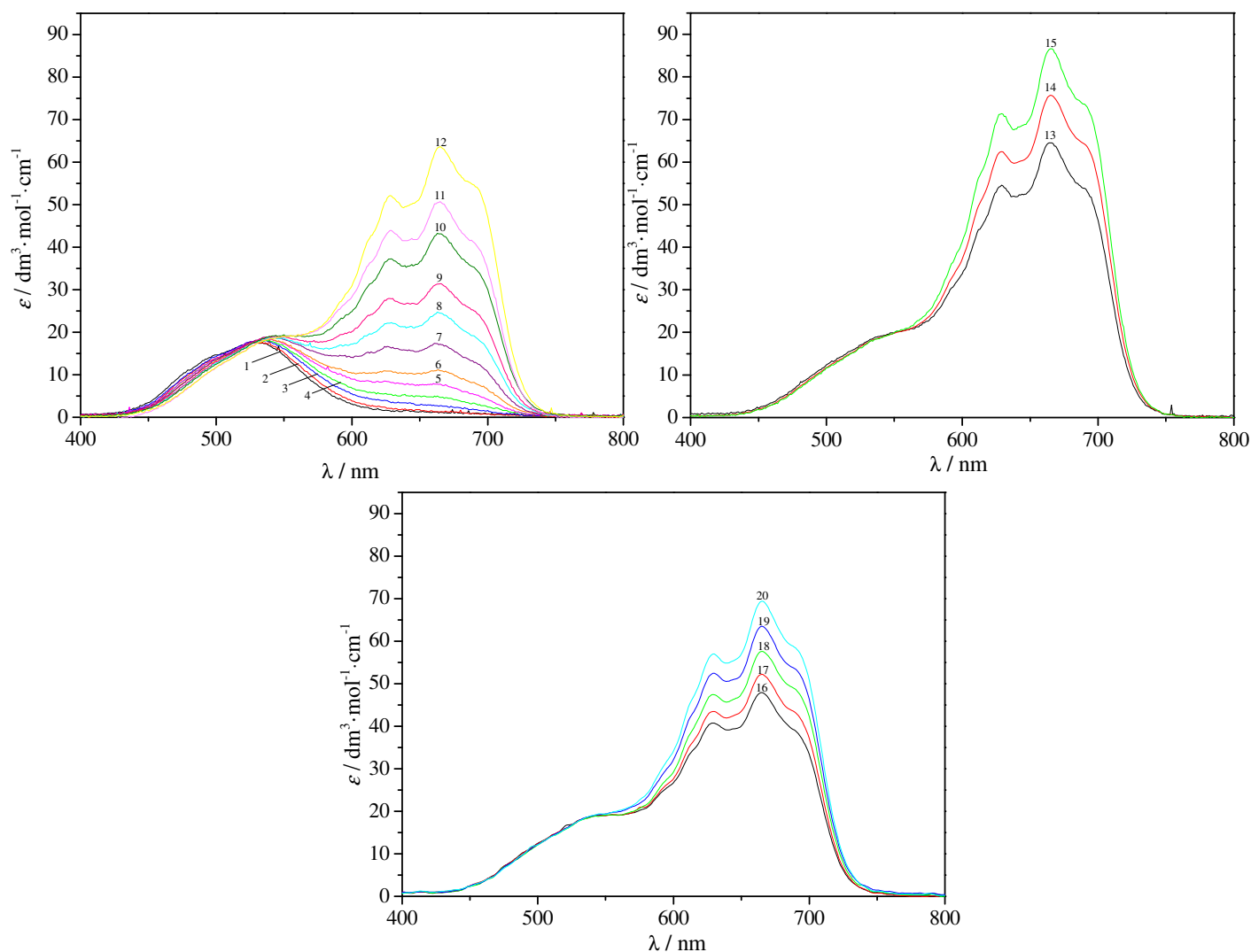
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01284	0,1026	7,5478	15,1000	11.	0,01219	1,3156	7,1663	14,3368
2.	0,01277	0,2300	7,5077	15,0198	12.	0,01213	1,4301	7,1303	14,2648
3.	0,01270	0,3562	7,4680	14,9404	13.	0,009973	1,3773	7,1469	14,2980
4.	0,01264	0,4798	7,4292	14,8626	14.	0,009932	1,4705	7,1176	14,2393
5.	0,01257	0,6034	7,3903	14,7849	15.	0,009892	1,5653	7,0878	14,1797
6.	0,01251	0,7248	7,3521	14,7085	16.	0,005508	1,3092	7,1683	14,3408
7.	0,01244	0,8453	7,3143	14,6327	17.	0,005498	1,3589	7,1527	14,3095
8.	0,01238	0,9643	7,2768	14,5578	18.	0,005474	1,4117	7,1361	14,2764
9.	0,01232	1,0830	7,2395	14,4832	19.	0,005462	1,4617	7,1204	14,2449
10.	0,01225	1,2016	7,2022	14,4085	20.	0,005450	1,5124	7,1044	14,2130

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$
 $T = 318,15 \text{ K}$



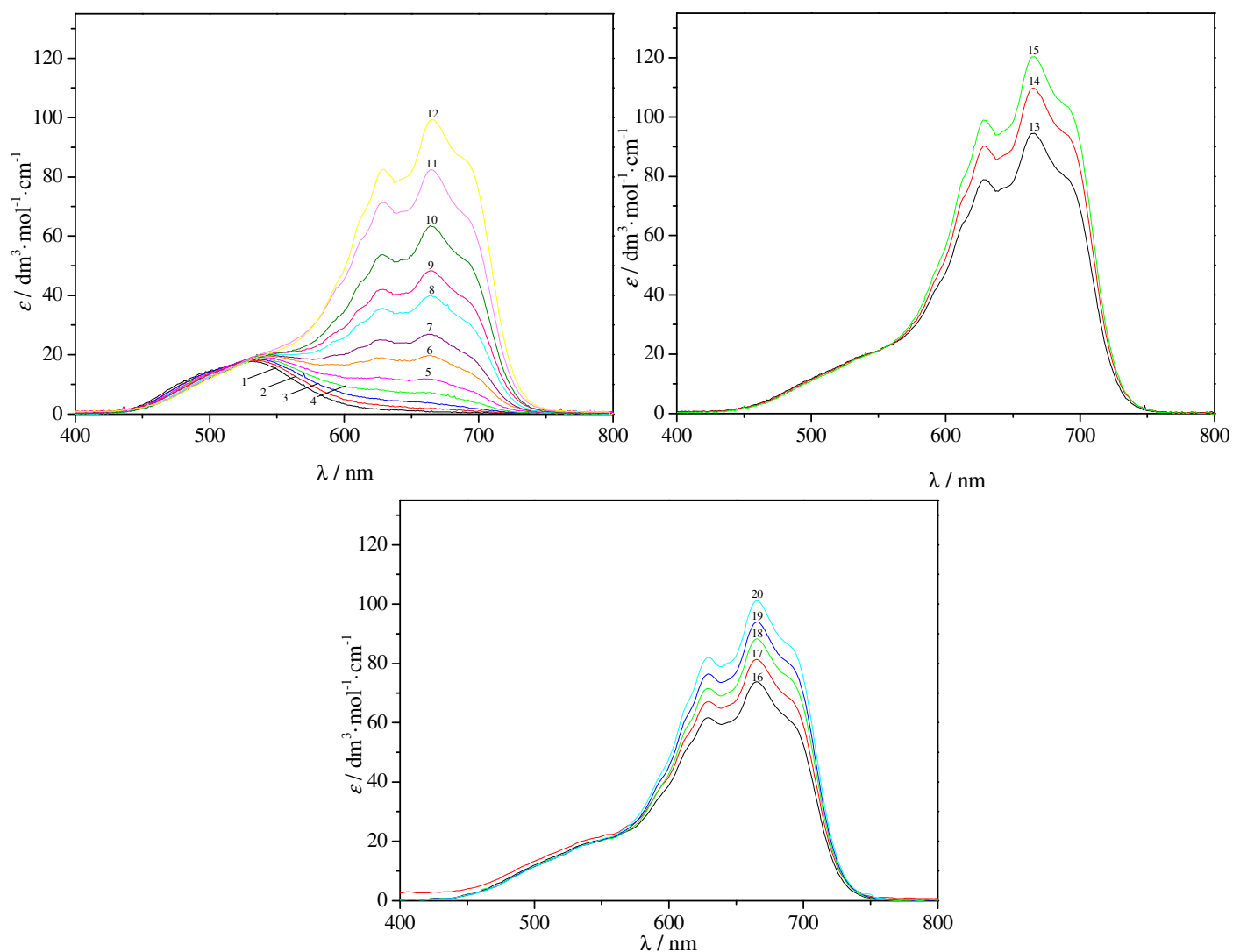
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01276	0,1020	7,5027	15,0098	11.	0,01212	1,3077	7,1235	14,2512
2.	0,01270	0,2287	7,4629	14,9301	12.	0,01206	1,4215	7,0878	14,1796
3.	0,01263	0,3541	7,4235	14,8512	13.	0,009910	1,3691	7,1042	14,2126
4.	0,01256	0,4769	7,3848	14,7739	14.	0,009872	1,4617	7,0751	14,1543
5.	0,01250	0,5998	7,3462	14,6966	15.	0,009830	1,5559	7,0455	14,0950
6.	0,01243	0,7205	7,3082	14,6207	16.	0,005461	1,3014	7,1255	14,2552
7.	0,01237	0,8402	7,2706	14,5454	17.	0,005452	1,3508	7,1100	14,2241
8.	0,01231	0,9585	7,2334	14,4709	18.	0,005440	1,4032	7,0935	14,1911
9.	0,01224	1,0765	7,1963	14,3967	19.	0,005436	1,4529	7,0779	14,1598
10.	0,01218	1,1945	7,1592	14,3225	20.	0,005420	1,5034	7,0620	14,1281

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$
 $T = 328,15 \text{ K}$



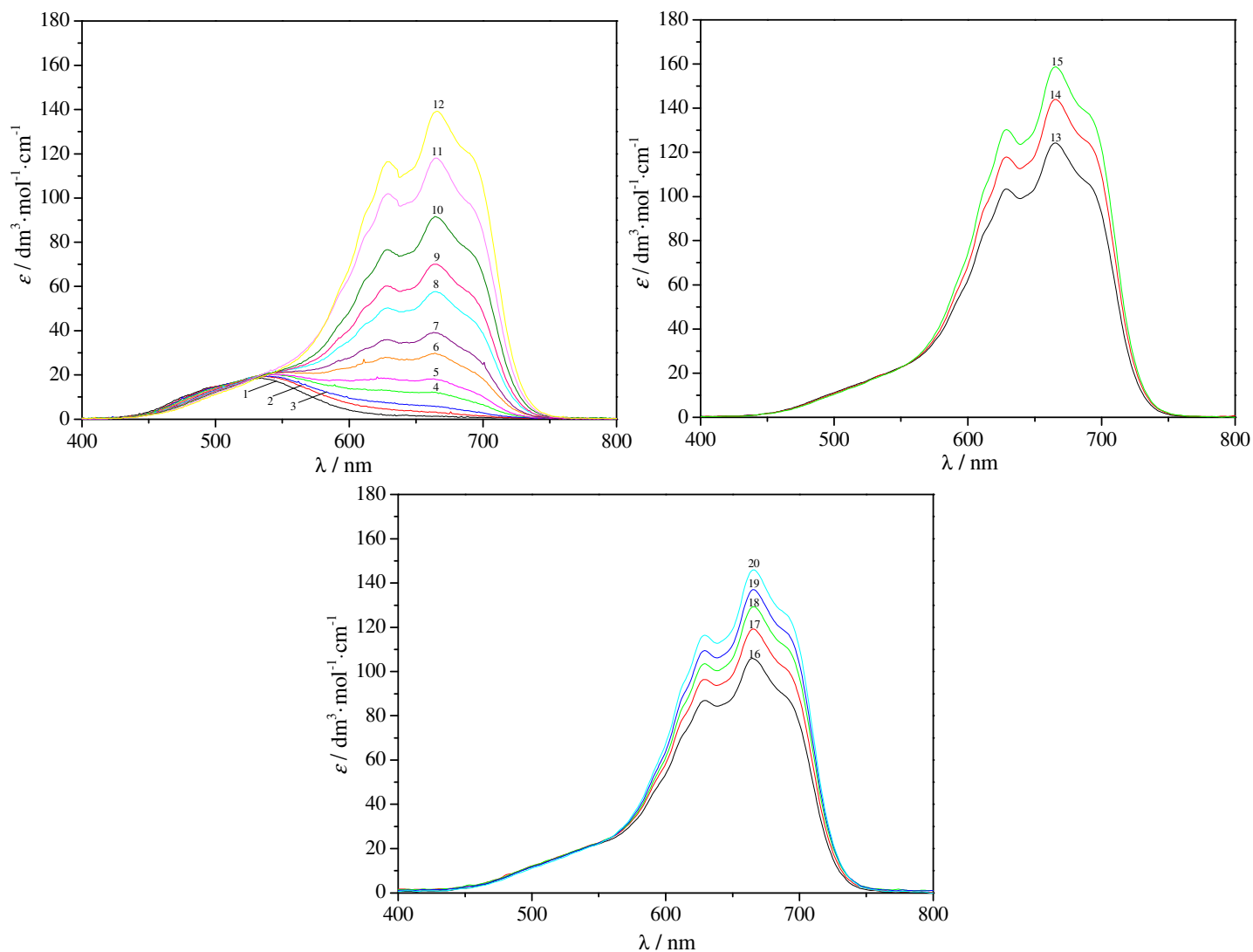
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01269	0,1014	7,4606	14,9255	11.	0,01205	1,3004	7,0835	14,1712
2.	0,01262	0,2274	7,4210	14,8462	12.	0,01199	1,4135	7,0479	14,1000
3.	0,01256	0,3521	7,3818	14,7678	13.	0,009863	1,3614	7,0643	14,1328
4.	0,01249	0,4743	7,3433	14,6909	14.	0,009822	1,4535	7,0354	14,0748
5.	0,01243	0,5964	7,3049	14,6141	15.	0,009784	1,5472	7,0059	14,0159
6.	0,01236	0,7164	7,2672	14,5385	16.	0,005435	1,2941	7,0855	14,1751
7.	0,01230	0,8355	7,2297	14,4636	17.	0,005421	1,3432	7,0701	14,1442
8.	0,01224	0,9531	7,1927	14,3896	18.	0,005410	1,3953	7,0537	14,1114
9.	0,01217	1,0705	7,1558	14,3158	19.	0,005401	1,4448	7,0381	14,0803
10.	0,01211	1,1877	7,1190	14,2420	20.	0,005392	1,4949	7,0223	14,0487

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$
 $T = 338,15 \text{ K}$

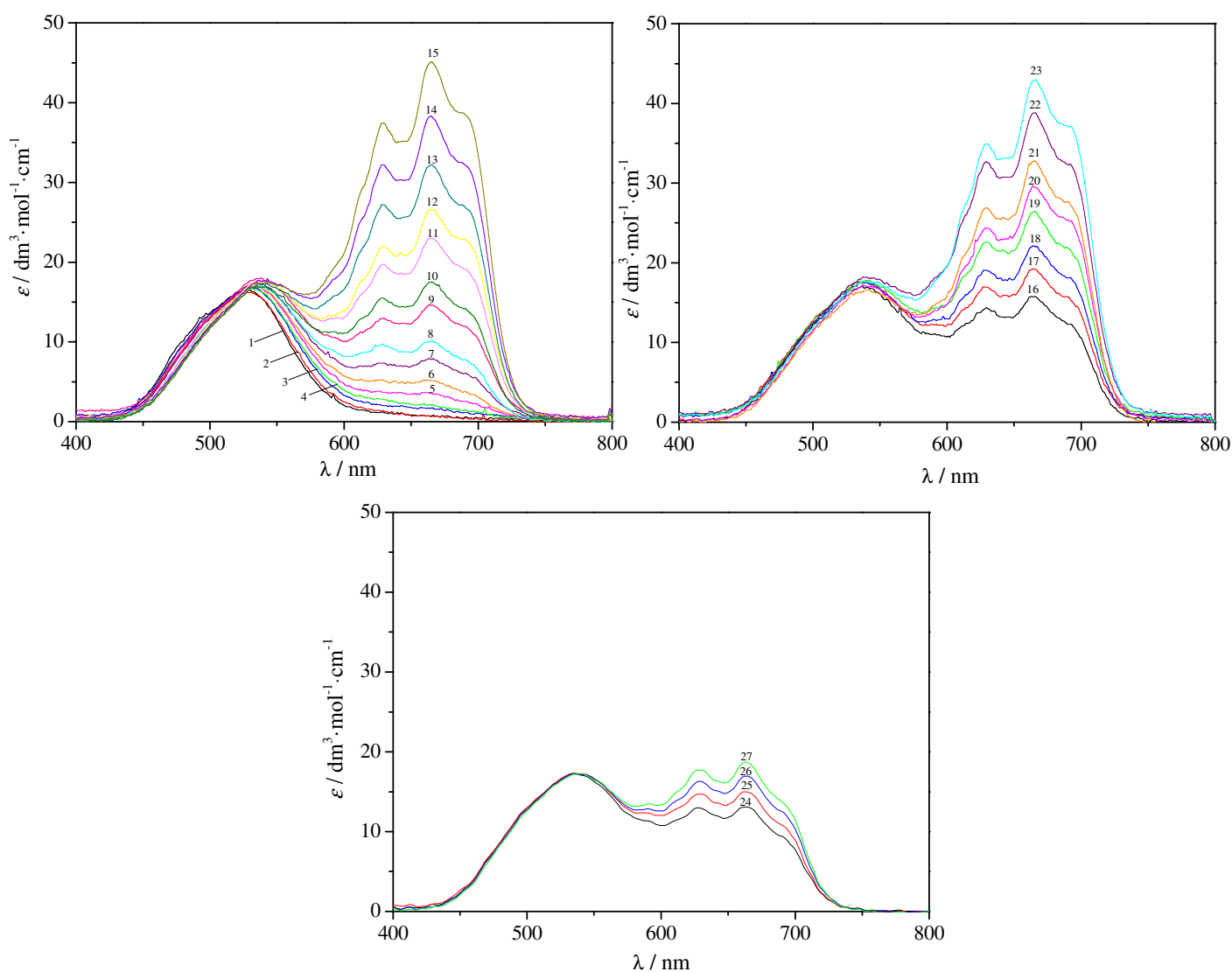


Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01261	0,1008	7,4144	14,8330	11.	0,01198	1,2923	7,0396	14,0833
2.	0,01255	0,2260	7,3750	14,7542	12.	0,01192	1,4048	7,0043	14,0126
3.	0,01248	0,3499	7,3360	14,6762	13.	0,009801	1,3530	7,0206	14,0452
4.	0,01241	0,4713	7,2978	14,5999	14.	0,009762	1,4445	6,9918	13,9876
5.	0,01235	0,5927	7,2597	14,5235	15.	0,009715	1,5376	6,9625	13,9290
6.	0,01229	0,7120	7,2221	14,4484	16.	0,005400	1,2861	7,0416	14,0873
7.	0,01222	0,8303	7,1849	14,3740	17.	0,005391	1,3349	7,0262	14,0565
8.	0,01216	0,9472	7,1482	14,3004	18.	0,005382	1,3867	7,0099	14,0239
9.	0,01210	1,0638	7,1115	14,2271	19.	0,005361	1,4358	6,9945	13,9930
10.	0,01204	1,1804	7,0748	14,1537	20.	0,005350	1,4857	6,9788	13,9617

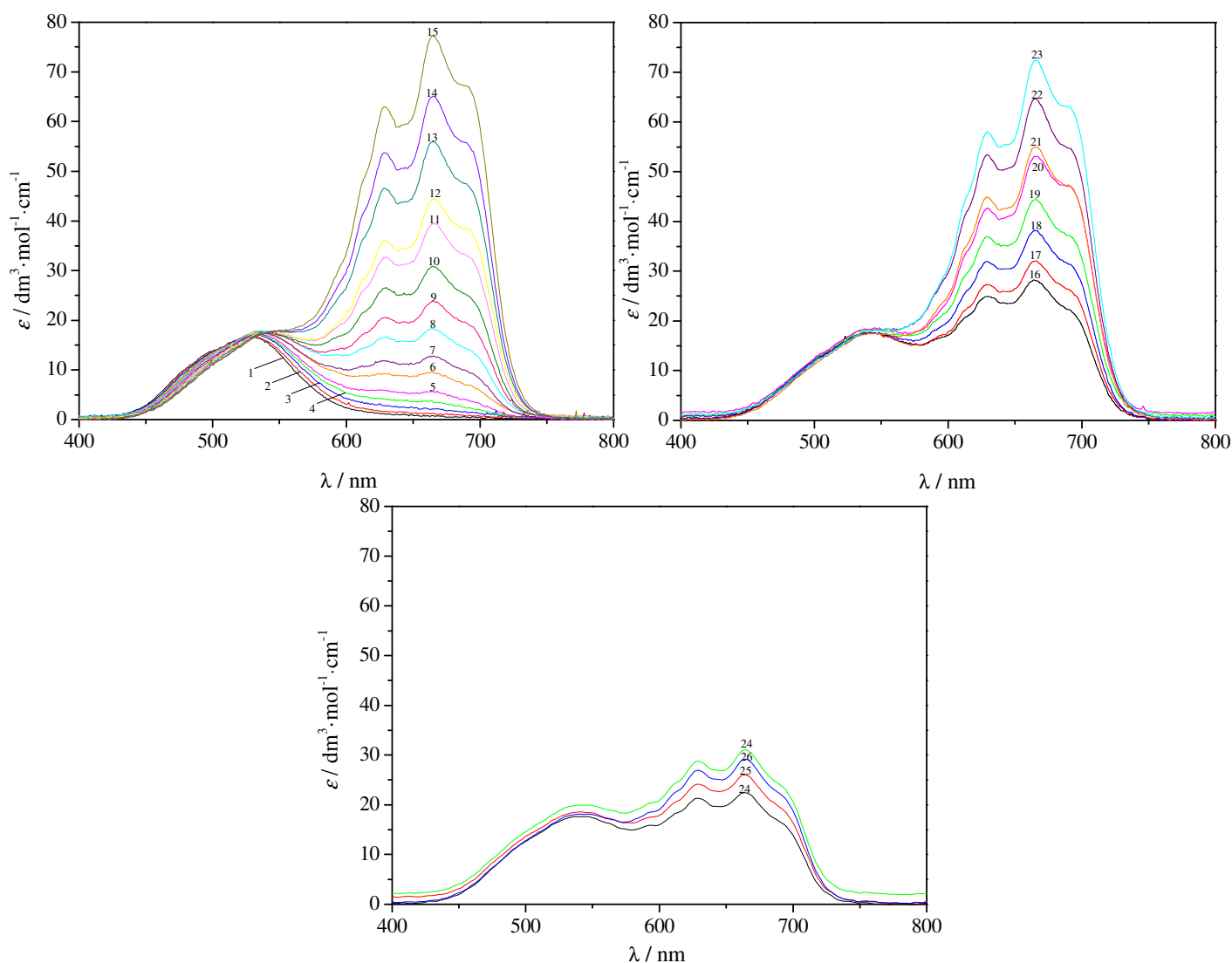
Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{FA}$
 $T = 348,15 \text{ K}$



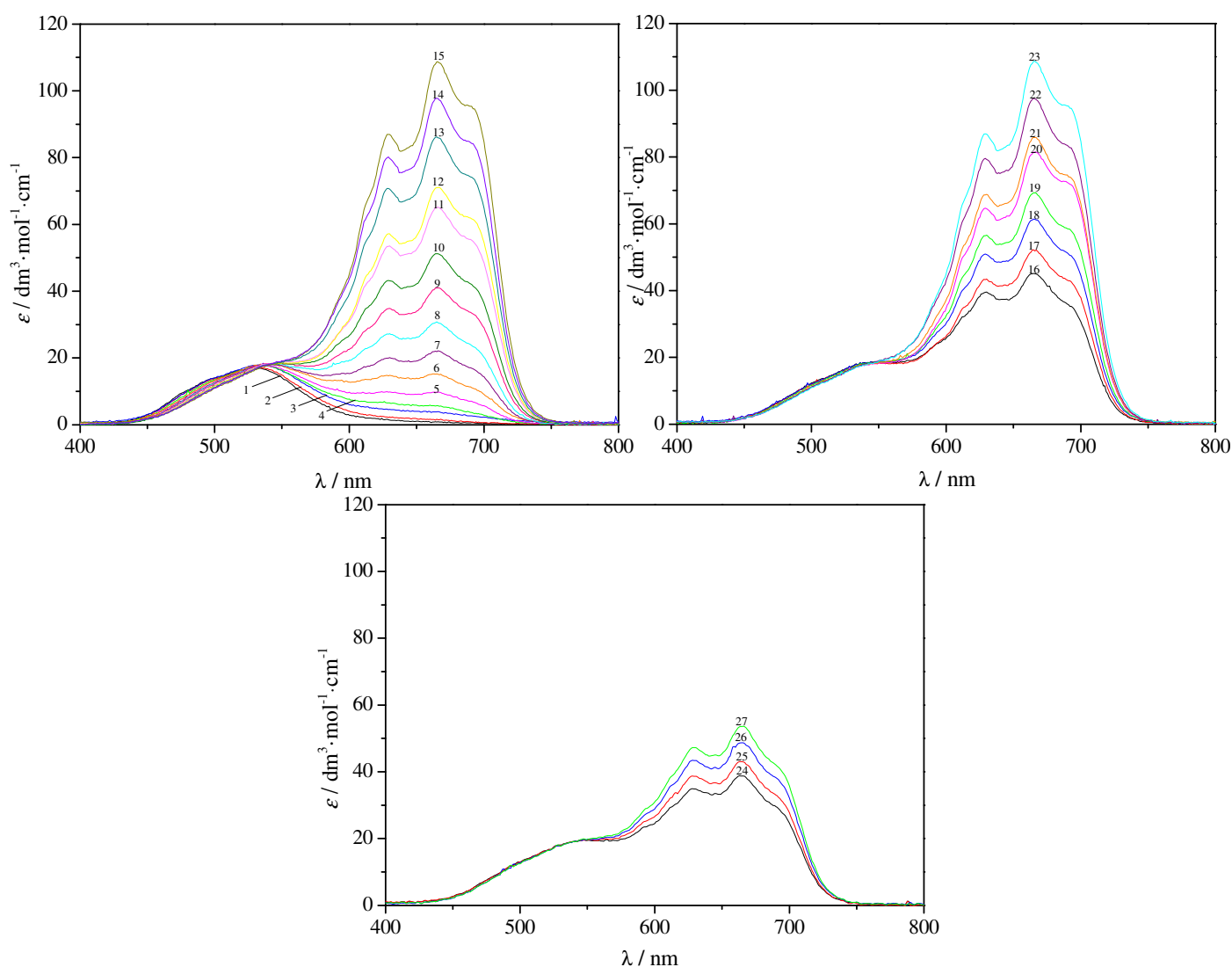
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01255	0,1002	7,3746	14,7534	11.	0,01191	1,2854	7,0018	14,0077
2.	0,01248	0,2248	7,3354	14,6750	12.	0,01185	1,3972	6,9667	13,9374
3.	0,01241	0,3480	7,2966	14,5975	13.	0,009742	1,3457	6,9829	13,9698
4.	0,01235	0,4688	7,2586	14,5215	14.	0,009701	1,4368	6,9542	13,9125
5.	0,01228	0,5895	7,2207	14,4455	15.	0,009661	1,5294	6,9251	13,8542
6.	0,01222	0,7082	7,1834	14,3709	16.	0,005372	1,2792	7,0038	14,0116
7.	0,01216	0,8259	7,1464	14,2968	17.	0,005361	1,3277	6,9885	13,9811
8.	0,01209	0,9421	7,1098	14,2237	18.	0,005355	1,3793	6,9723	13,9487
9.	0,01203	1,0581	7,0733	14,1507	19.	0,005342	1,4281	6,9570	13,9179
10.	0,01197	1,1741	7,0369	14,0778	20.	0,005321	1,4777	6,9414	13,8867

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

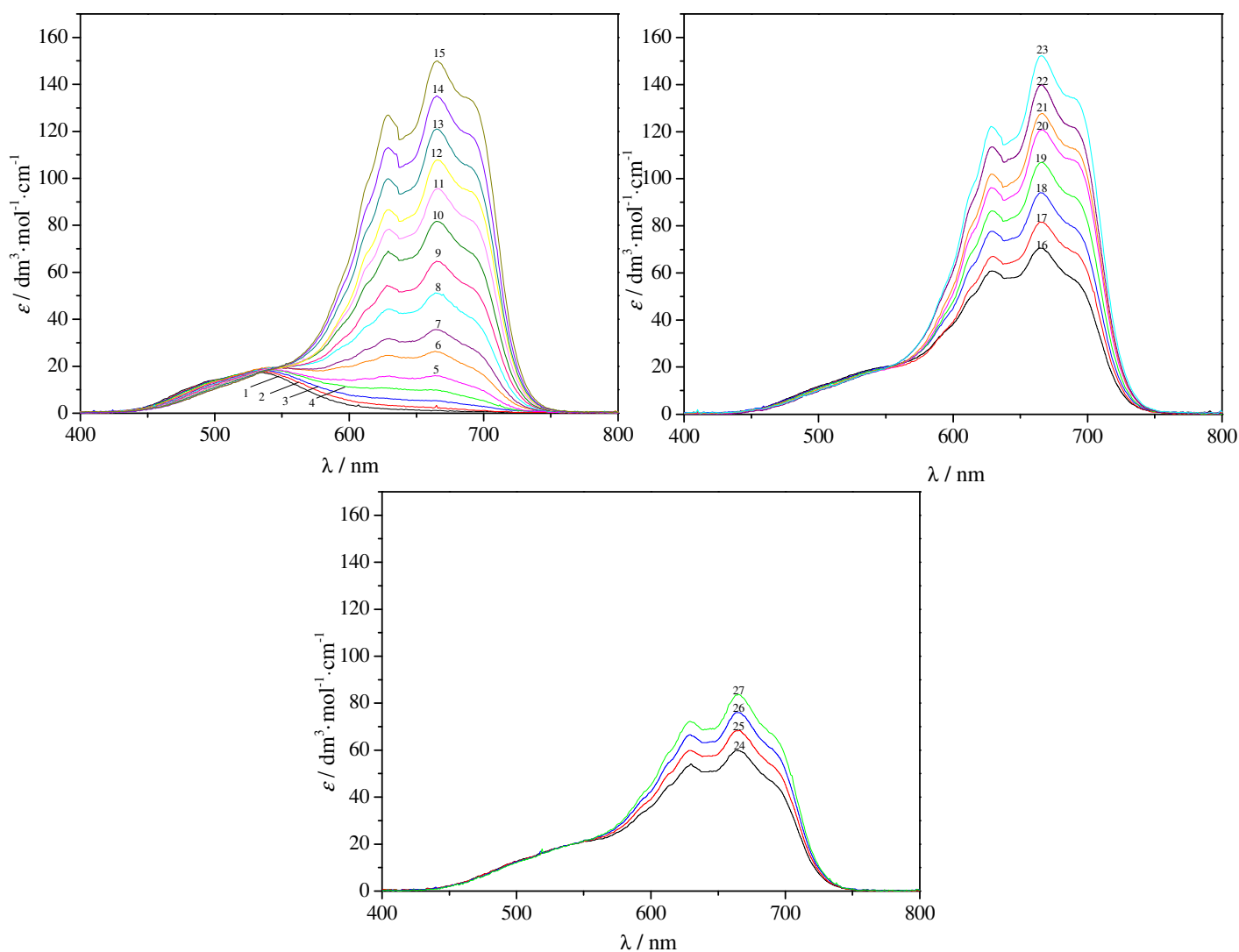
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01471	0,1192	5,8073	17,4183	15.	0,01330	1,9662	5,2506	15,7487
2.	0,01460	0,2632	5,7640	17,2886	16.	0,009613	1,3260	5,4440	16,3286
3.	0,01449	0,4083	5,7204	17,1577	17.	0,009561	1,4135	5,4175	16,2494
4.	0,01438	0,5453	5,6791	17,0340	18.	0,009516	1,5014	5,3910	16,1698
5.	0,01428	0,6843	5,6373	16,9086	19.	0,009477	1,5889	5,3646	16,0907
6.	0,01417	0,8208	5,5962	16,7853	20.	0,009425	1,6754	5,3385	16,0122
7.	0,01407	0,9551	5,5558	16,6639	21.	0,009386	1,7620	5,3123	15,9338
8.	0,01397	1,0886	5,5155	16,5433	22.	0,009333	1,8464	5,2868	15,8573
9.	0,01387	1,2189	5,4763	16,4255	23.	0,009294	1,9297	5,2616	15,7818
10.	0,01377	1,3478	5,4374	16,3089	24.	0,007057	1,2554	5,4653	16,3924
11.	0,01367	1,4747	5,3991	16,1940	25.	0,007026	1,3203	5,4457	16,3337
12.	0,01358	1,6003	5,3612	16,0803	26.	0,007008	1,3846	5,4263	16,2755
13.	0,01348	1,7252	5,3234	15,9671	27.	0,006975	1,4480	5,4071	16,2181
14.	0,01339	1,8458	5,2870	15,8578					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

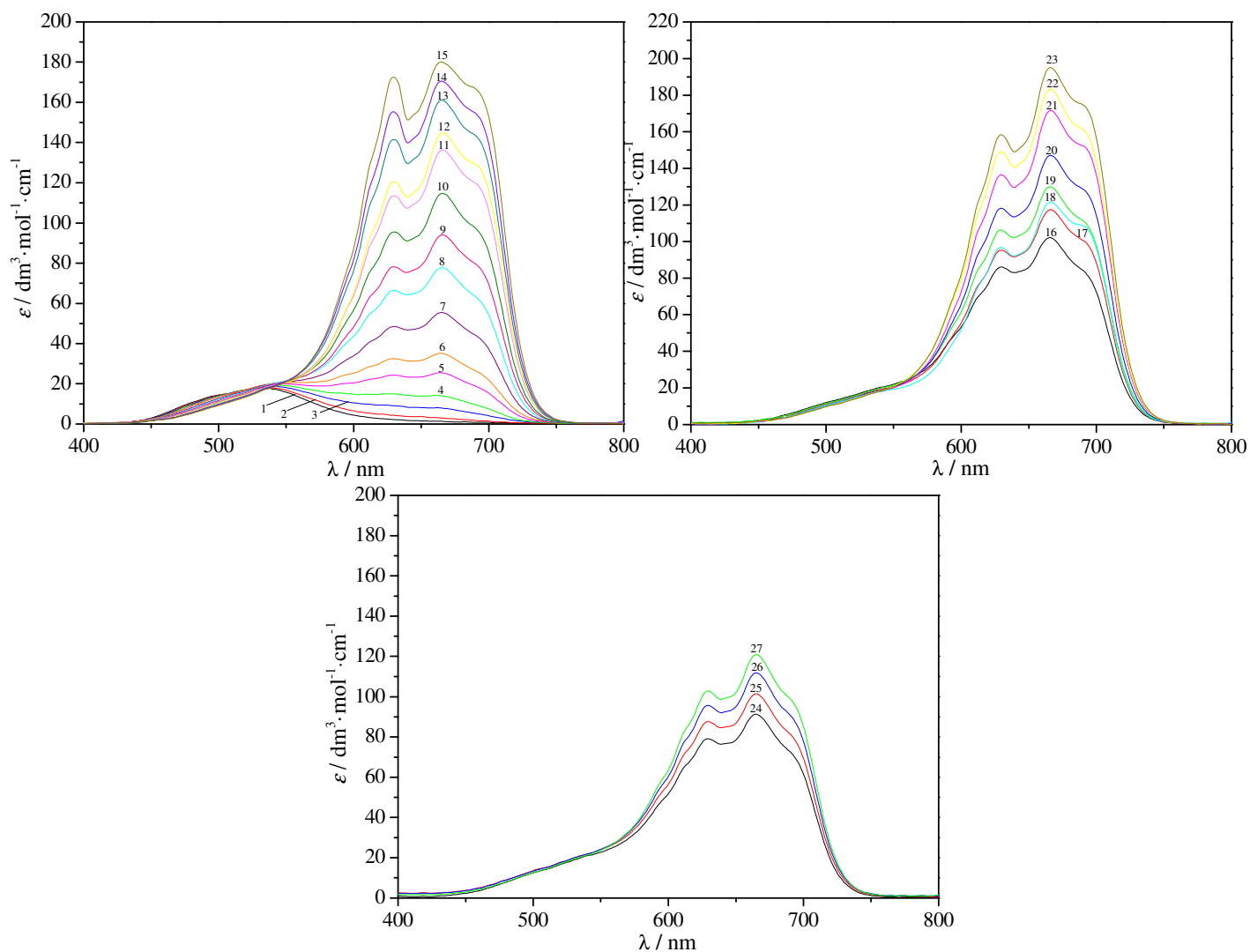
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01462	0,1185	5,7737	17,3176	15.	0,01327	1,9626	5,2408	15,7192
2.	0,01452	0,2617	5,7324	17,1937	16.	0,009585	1,3216	5,4262	16,2754
3.	0,01441	0,4062	5,6907	17,0686	17.	0,009531	1,4092	5,4009	16,1995
4.	0,01431	0,5427	5,6513	16,9505	18.	0,009490	1,4971	5,3755	16,1233
5.	0,01421	0,6811	5,6113	16,8305	19.	0,009449	1,5845	5,3502	16,0473
6.	0,01411	0,8172	5,5720	16,7126	20.	0,009408	1,6712	5,3251	15,9721
7.	0,01401	0,9513	5,5333	16,5965	21.	0,009355	1,7579	5,3000	15,8969
8.	0,01392	1,0845	5,4948	16,4810	22.	0,009313	1,8425	5,2756	15,8235
9.	0,01382	1,2146	5,4572	16,3682	23.	0,009272	1,9259	5,2514	15,7510
10.	0,01373	1,3434	5,4199	16,2565	24.	0,007021	1,2511	5,4466	16,3366
11.	0,01363	1,4704	5,3832	16,1464	25.	0,007001	1,3160	5,4279	16,2803
12.	0,01354	1,5960	5,3469	16,0374	26.	0,006971	1,3803	5,4093	16,2246
13.	0,01345	1,7211	5,3107	15,9289	27.	0,006951	1,4437	5,3909	16,1696
14.	0,01336	1,8419	5,2757	15,8240					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

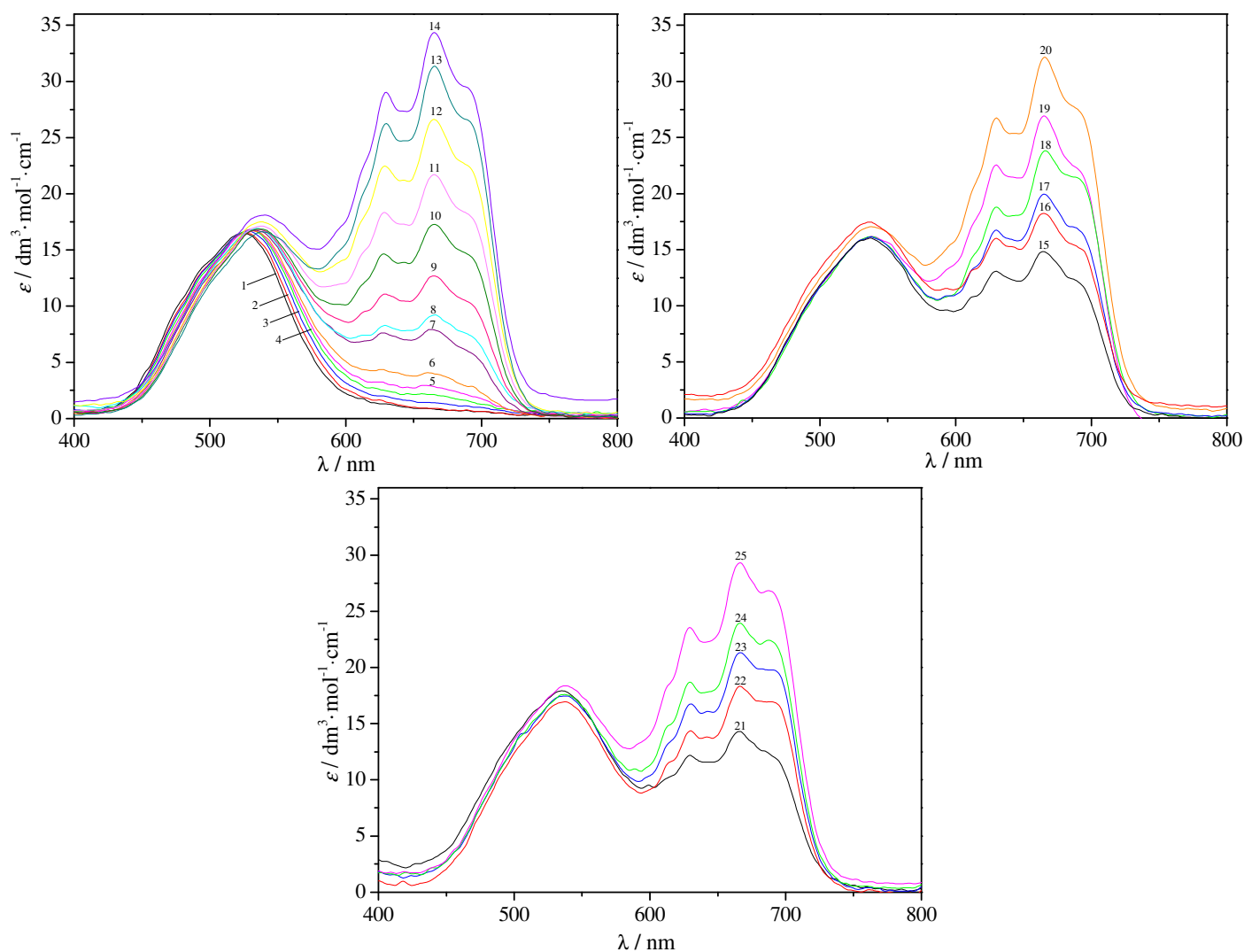
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01453	0,1178	5,7390	17,2137	15.	0,01320	1,9523	5,2135	15,6374
2.	0,01443	0,2602	5,6983	17,0915	16.	0,009521	1,3143	5,3965	16,1862
3.	0,01433	0,4038	5,6572	16,9683	17.	0,009484	1,4015	5,3715	16,1112
4.	0,01423	0,5395	5,6184	16,8518	18.	0,009447	1,4890	5,3464	16,0361
5.	0,01413	0,6772	5,5790	16,7336	19.	0,009394	1,5760	5,3215	15,9612
6.	0,01403	0,8126	5,5402	16,6173	20.	0,009351	1,6623	5,2967	15,8870
7.	0,01393	0,9459	5,5020	16,5028	21.	0,009305	1,7486	5,2720	15,8127
8.	0,01384	1,0785	5,4641	16,3889	22.	0,009263	1,8328	5,2478	15,7403
9.	0,01374	1,2079	5,4270	16,2777	23.	0,009222	1,9159	5,2240	15,6688
10.	0,01365	1,3361	5,3903	16,1675	24.	0,006981	1,2442	5,4166	16,2465
11.	0,01356	1,4624	5,3540	16,0589	25.	0,006961	1,3087	5,3981	16,1910
12.	0,01347	1,5874	5,3182	15,9514	26.	0,006940	1,3727	5,3798	16,1360
13.	0,01338	1,7119	5,2825	15,8443	27.	0,006910	1,4358	5,3617	16,0817
14.	0,01329	1,8322	5,2480	15,7408					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

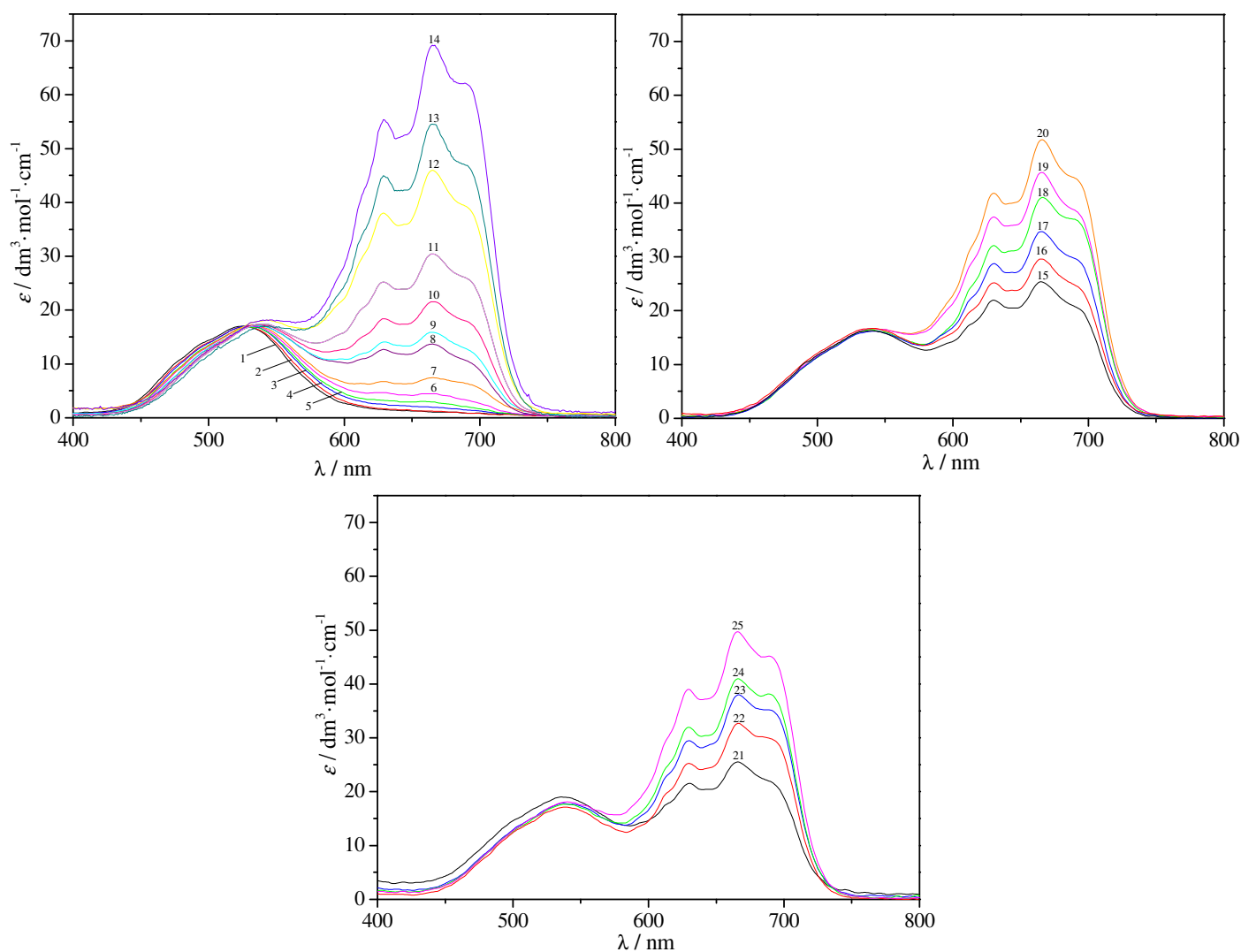
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01444	0,1171	5,7024	17,1038	15.	0,01312	1,9400	5,1806	15,5387
2.	0,01434	0,2585	5,6620	16,9826	16.	0,009464	1,3060	5,3623	16,0836
3.	0,01424	0,4013	5,6212	16,8602	17.	0,009425	1,3926	5,3375	16,0092
4.	0,01414	0,5361	5,5826	16,7445	18.	0,009383	1,4795	5,3126	15,9346
5.	0,01404	0,6729	5,5435	16,6272	19.	0,009331	1,5661	5,2878	15,8602
6.	0,01394	0,8074	5,5050	16,5117	20.	0,009292	1,6518	5,2632	15,7865
7.	0,01385	0,9399	5,4671	16,3980	21.	0,009251	1,7375	5,2387	15,7128
8.	0,01375	1,0716	5,4294	16,2849	22.	0,009201	1,8212	5,2147	15,6409
9.	0,01366	1,2002	5,3926	16,1745	23.	0,009160	1,9038	5,1910	15,5699
10.	0,01356	1,3276	5,3561	16,0651	24.	0,006943	1,2363	5,3822	16,1435
11.	0,01347	1,4531	5,3202	15,9572	25.	0,006922	1,3004	5,3639	16,0884
12.	0,01338	1,5774	5,2846	15,8505	26.	0,006891	1,3640	5,3457	16,0338
13.	0,01329	1,7011	5,2491	15,7441	27.	0,006870	1,4267	5,3277	15,9799
14.	0,01321	1,8206	5,2148	15,6414					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{FA}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

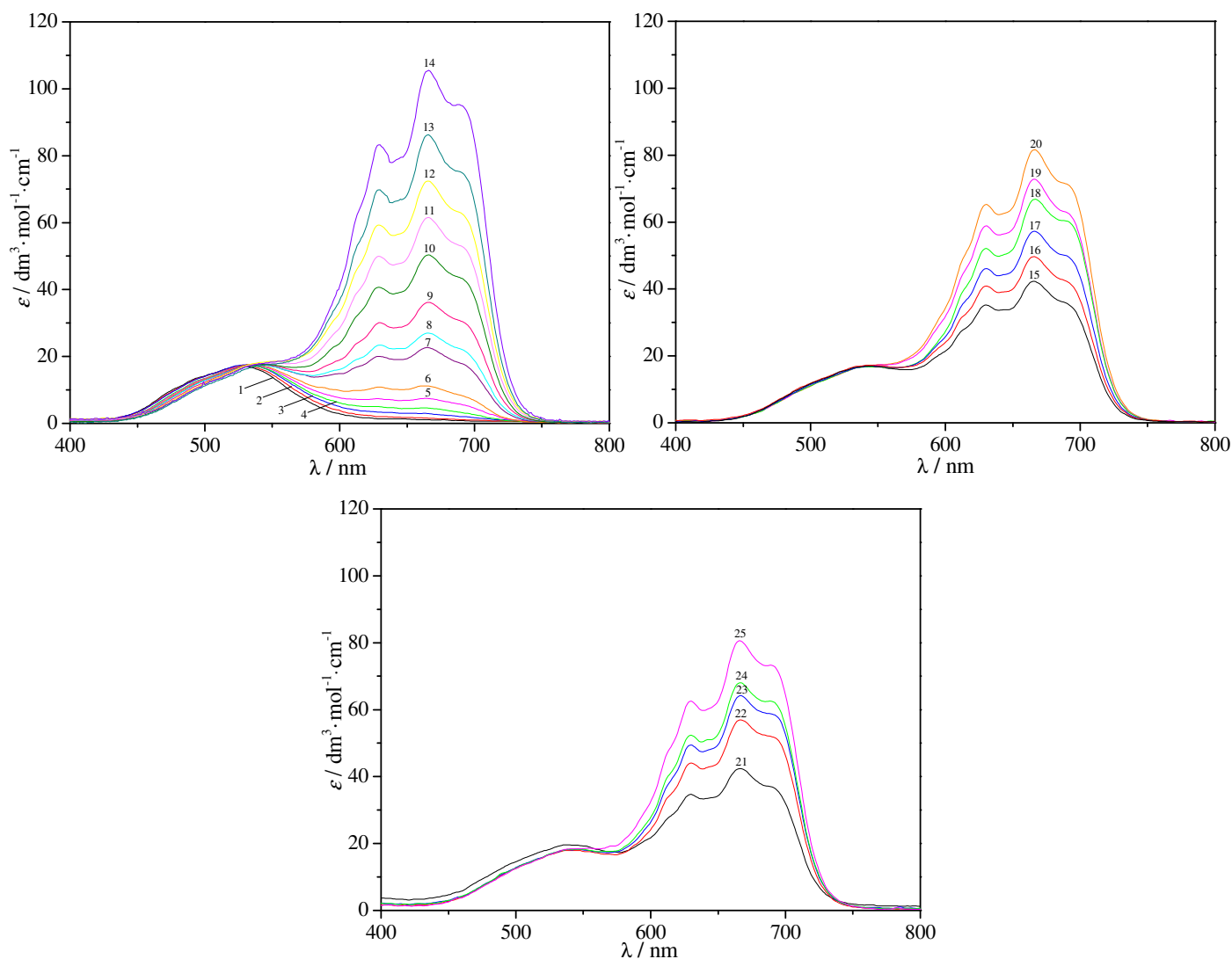
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01436	0,1165	5,6717	17,0118	15.	0,01301	1,9233	5,1360	15,4049
2.	0,01426	0,2571	5,6301	16,8870	16.	0,009391	1,2963	5,3222	15,9634
3.	0,01415	0,3989	5,5882	16,7611	17.	0,009351	1,3820	5,2968	15,8871
4.	0,01405	0,5328	5,5485	16,6422	18.	0,009300	1,4680	5,2712	15,8105
5.	0,01395	0,6686	5,5083	16,5216	19.	0,009260	1,5536	5,2458	15,7343
6.	0,01385	0,8021	5,4688	16,4030	20.	0,009212	1,6384	5,2206	15,6587
7.	0,01375	0,9335	5,4298	16,2862	21.	0,009171	1,7232	5,1955	15,5832
8.	0,01365	1,0641	5,3911	16,1700	22.	0,009132	1,8059	5,1709	15,5095
9.	0,01356	1,1915	5,3533	16,0567	23.	0,009084	1,8875	5,1466	15,4368
10.	0,01346	1,3176	5,3159	15,9444	24.	0,006891	1,2272	5,3427	16,0249
11.	0,01337	1,4419	5,2790	15,8338	25.	0,006860	1,2907	5,3239	15,9684
12.	0,01328	1,5648	5,2425	15,7243	26.	0,006842	1,3537	5,3052	15,9123
13.	0,01318	1,6872	5,2062	15,6153	27.	0,006821	1,4158	5,2868	15,8571
14.	0,01310	1,8053	5,1710	15,5100					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{FA}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

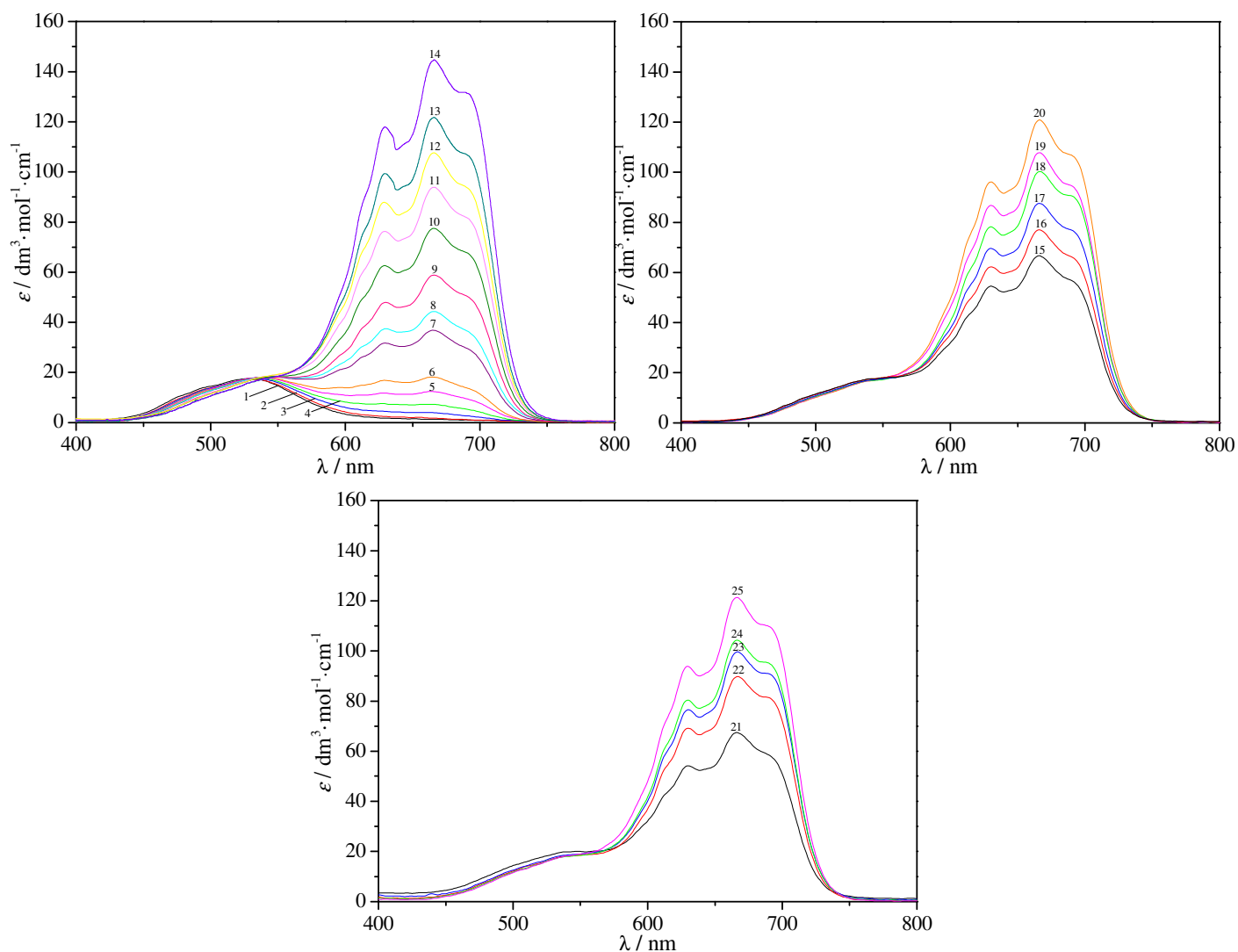
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01435	0,1145	4,6408	18,7470	14.	0,01321	1,9549	4,2722	17,2577
2.	0,01427	0,2566	4,6124	18,6320	15.	0,00922	1,3709	4,3892	17,7303
3.	0,01418	0,3974	4,5842	18,5180	16.	0,009881	1,4628	4,3707	17,6559
4.	0,01409	0,5366	4,5563	18,4054	17.	0,009842	1,5544	4,3524	17,5819
5.	0,01401	0,6736	4,5288	18,2946	18.	0,009795	1,6456	4,3341	17,5080
6.	0,01392	0,8070	4,5021	18,1866	19.	0,009753	1,7359	4,3160	17,4349
7.	0,01376	1,0727	4,4489	17,9716	20.	0,009712	1,8268	4,2978	17,3614
8.	0,01368	1,2048	4,4224	17,8647	21.	0,007013	1,3882	4,3857	17,7163
9.	0,01360	1,3329	4,3968	17,7611	22.	0,006971	1,5200	4,3593	17,6096
10.	0,01352	1,4603	4,3713	17,6580	23.	0,006955	1,5861	4,3461	17,5562
11.	0,01344	1,5866	4,3460	17,5558	24.	0,006932	1,6485	4,3335	17,5057
12.	0,01336	1,7105	4,3211	17,4555	25.	0,006911	1,7127	4,3207	17,4538
13.	0,01329	1,8325	4,2967	17,3568					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{FA}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

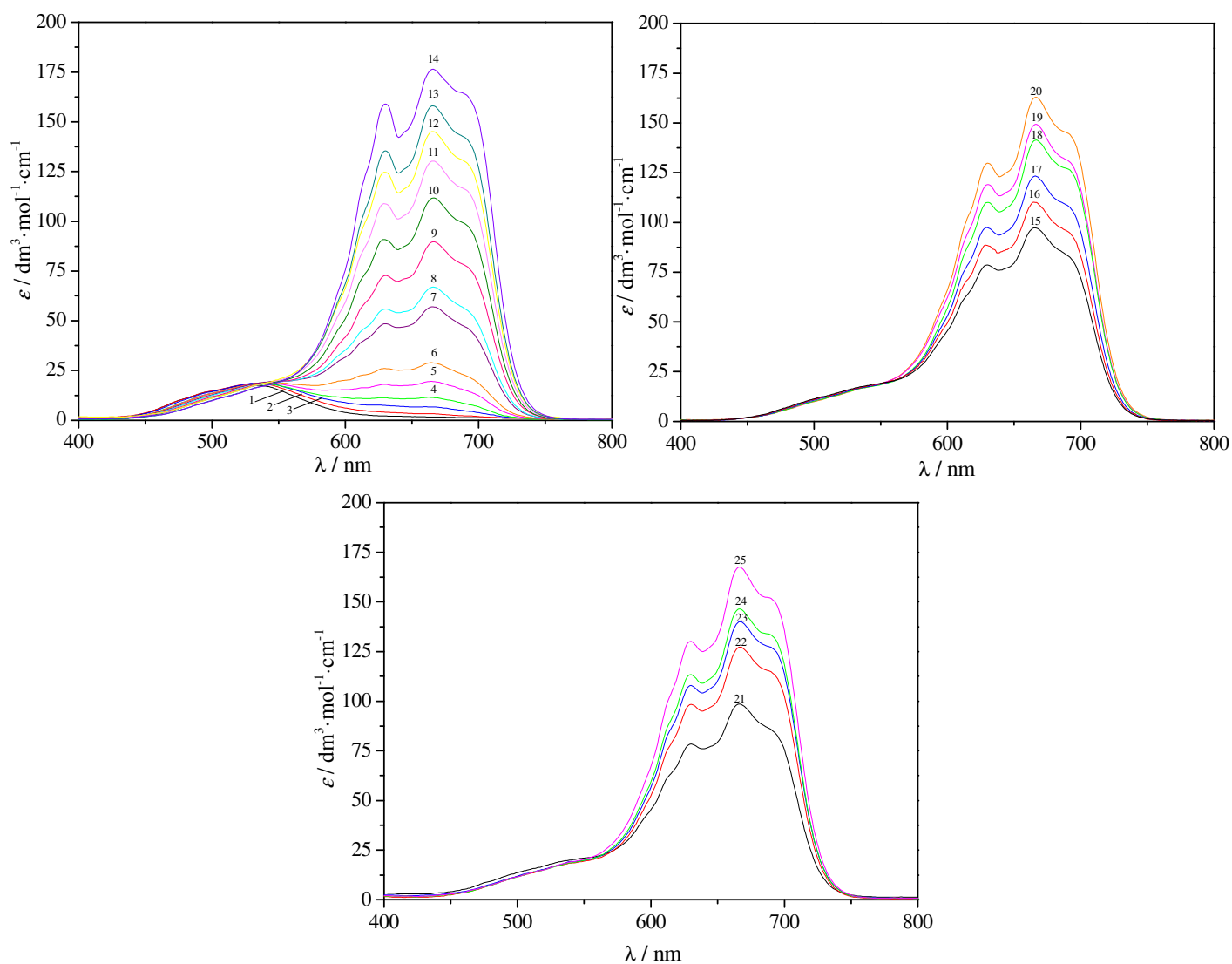
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01425	0,1137	4,6085	18,6165	14.	0,01313	1,9431	4,2463	17,1534
2.	0,01417	0,2548	4,5806	18,5036	15.	0,009861	1,3622	4,3614	17,6180
3.	0,01408	0,3947	4,5529	18,3917	16.	0,009813	1,4536	4,3433	17,5449
4.	0,01400	0,5330	4,5255	18,2812	17.	0,009770	1,5447	4,3252	17,4721
5.	0,01391	0,6691	4,4986	18,1723	18.	0,009731	1,6354	4,3073	17,3995
6.	0,01383	0,8017	4,4723	18,0663	19.	0,009692	1,7253	4,2895	17,3276
7.	0,01367	1,0657	4,4201	17,8551	20.	0,009651	1,8156	4,2716	17,2553
8.	0,01359	1,1971	4,3940	17,7501	21.	0,006975	1,3794	4,3579	17,6042
9.	0,01351	1,3244	4,3688	17,6482	22.	0,006932	1,5105	4,3320	17,4994
10.	0,01343	1,4511	4,3438	17,5469	23.	0,006920	1,5762	4,3190	17,4468
11.	0,01336	1,5767	4,3189	17,4465	24.	0,006891	1,6383	4,3067	17,3972
12.	0,01328	1,6999	4,2945	17,3479	25.	0,006861	1,7021	4,2941	17,3461
13.	0,01321	1,8213	4,2705	17,2508					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{FA}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

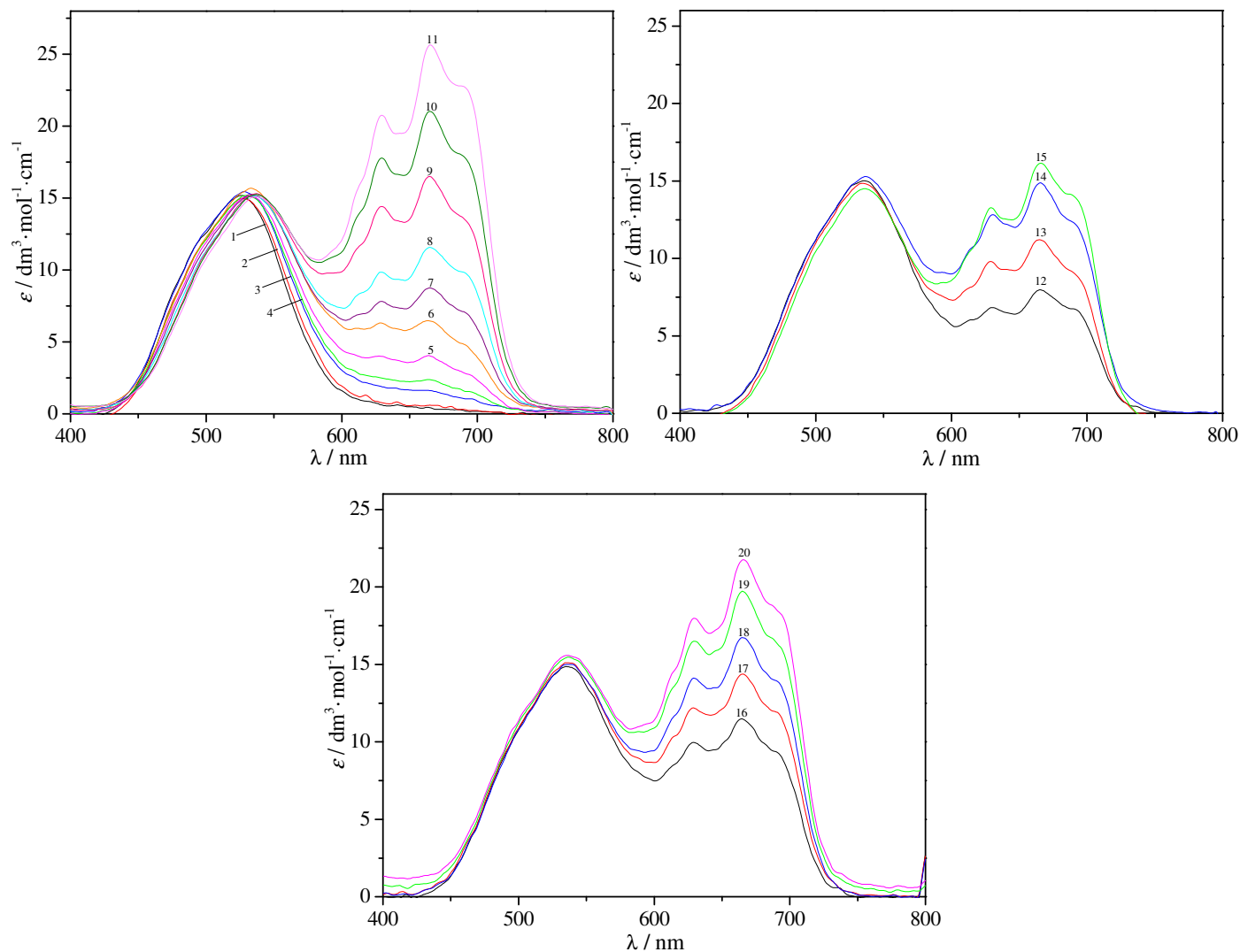
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01416	0,1129	4,5782	18,4940	14.	0,01306	1,9327	4,2236	17,0617
2.	0,01408	0,2532	4,5509	18,3836	15.	0,009880	1,3544	4,3363	17,5169
3.	0,01399	0,3922	4,5238	18,2742	16.	0,009762	1,4454	4,3186	17,4453
4.	0,01391	0,5296	4,4970	18,1661	17.	0,009723	1,5360	4,3009	17,3740
5.	0,01383	0,6650	4,4707	18,0596	18.	0,009681	1,6263	4,2833	17,3028
6.	0,01375	0,7968	4,4450	17,9558	19.	0,009642	1,7158	4,2659	17,2324
7.	0,01359	1,0594	4,3938	17,7491	20.	0,009600	1,8058	4,2484	17,1616
8.	0,01351	1,1901	4,3683	17,6462	21.	0,006930	1,3715	4,3330	17,5034
9.	0,01343	1,3168	4,3437	17,5465	22.	0,006891	1,5020	4,3076	17,4007
10.	0,01336	1,4428	4,3191	17,4473	23.	0,006873	1,5674	4,2948	17,3492
11.	0,01328	1,5679	4,2947	17,3489	24.	0,006854	1,6292	4,2828	17,3006
12.	0,01321	1,6906	4,2708	17,2523	25.	0,006832	1,6927	4,2704	17,2506
13.	0,01314	1,8114	4,2473	17,1572					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{FA}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

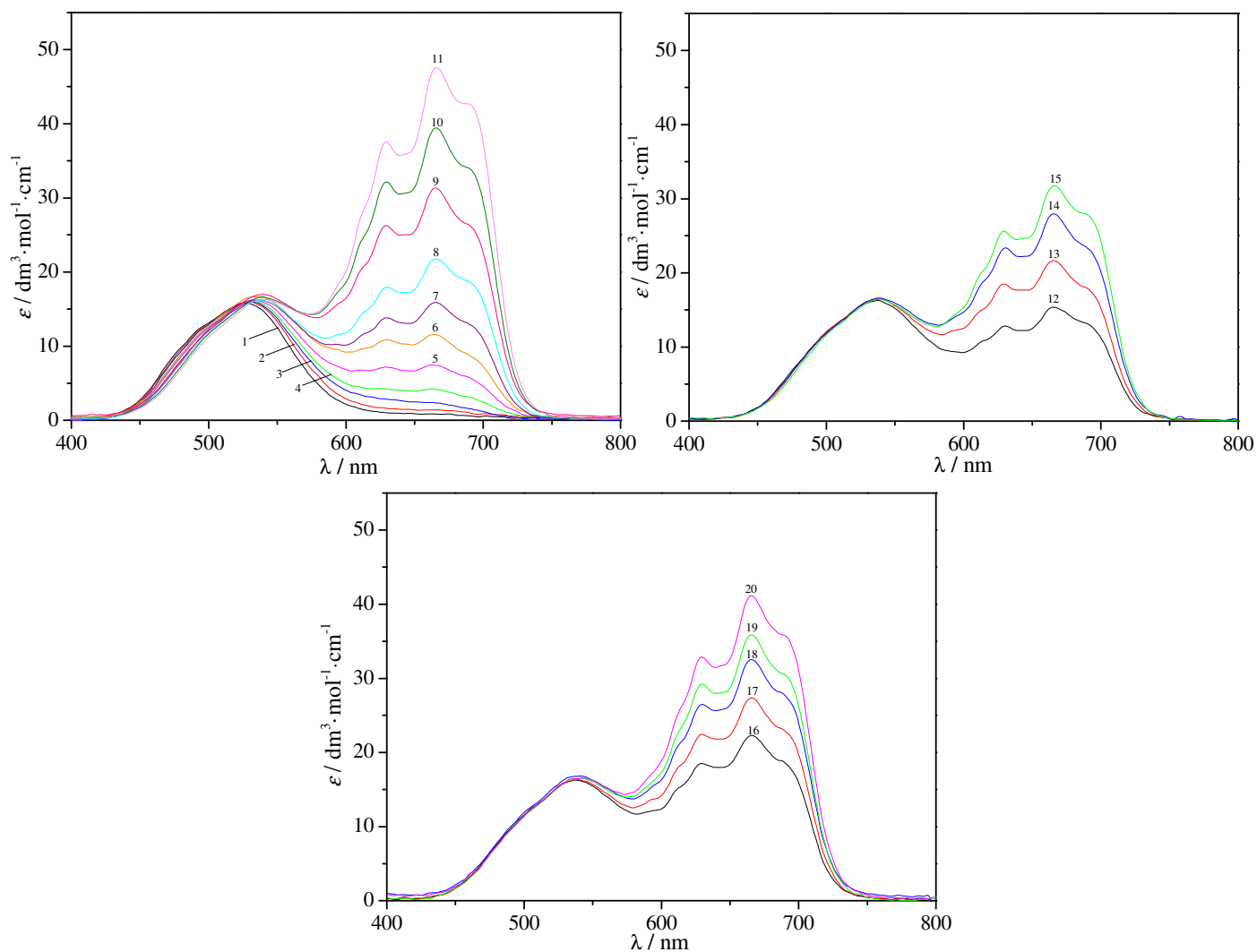
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01407	0,1122	4,5505	18,3820	14.	0,01301	1,9256	4,2080	16,9985
2.	0,01399	0,2517	4,5242	18,2756	15.	0,009762	1,3484	4,3171	17,4390
3.	0,01391	0,3900	4,4980	18,1702	16.	0,009723	1,4391	4,2999	17,3698
4.	0,01383	0,5267	4,4722	18,0659	17.	0,009685	1,5295	4,2828	17,3008
5.	0,01375	0,6614	4,4468	17,9632	18.	0,009641	1,6197	4,2658	17,2320
6.	0,01368	0,7927	4,4220	17,8630	19.	0,009600	1,7089	4,2489	17,1639
7.	0,01352	1,0543	4,3726	17,6634	20.	0,009561	1,7988	4,2320	17,0953
8.	0,01345	1,1845	4,3480	17,5640	21.	0,006900	1,3655	4,3138	17,4260
9.	0,01337	1,3109	4,3241	17,4677	22.	0,006863	1,4956	4,2892	17,3267
10.	0,01330	1,4366	4,3004	17,3717	23.	0,006844	1,5609	4,2769	17,2769
11.	0,01323	1,5613	4,2768	17,2765	24.	0,006822	1,6226	4,2653	17,2298
12.	0,01316	1,6838	4,2537	17,1831	25.	0,006832	1,6859	4,2533	17,1814
13.	0,01309	1,8044	4,2309	17,0910					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{FA}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

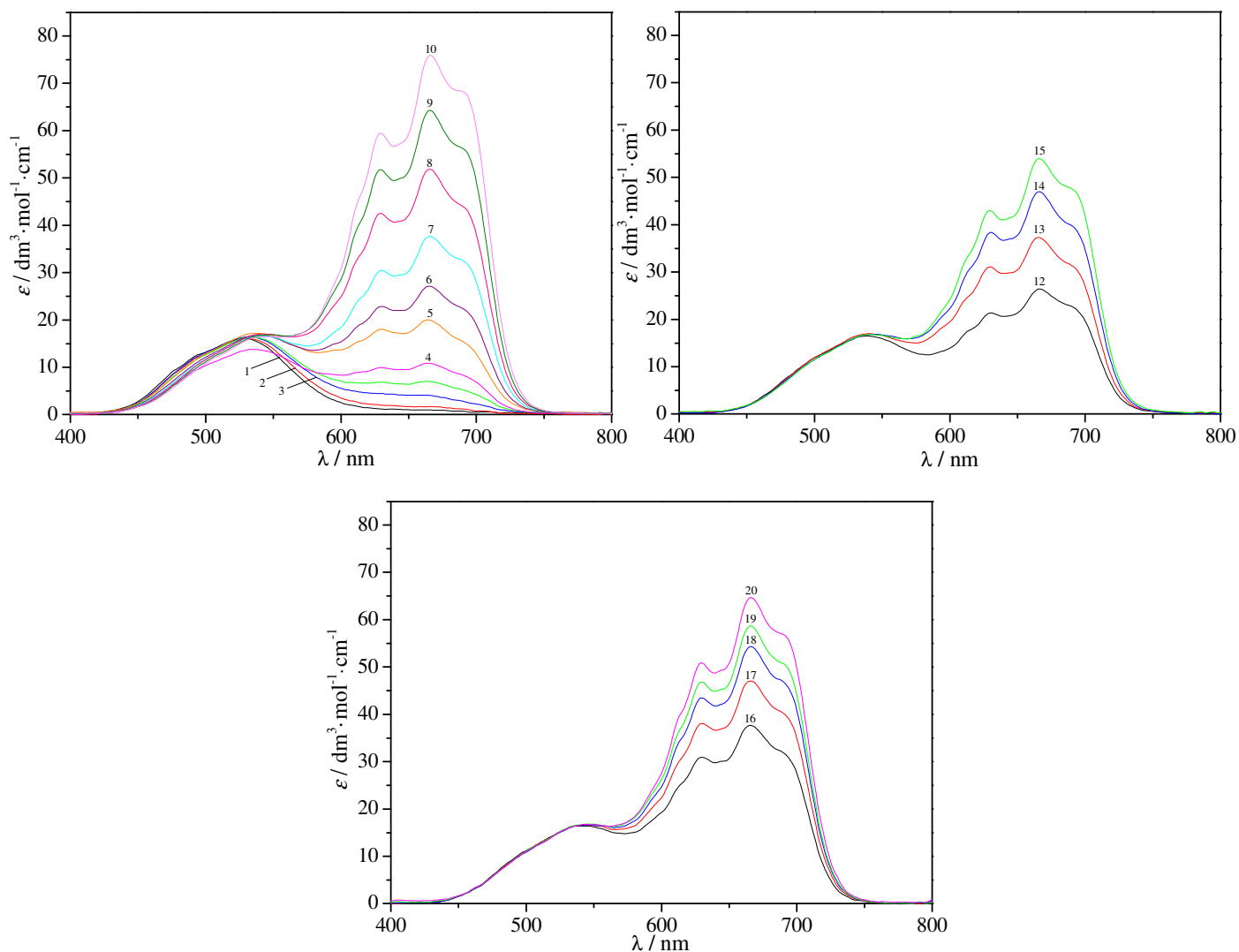
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,014	0,1116	4,5258	18,2825	14.	0,01293	1,9124	4,1793	16,8825
2.	0,01392	0,2503	4,4992	18,1747	15.	0,009691	1,3398	4,2895	17,3278
3.	0,01383	0,3878	4,4727	18,0678	16.	0,009652	1,4298	4,2722	17,2578
4.	0,01375	0,5237	4,4466	17,9622	17.	0,009625	1,5195	4,2549	17,1880
5.	0,01367	0,6575	4,4208	17,8581	18.	0,009583	1,6090	4,2377	17,1185
6.	0,0136	0,7880	4,3957	17,7567	19.	0,009541	1,6976	4,2206	17,0496
7.	0,01344	1,0478	4,3457	17,5548	20.	0,009500	1,7867	4,2035	16,9803
8.	0,01336	1,1771	4,3208	17,4542	21.	0,006853	1,3567	4,2862	17,3146
9.	0,01329	1,3025	4,2967	17,3567	22.	0,006810	1,4859	4,2614	17,2142
10.	0,01321	1,4273	4,2727	17,2597	23.	0,006793	1,5507	4,2489	17,1638
11.	0,01314	1,5511	4,2488	17,1635	24.	0,006771	1,6119	4,2371	17,1162
12.	0,01308	1,7923	4,2024	16,9760	25.	0,006753	1,6748	4,2250	17,0673
13.	0,01300	1,7923	4,2024	16,9760					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{FA}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

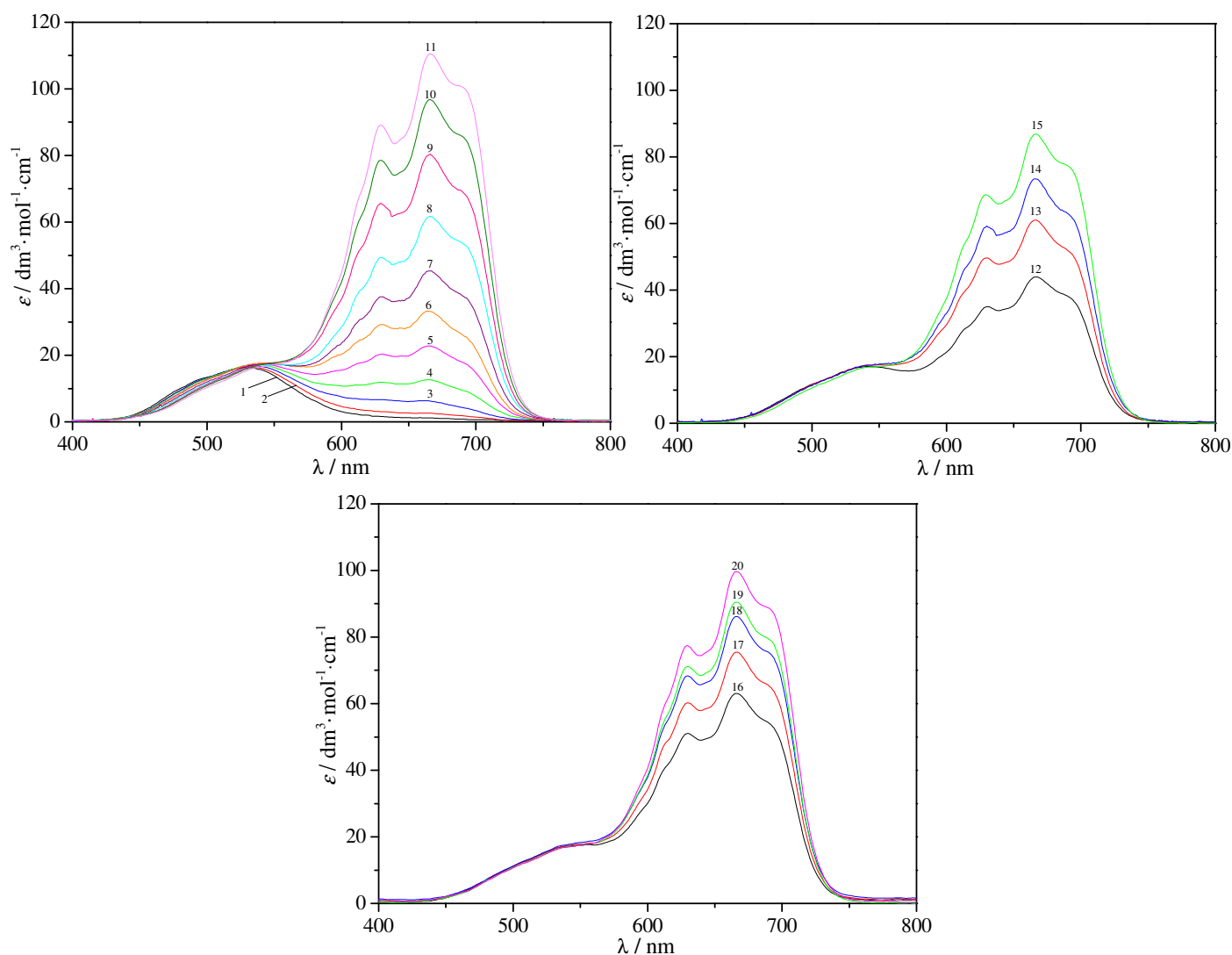
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01813	0,1437	3,9420	19,7094	11.	0,01692	1,8270	3,6786	18,3926
2.	0,01800	0,3238	3,9139	19,5687	12.	0,01335	1,4396	3,7393	18,6959
3.	0,01788	0,5012	3,8861	19,4300	13.	0,01328	1,5673	3,7193	18,5959
4.	0,01775	0,6737	3,8591	19,2951	14.	0,01322	1,6884	3,7003	18,5011
5.	0,01763	0,8456	3,8323	19,1607	15.	0,01315	1,8114	3,6811	18,4048
6.	0,01751	1,0138	3,8059	19,0291	16.	0,009151	1,3353	3,7556	18,7775
7.	0,01739	1,1806	3,7798	18,8986	17.	0,009112	1,4406	3,7391	18,6951
8.	0,01727	1,3451	3,7541	18,7698	18.	0,009081	1,5249	3,7259	18,6291
9.	0,01715	1,5075	3,7287	18,6427	19.	0,009040	1,6086	3,7128	18,5635
10.	0,01704	1,6689	3,7034	18,5164	20.	0,009010	1,6916	3,6998	18,4986

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{FA}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

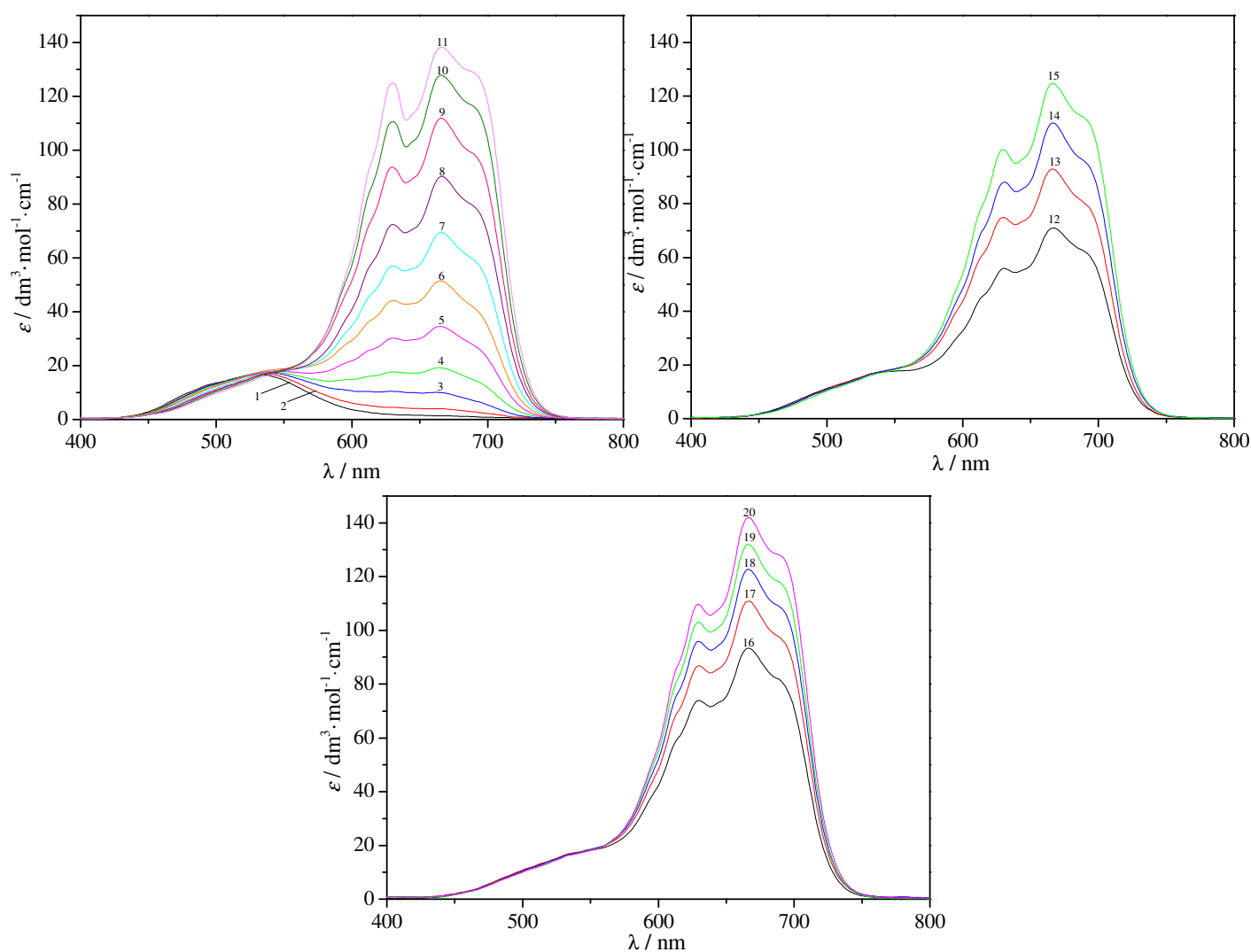
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01802	0,1429	3,9181	19,5901	11.	0,01681	1,8148	3,6539	18,2690
2.	0,01789	0,3218	3,8899	19,4488	12.	0,01327	1,4301	3,7147	18,5731
3.	0,01777	0,4981	3,8620	19,3095	13.	0,01319	1,5569	3,6947	18,4728
4.	0,01764	0,6695	3,8350	19,1742	14.	0,01313	1,6771	3,6757	18,3778
5.	0,01752	0,8402	3,8080	19,0393	15.	0,01306	1,7992	3,6564	18,2812
6.	0,01740	1,0073	3,7816	18,9072	16.	0,009095	1,3266	3,7311	18,6549
7.	0,01727	1,1729	3,7554	18,7764	17.	0,009052	1,4311	3,7146	18,5723
8.	0,01716	1,3363	3,7296	18,6472	18.	0,009021	1,5149	3,7013	18,5061
9.	0,01704	1,4976	3,7041	18,5198	19.	0,008986	1,5980	3,6882	18,4404
10.	0,01692	1,6578	3,6787	18,3931	20.	0,008954	1,6803	3,6752	18,3753

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{FA}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

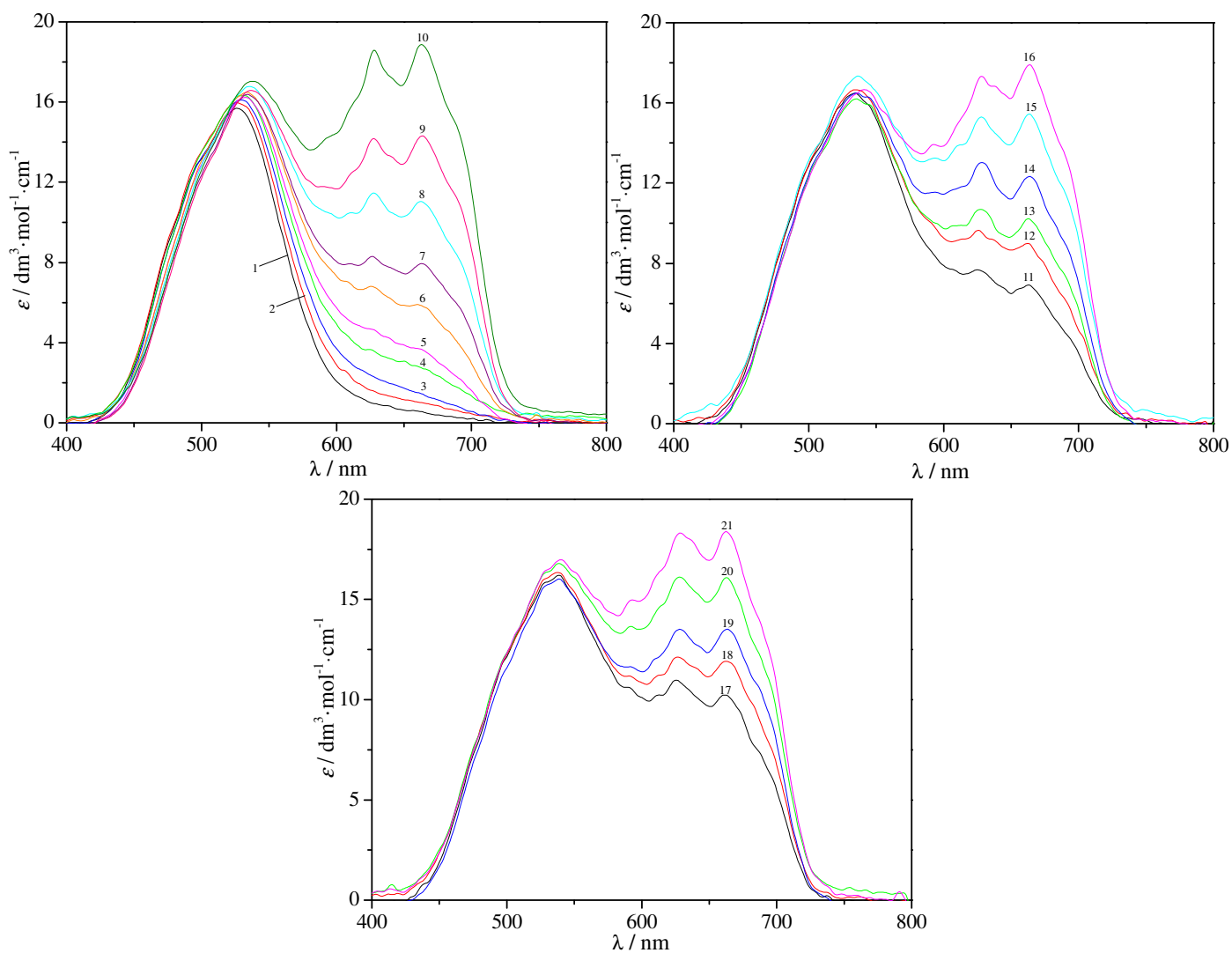
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01789	0,1418	3,8883	19,4408	11.	0,01674	1,8070	3,6382	18,1906
2.	0,01776	0,3194	3,8617	19,3077	12.	0,01320	1,4229	3,6960	18,4794
3.	0,01764	0,4947	3,8354	19,1763	13.	0,01313	1,5495	3,6770	18,3842
4.	0,01752	0,6651	3,8098	19,0484	14.	0,01307	1,6695	3,6589	18,2940
5.	0,01741	0,8350	3,7843	18,9209	15.	0,01300	1,7915	3,6406	18,2023
6.	0,01729	1,0014	3,7593	18,7960	16.	0,009040	1,3196	3,7115	18,5570
7.	0,01718	1,1664	3,7345	18,6721	17.	0,009120	1,4239	3,6958	18,4786
8.	0,01707	1,3294	3,7100	18,5497	18.	0,008971	1,5075	3,6833	18,4158
9.	0,01695	1,4902	3,6859	18,4288	19.	0,008944	1,5904	3,6708	18,3534
10.	0,01684	1,6502	3,6618	18,3085	20.	0,008916	1,6727	3,6584	18,2916

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{FA}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

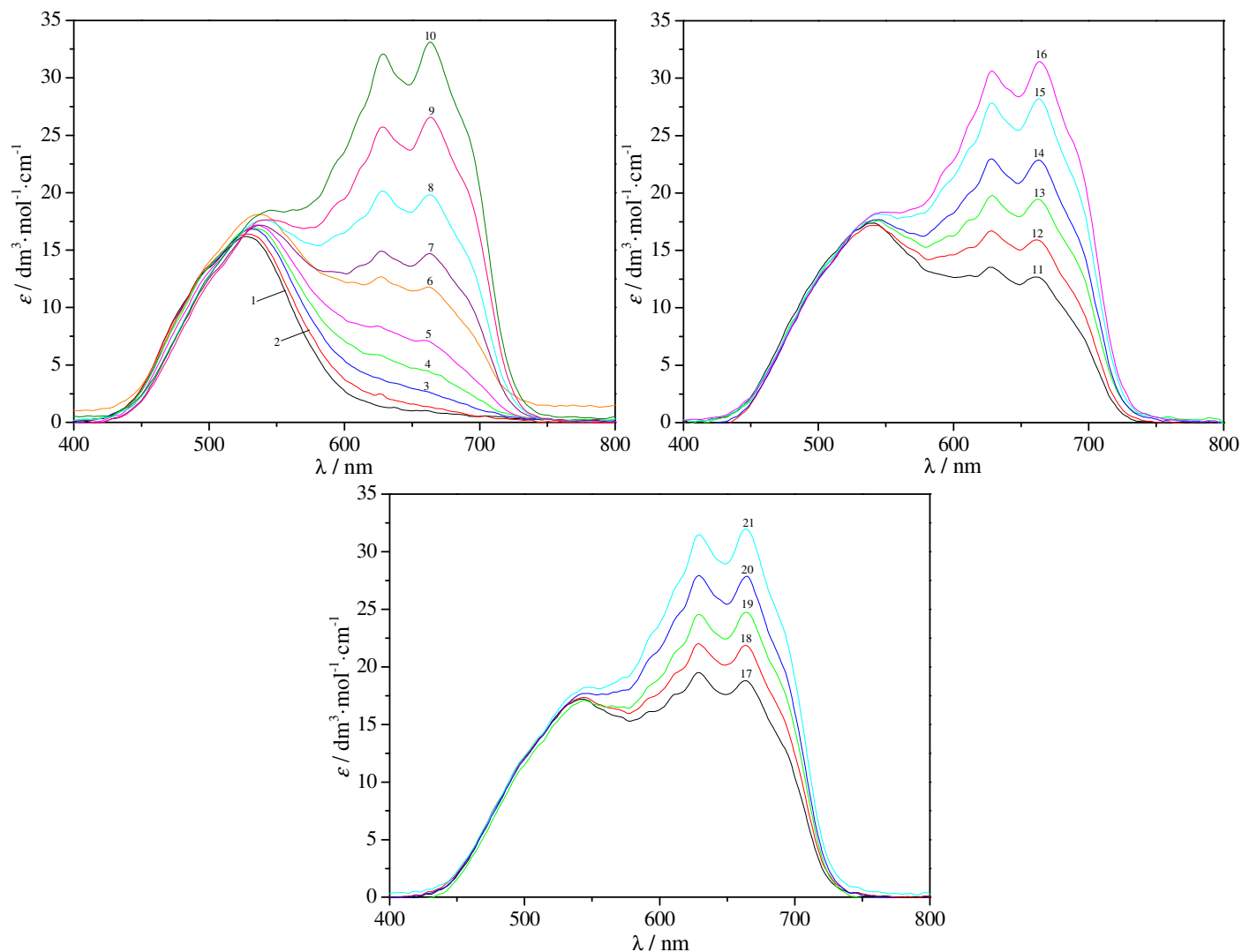
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01777	0,1409	3,8630	19,3143	11.	0,01664	1,7968	3,6178	18,0884
2.	0,01765	0,3174	3,8369	19,1839	12.	0,01325	1,1653	3,7114	18,5565
3.	0,01753	0,4915	3,8111	19,0551	13.	0,01306	1,5405	3,6558	18,2785
4.	0,01742	0,6610	3,7861	18,9298	14.	0,01299	1,6600	3,6381	18,1899
5.	0,01730	0,8299	3,7611	18,8049	15.	0,01293	1,7814	3,6201	18,0999
6.	0,01719	0,9953	3,7366	18,6824	16.	0,008992	1,3118	3,6897	18,4480
7.	0,01708	1,1595	3,7123	18,5608	17.	0,008952	1,4156	3,6743	18,3711
8.	0,01697	1,3215	3,6883	18,4408	18.	0,008921	1,4988	3,6620	18,3094
9.	0,01686	1,4816	3,6646	18,3222	19.	0,008893	1,5813	3,6498	18,2482
10.	0,01675	1,6408	3,6409	18,2042	20.	0,008866	1,6632	3,6376	18,1876

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{FA}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

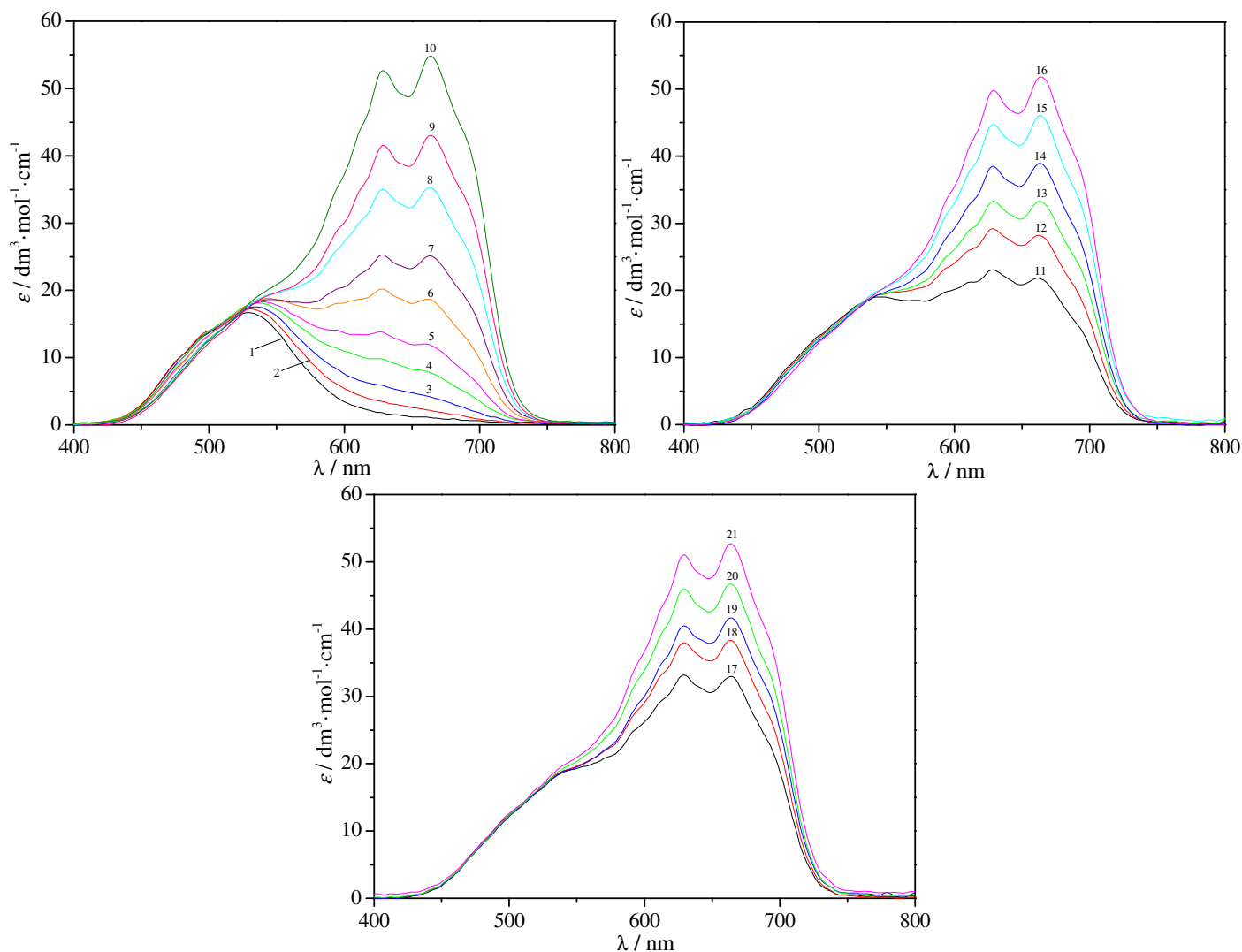
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01767	0,1401	3,8421	19,2098	11.	0,01653	1,7843	3,5925	17,9620
2.	0,01755	0,3156	3,8155	19,0768	12.	0,01304	1,4052	3,6501	18,2500
3.	0,01743	0,4887	3,7892	18,9456	13.	0,01297	1,5301	3,6311	18,1551
4.	0,01731	0,6571	3,7637	18,8179	14.	0,01290	1,6486	3,6131	18,0651
5.	0,01720	0,8248	3,7382	18,6906	15.	0,01284	1,7690	3,5948	17,9736
6.	0,01708	0,9891	3,7133	18,5659	16.	0,008931	1,3033	3,6656	18,3274
7.	0,01697	1,1521	3,6886	18,4422	17.	0,008892	1,4062	3,6500	18,2493
8.	0,01685	1,3129	3,6641	18,3201	18.	0,008863	1,4887	3,6374	18,1866
9.	0,01674	1,4717	3,6400	18,1995	19.	0,008830	1,5706	3,6250	18,1244
10.	0,01663	1,6295	3,6160	18,0796	20.	0,008800	1,6517	3,6127	18,0627

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

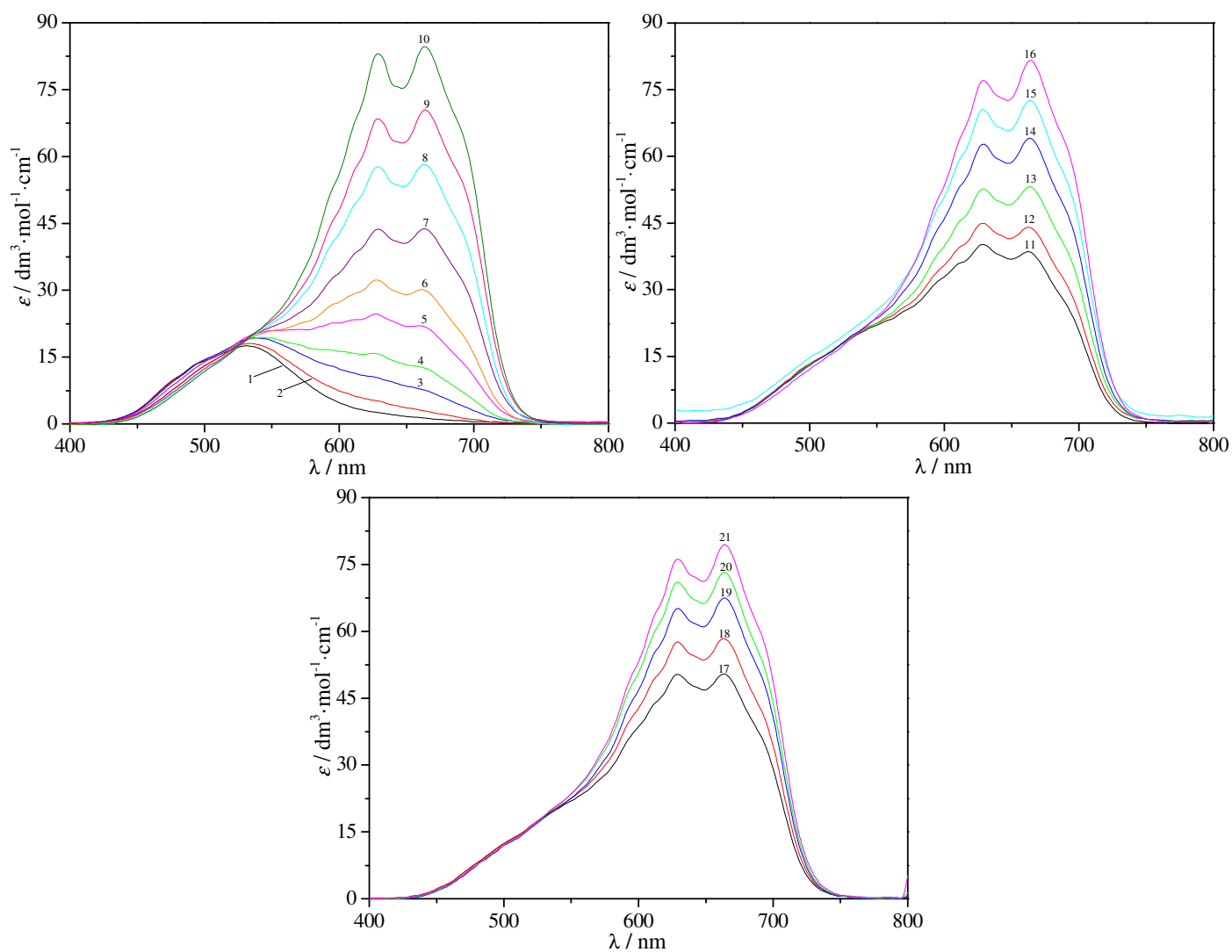
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01819	0,1456	3,4037	20,4115	12.	0,01140	1,2309	3,2634	19,5704
2.	0,01806	0,3261	3,3787	20,2619	13.	0,01135	1,3387	3,2502	19,4913
3.	0,01793	0,5021	3,3544	20,1162	14.	0,01129	1,4455	3,2373	19,4138
4.	0,01780	0,6765	3,3303	19,9716	15.	0,01124	1,5514	3,2246	19,3376
5.	0,01767	0,8484	3,3066	19,8292	16.	0,01119	1,6563	3,2121	19,2629
6.	0,01755	1,0179	3,2831	19,6887	17.	0,009073	1,3430	3,2382	19,4192
7.	0,01743	1,1850	3,2600	19,5502	18.	0,009042	1,4285	3,2264	19,3483
8.	0,01730	1,3497	3,2373	19,4136	19.	0,009011	1,5134	3,2146	19,2779
9.	0,01718	1,5125	3,2148	19,2786	20.	0,008980	1,5977	3,2030	19,2080
10.	0,01707	1,6725	3,1926	19,1460	21.	0,008945	1,6813	3,1914	19,1386
11.	0,01145	1,1221	3,2769	19,6510					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

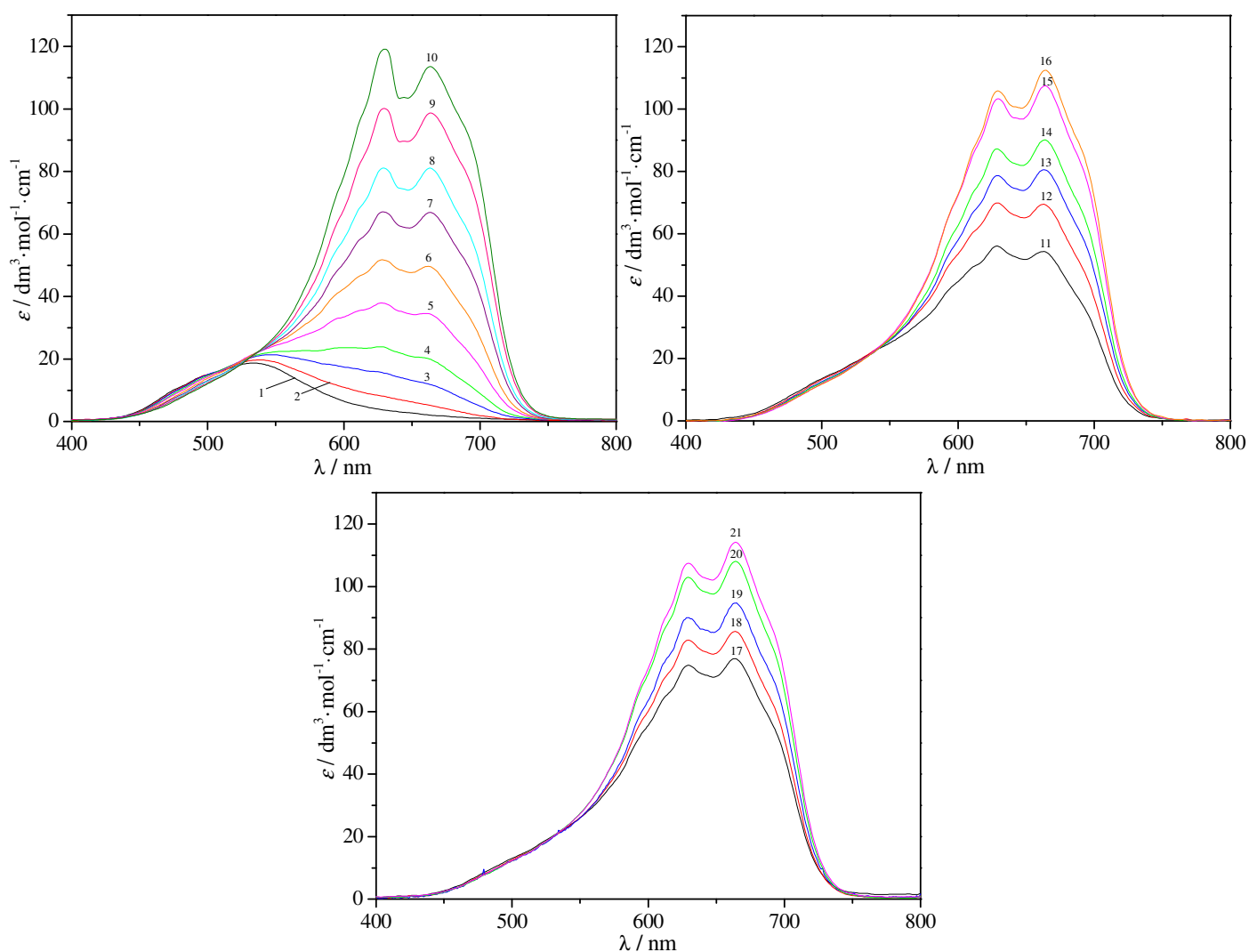
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01807	0,1446	3,3805	20,2726	12.	0,01132	1,2228	3,2420	19,4419
2.	0,01794	0,3239	3,3559	20,1249	13.	0,01127	1,3300	3,2290	19,3638
3.	0,01781	0,4987	3,3319	19,9809	14.	0,01122	1,4361	3,2162	19,2872
4.	0,01768	0,6720	3,3081	19,8381	15.	0,01117	1,5413	3,2037	19,2120
5.	0,01756	0,8428	3,2846	19,6973	16.	0,01112	1,6456	3,1914	19,1382
6.	0,01743	1,0112	3,2614	19,5585	17.	0,009020	1,3342	3,2170	19,2922
7.	0,01731	1,1772	3,2386	19,4217	18.	0,008986	1,4192	3,2053	19,2221
8.	0,01719	1,3409	3,2161	19,2867	19.	0,008955	1,5036	3,1937	19,1525
9.	0,01707	1,5027	3,1939	19,1532	20.	0,008922	1,5873	3,1822	19,0835
10.	0,01696	1,6616	3,1720	19,0221	21.	0,008890	1,6705	3,1708	19,0149
11.	0,01137	1,1147	3,2553	19,5215					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

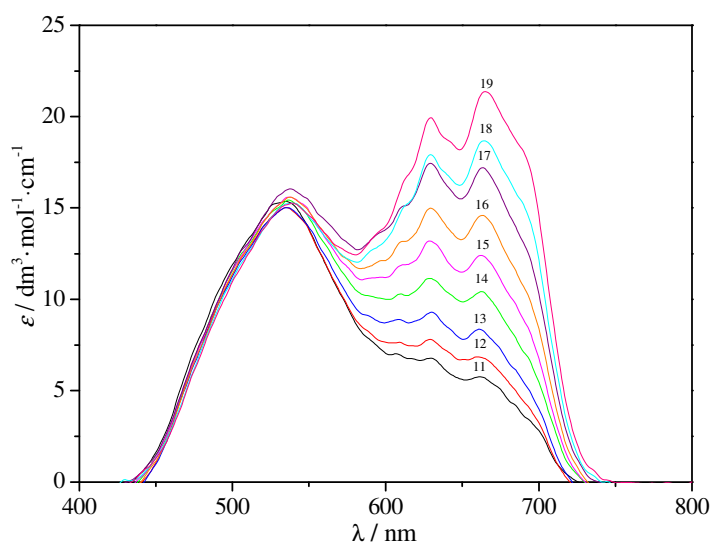
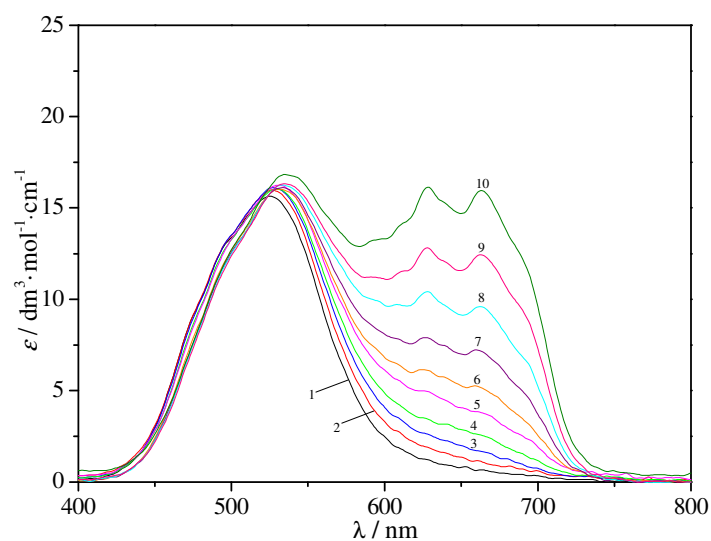
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01794	0,1435	3,3566	20,1291	12.	0,01125	1,2146	3,2203	19,3116
2.	0,01781	0,3216	3,3323	19,9837	13.	0,01120	1,3211	3,2074	19,2347
3.	0,01769	0,4952	3,3087	19,8419	14.	0,01115	1,4266	3,1949	19,1593
4.	0,01756	0,6673	3,2852	19,7013	15.	0,01110	1,5312	3,1825	19,0853
5.	0,01744	0,8370	3,2621	19,5627	16.	0,01105	1,6348	3,1704	19,0127
6.	0,01732	1,0043	3,2393	19,4260	17.	0,008951	1,3253	3,1956	19,1635
7.	0,01721	1,1693	3,2168	19,2911	18.	0,008926	1,4098	3,1841	19,0945
8.	0,01708	1,3320	3,1947	19,1581	19.	0,008898	1,4936	3,1726	19,0259
9.	0,01696	1,4928	3,1727	19,0266	20.	0,008861	1,5769	3,1613	18,9579
10.	0,01684	1,6507	3,1512	18,8974	21.	0,008835	1,6595	3,1500	18,8903
11.	0,01130	1,1072	3,2333	19,3899					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

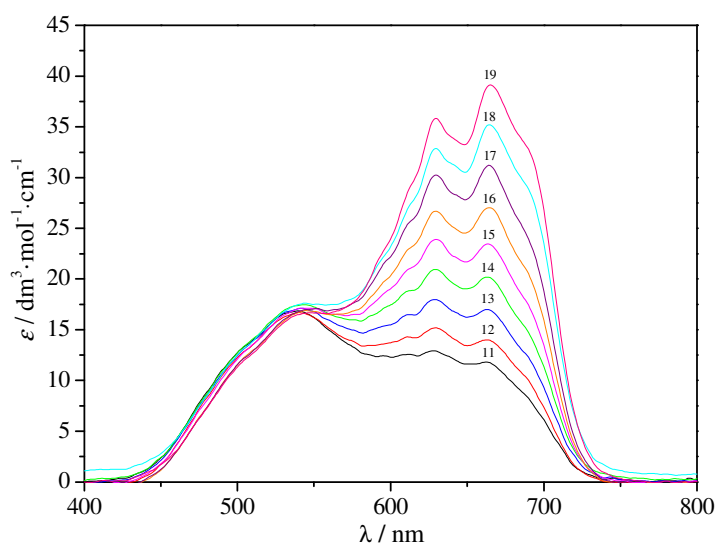
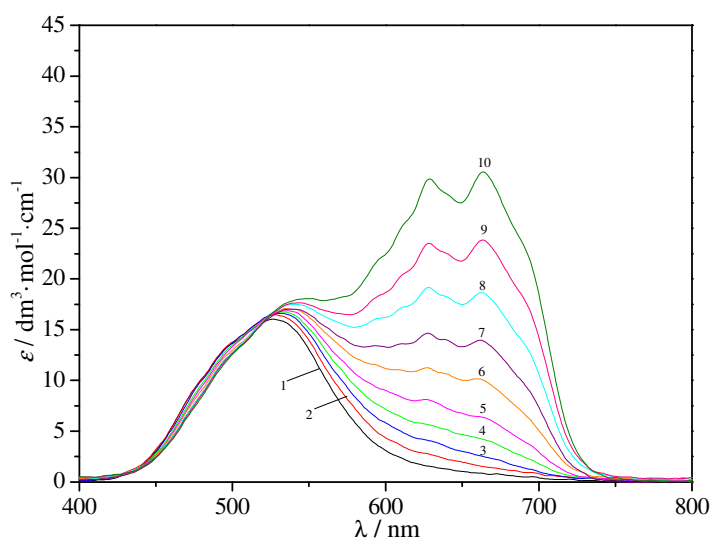
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01781	0,1425	3,3318	19,9802	12.	0,01117	1,2061	3,1977	19,1763
2.	0,01768	0,3193	3,3079	19,8372	13.	0,01112	1,3119	3,1851	19,1008
3.	0,01756	0,4916	3,2846	19,6977	14.	0,01107	1,4167	3,1727	19,0266
4.	0,01743	0,6625	3,2616	19,5594	15.	0,01102	1,5206	3,1606	18,9538
5.	0,01731	0,8310	3,2388	19,4230	16.	0,01097	1,6236	3,1487	18,8824
6.	0,01719	0,9972	3,2164	19,2884	17.	0,008893	1,3161	3,1733	19,0301
7.	0,01707	1,1611	3,1943	19,1557	18.	0,008865	1,4000	3,1620	18,9621
8.	0,01696	1,3227	3,1724	19,0248	19.	0,008832	1,4833	3,1507	18,8946
9.	0,01684	1,4825	3,1508	18,8953	20.	0,008800	1,5660	3,1395	18,8276
10.	0,01673	1,6395	3,1296	18,7681	21.	0,008771	1,6482	3,1284	18,7610
11.	0,01122	1,0994	3,2105	19,2534					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{FA}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

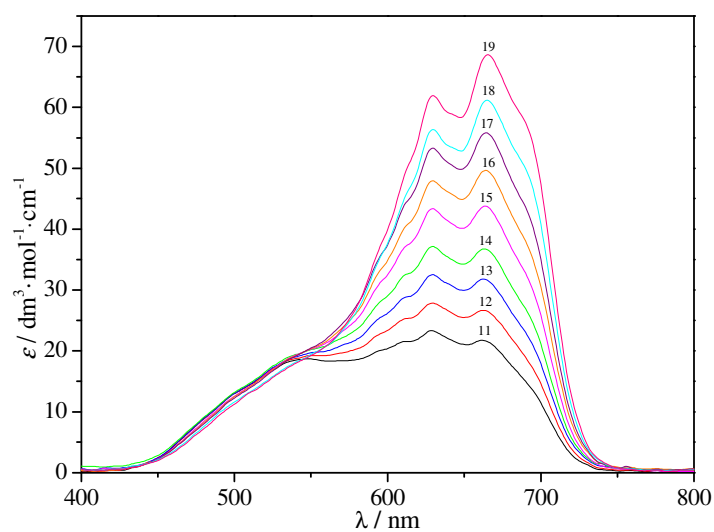
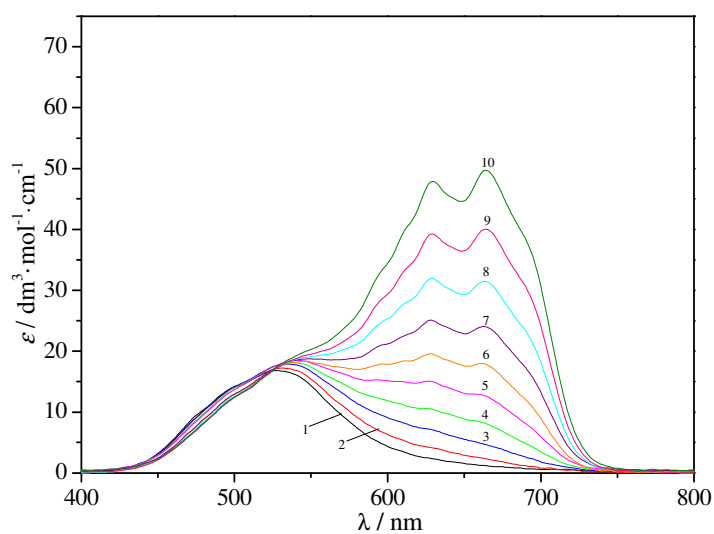
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01767	0,1414	3,3064	19,8280	12.	0,01109	1,1974	3,1745	19,0372
2.	0,01755	0,3169	3,2829	19,6873	13.	0,01104	1,3024	3,1621	18,9628
3.	0,01743	0,4879	3,2600	19,5500	14.	0,01099	1,4065	3,1499	18,8899
4.	0,01730	0,6576	3,2373	19,4139	15.	0,01094	1,5097	3,1380	18,8183
5.	0,01718	0,8249	3,2149	19,2796	16.	0,01089	1,6120	3,1263	18,7481
6.	0,01707	0,9899	3,1928	19,1471	17.	0,008835	1,3066	3,1504	18,8927
7.	0,01695	1,1526	3,1710	19,0164	18.	0,008820	1,3899	3,1392	18,8258
8.	0,01684	1,3132	3,1495	18,8875	19.	0,008772	1,4727	3,1282	18,7593
9.	0,01672	1,4718	3,1283	18,7600	20.	0,008741	1,5549	3,1171	18,6933
10.	0,01661	1,6278	3,1074	18,6346	21.	0,008700	1,6365	3,1062	18,6277
11.	0,01114	1,0914	3,1871	19,1130					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

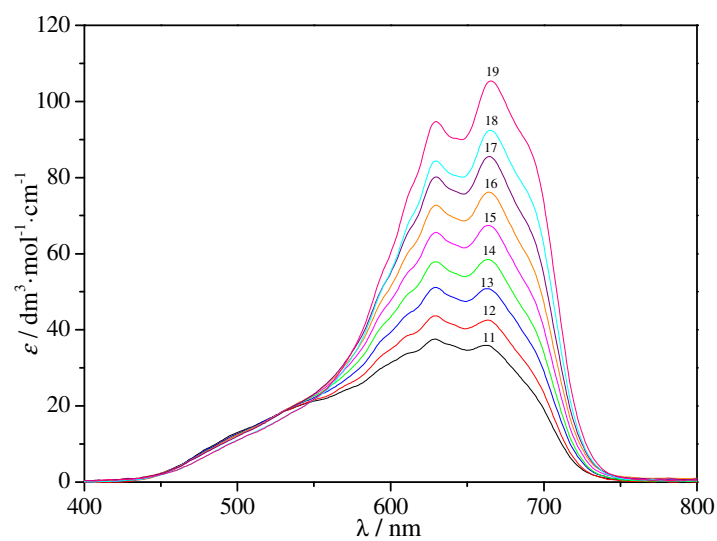
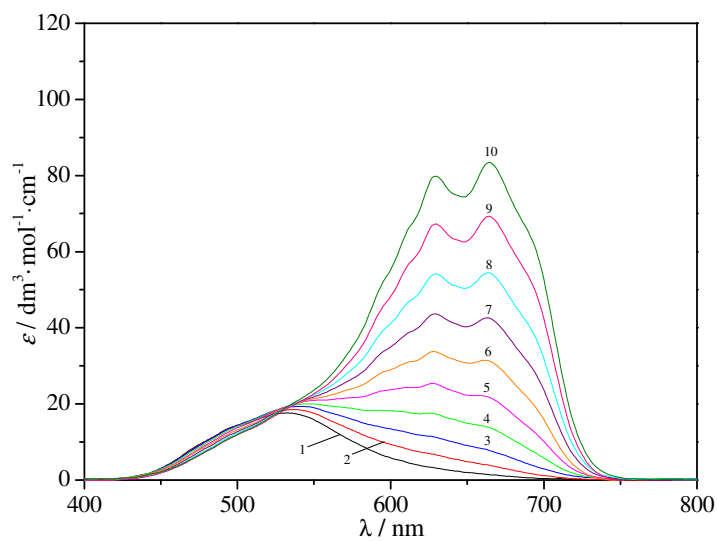
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01729	0,1381	1,1634	23,2679	11.	0,01103	1,0831	1,1204	22,4074
2.	0,01717	0,3093	1,1556	23,1122	12.	0,01099	1,1897	1,1155	22,3101
3.	0,01706	0,4775	1,1480	22,9591	13.	0,01094	1,2911	1,1109	22,2177
4.	0,01695	0,6434	1,1404	22,8081	14.	0,01089	1,3943	1,1062	22,1235
5.	0,01684	0,8077	1,1329	22,6584	15.	0,01085	1,4967	1,1015	22,0300
6.	0,01673	0,9698	1,1255	22,5107	16.	0,01080	1,5985	1,0969	21,9371
7.	0,01662	1,1297	1,1182	22,3649	17.	0,01076	1,6994	1,0922	21,8449
8.	0,01651	1,2879	1,1110	22,2206	18.	0,01071	1,8009	1,0876	21,7522
9.	0,01640	1,4439	1,1039	22,0782	19.	0,01067	1,8984	1,0832	21,6630
10.	0,01630	1,5973	1,0969	21,9381					

Sistem: NH₄NO₃ + 20FA $T = 318,15 \text{ K}$ 

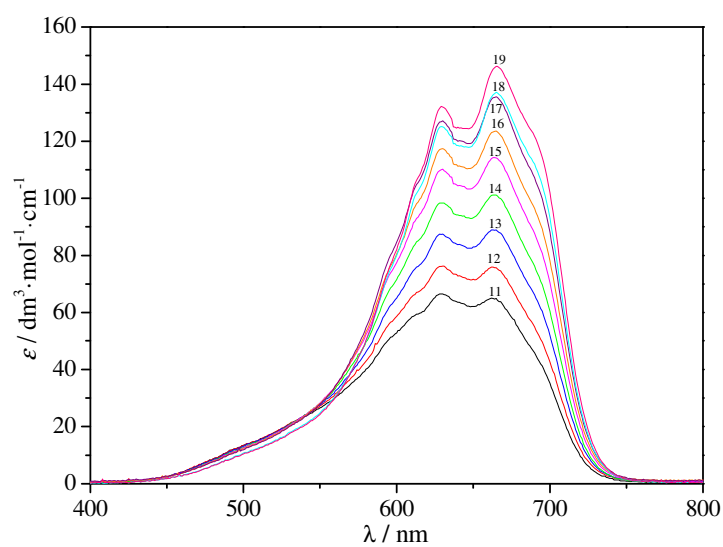
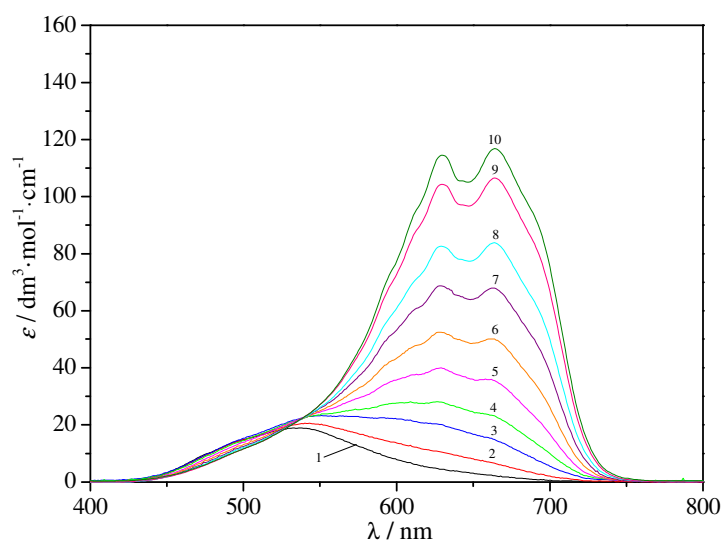
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01716	0,1371	1,1548	23,0962	11.	0,01096	1,0756	1,1126	22,2520
2.	0,01705	0,3071	1,1472	22,9435	12.	0,01091	1,1815	1,1078	22,1565
3.	0,01694	0,4741	1,1397	22,7934	13.	0,01087	1,2822	1,1033	22,0657
4.	0,01683	0,6388	1,1323	22,6452	14.	0,01082	1,3848	1,0987	21,9732
5.	0,01672	0,8020	1,1249	22,4983	15.	0,01077	1,4866	1,0941	21,8813
6.	0,01661	0,9631	1,1177	22,3533	16.	0,01073	1,5878	1,0895	21,7900
7.	0,01650	1,1219	1,1105	22,2102	17.	0,01068	1,6881	1,0850	21,6995
8.	0,01640	1,2791	1,1034	22,0685	18.	0,01064	1,7889	1,0804	21,6084
9.	0,01629	1,4341	1,0964	21,9287	19.	0,01060	1,8860	1,0760	21,5208
10.	0,01619	1,5866	1,0896	21,7911					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

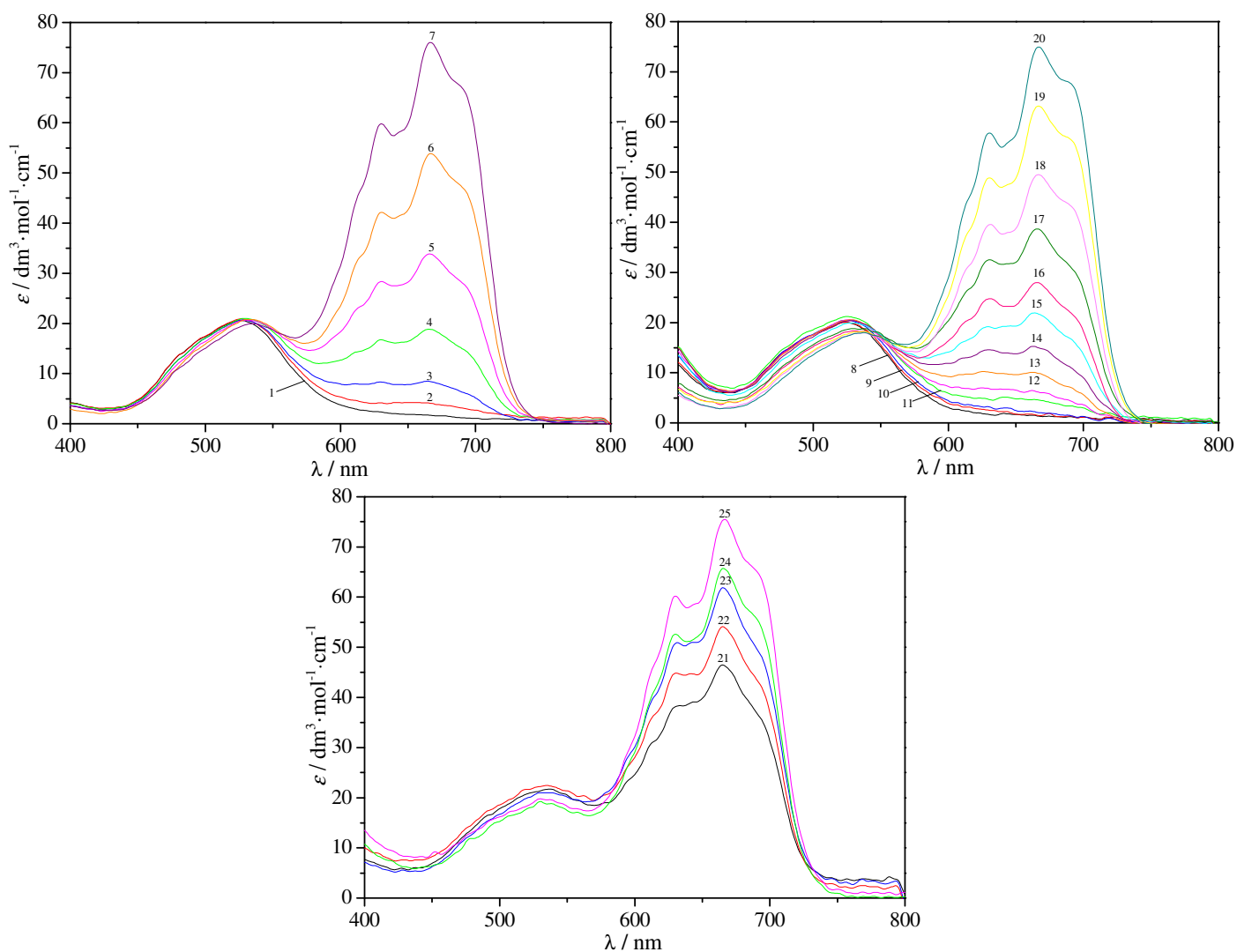
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01703	0,1360	1,1460	22,9190	11.	0,01088	1,0678	1,1045	22,0904
2.	0,01692	0,3047	1,1385	22,7692	12.	0,01083	1,1730	1,0998	21,9966
3.	0,01681	0,4705	1,1311	22,6218	13.	0,01079	1,2730	1,0954	21,9074
4.	0,01670	0,6340	1,1238	22,4765	14.	0,01074	1,3749	1,0908	21,8166
5.	0,01659	0,7961	1,1166	22,3323	15.	0,01070	1,4761	1,0863	21,7263
6.	0,01649	0,9560	1,1095	22,1899	16.	0,01065	1,5766	1,0818	21,6366
7.	0,01638	1,1137	1,1025	22,0494	17.	0,01061	1,6763	1,0774	21,5476
8.	0,01628	1,2699	1,0955	21,9102	18.	0,01057	1,7765	1,0729	21,4581
9.	0,01618	1,4239	1,0886	21,7728	19.	0,01052	1,8729	1,0686	21,3720
10.	0,01608	1,5755	1,0819	21,6376					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{FA}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

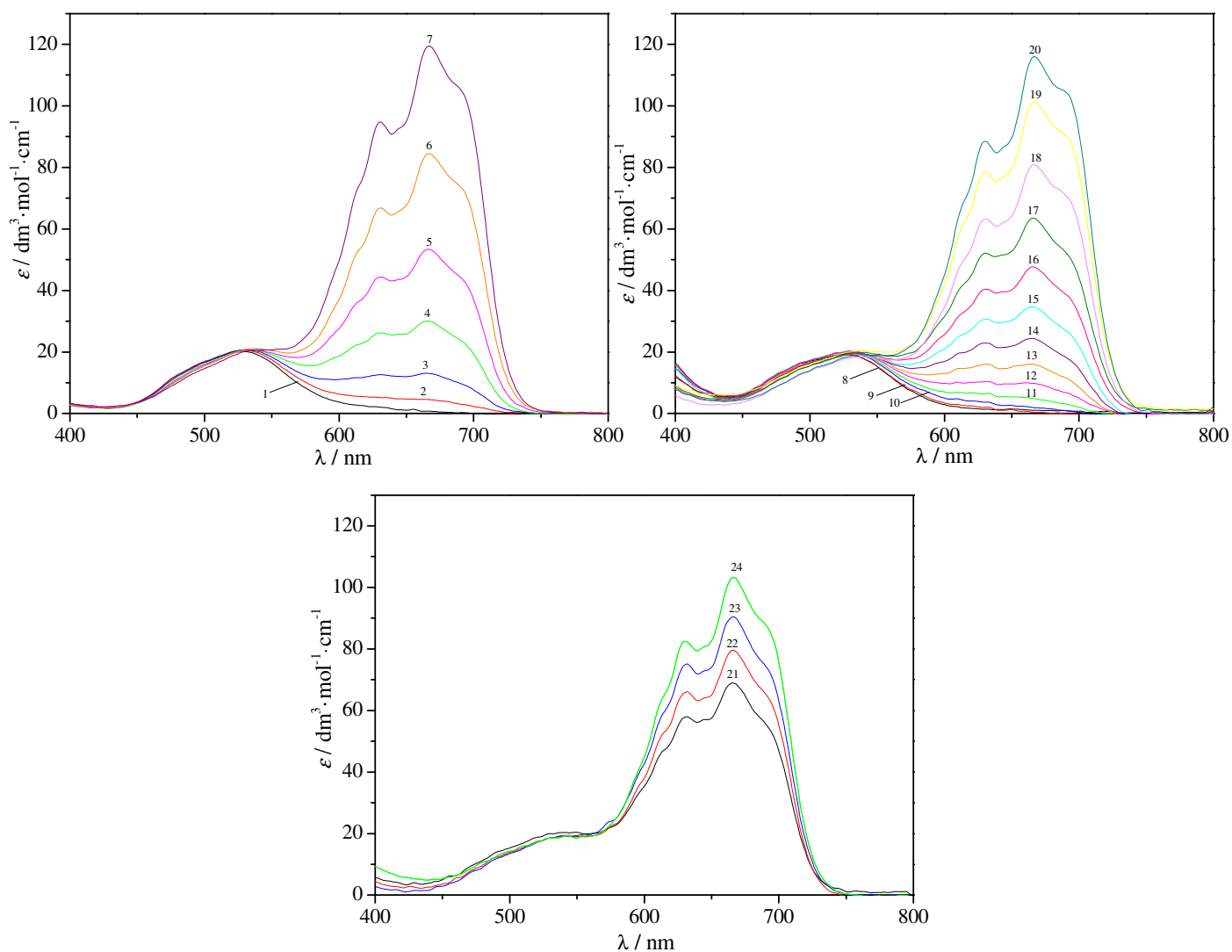
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01689	0,1349	1,1368	22,7365	11.	0,01079	1,0597	1,0961	21,9229
2.	0,01678	0,3023	1,1295	22,5895	12.	0,01075	1,1642	1,0915	21,8307
3.	0,01668	0,4668	1,1222	22,4448	13.	0,01071	1,2635	1,0872	21,7431
4.	0,01657	0,6291	1,1151	22,3021	14.	0,01066	1,3647	1,0827	21,6538
5.	0,01647	0,7900	1,1080	22,1605	15.	0,01062	1,4652	1,0783	21,5651
6.	0,01636	0,9487	1,1010	22,0207	16.	0,01058	1,5650	1,0739	21,4769
7.	0,01626	1,1053	1,0941	21,8826	17.	0,01053	1,6640	1,0695	21,3894
8.	0,01616	1,2604	1,0873	21,7458	18.	0,01049	1,7635	1,0651	21,3014
9.	0,01606	1,4133	1,0805	21,6108	19.	0,01045	1,8593	1,0608	21,2167
10.	0,01596	1,5638	1,0739	21,4779					

Sistem: NH₄NO₃ + 20FA $T = 348,15 \text{ K}$ 

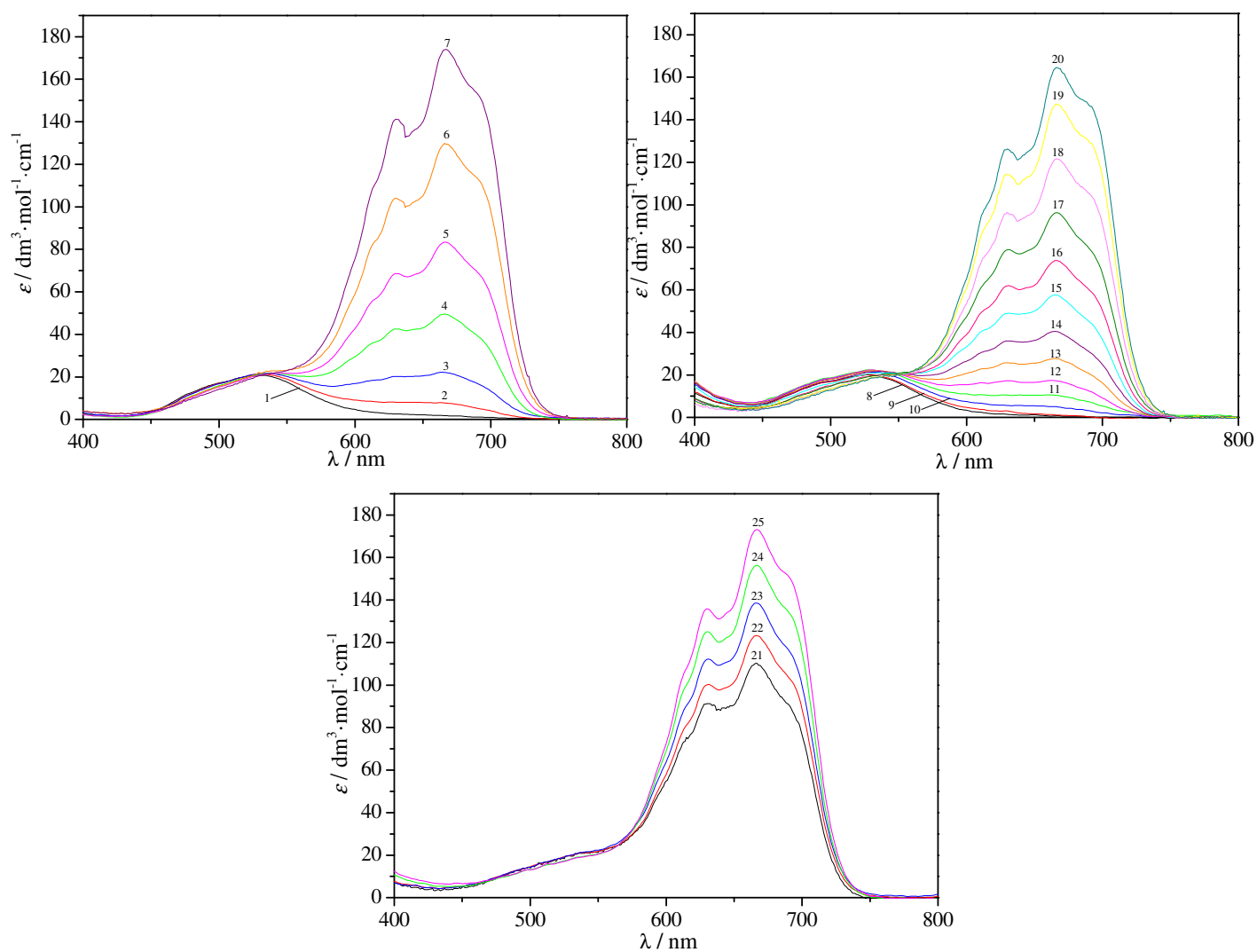
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{FA}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,01675	0,1338	1,1273	22,5464	11.	0,01071	1,0513	1,0874	21,7487
2.	0,01665	0,2998	1,1201	22,4023	12.	0,01066	1,1550	1,0829	21,6583
3.	0,01654	0,4630	1,1130	22,2606	13.	0,01062	1,2536	1,0786	21,5723
4.	0,01644	0,6240	1,1060	22,1207	14.	0,01058	1,3540	1,0742	21,4847
5.	0,01633	0,7836	1,0991	21,9818	15.	0,01054	1,4538	1,0699	21,3976
6.	0,01623	0,9411	1,0922	21,8446	16.	0,01049	1,5529	1,0656	21,3111
7.	0,01613	1,0966	1,0855	21,7092	17.	0,01045	1,6512	1,0613	21,2252
8.	0,01603	1,2505	1,0788	21,5750	18.	0,01041	1,7501	1,0569	21,1388
9.	0,01593	1,4023	1,0721	21,4425	19.	0,01037	1,8452	1,0528	21,0556
10.	0,01584	1,5518	1,0656	21,3121					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

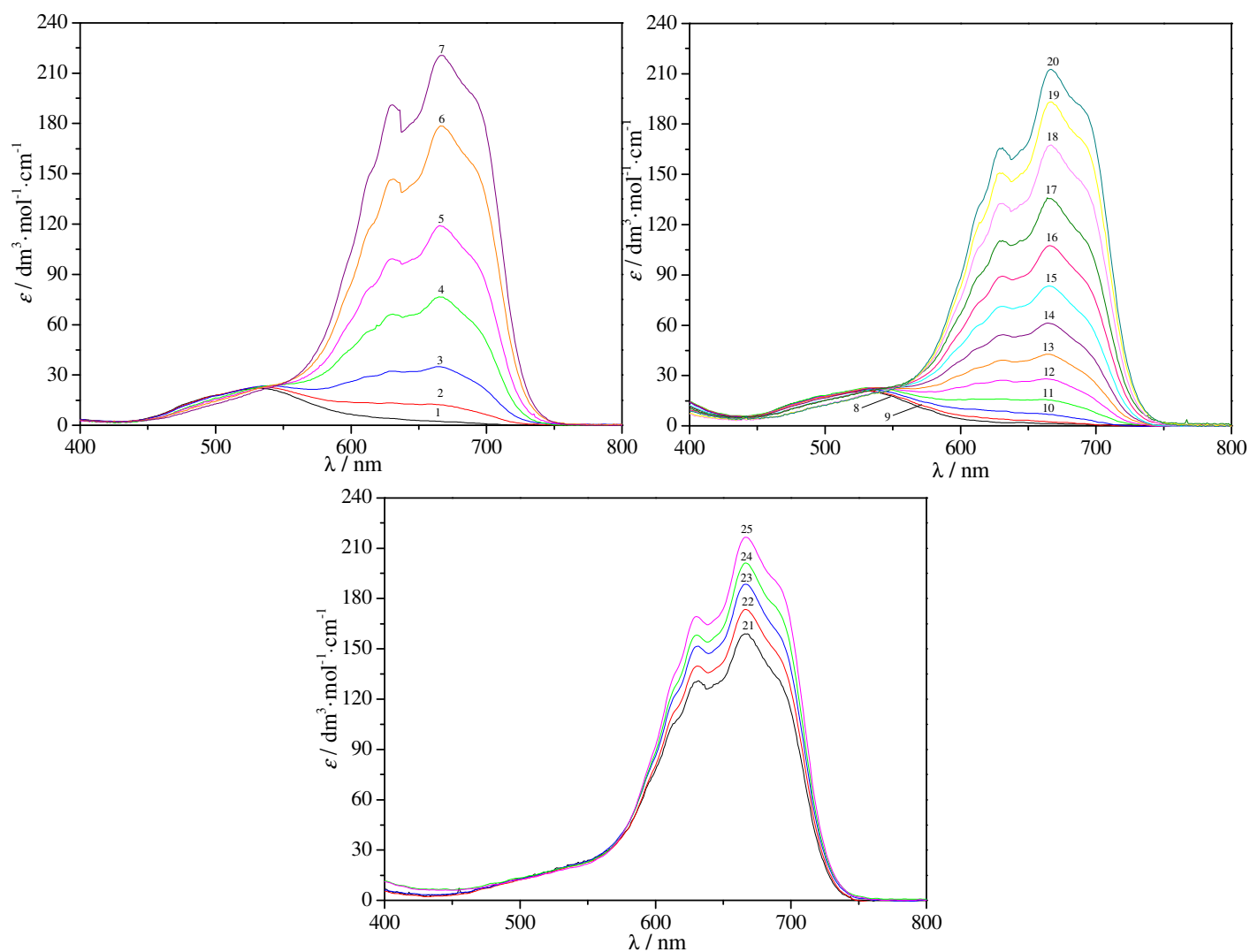
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,009561	0,09561	4,3698	13,1090	14.	0,005512	0,3853	4,3216	12,9643
2.	0,009533	0,1901	4,3541	13,0618	15.	0,005501	0,4395	4,3125	12,9372
3.	0,009492	0,2845	4,3384	13,0146	16.	0,005494	0,4935	4,3035	12,9102
4.	0,009468	0,3819	4,3222	12,9660	17.	0,005475	0,5477	4,2945	12,8831
5.	0,009424	0,4712	4,3073	12,9213	18.	0,005462	0,5997	4,2858	12,8570
6.	0,009393	0,5639	4,2918	12,8750	19.	0,005452	0,6540	4,2768	12,8299
7.	0,009362	0,6550	4,2766	12,8294	20.	0,005443	0,7065	4,2680	12,8036
8.	0,005581	0,0558	4,3764	13,1288	21.	0,003510	0,5606	4,2924	12,8766
9.	0,005570	0,1113	4,3672	13,1011	22.	0,003487	0,5952	4,2866	12,8593
10.	0,005560	0,1659	4,3581	13,0739	23.	0,003426	0,6296	4,2808	12,8421
11.	0,005545	0,2215	4,3489	13,0461	24.	0,003391	0,6632	4,2752	12,8253
12.	0,005539	0,2763	4,3397	13,0187	25.	0,003343	0,6986	4,2693	12,8075
13.	0,005523	0,3308	4,3307	12,9915					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

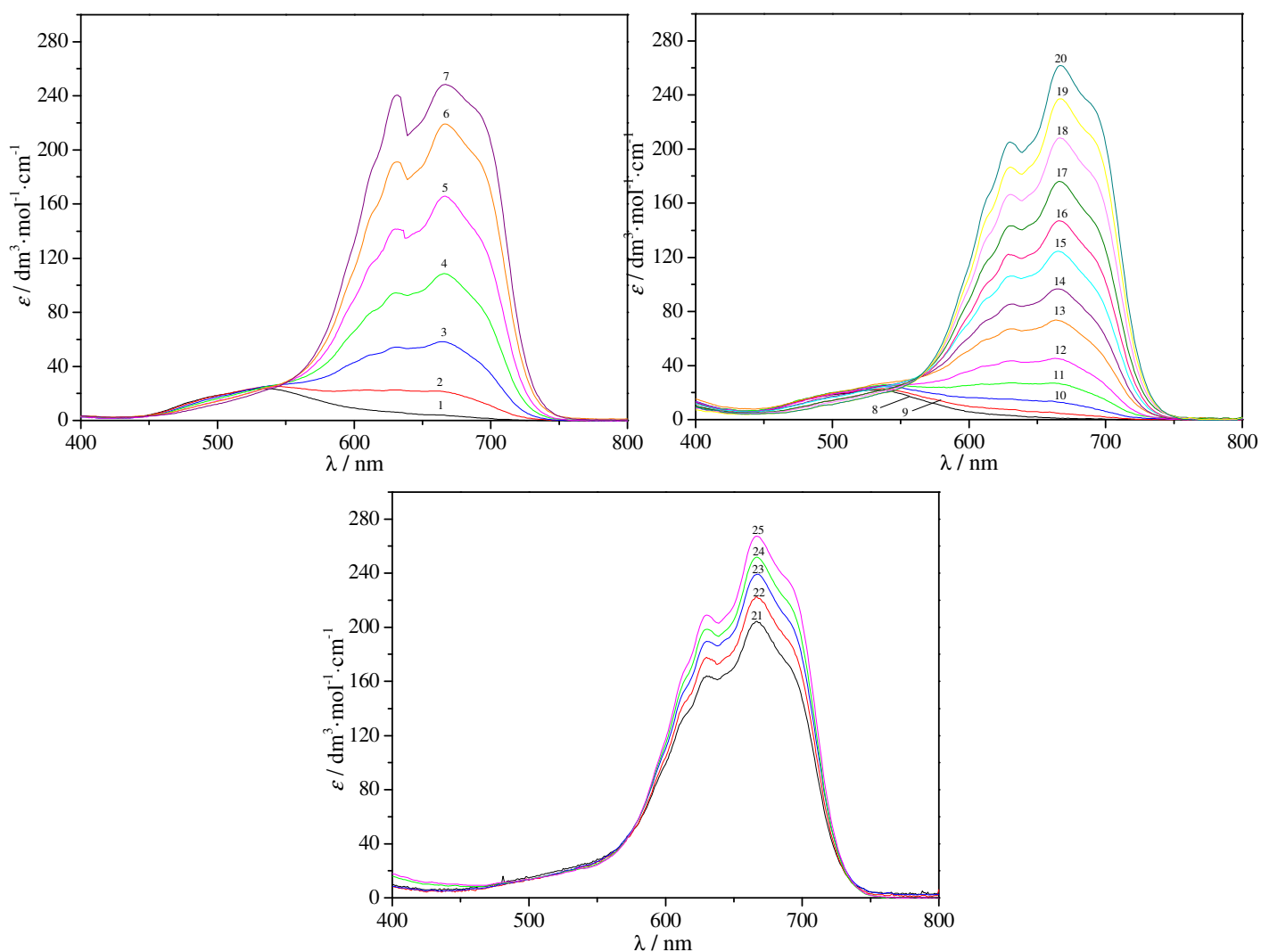
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,009451	0,09460	4,3211	12,9630	14.	0,005452	0,3809	4,2726	12,8174
2.	0,009422	0,1880	4,3053	12,9155	15.	0,005441	0,4345	4,2635	12,7901
3.	0,009384	0,2813	4,2895	12,8680	16.	0,005421	0,4879	4,2545	12,7629
4.	0,009355	0,3775	4,2732	12,8191	17.	0,005414	0,5414	4,2454	12,7357
5.	0,009325	0,4658	4,2582	12,7742	18.	0,005404	0,5928	4,2367	12,7095
6.	0,009286	0,5574	4,2427	12,7275	19.	0,005395	0,6465	4,2275	12,6822
7.	0,009257	0,6474	4,2274	12,6817	20.	0,005388	0,6983	4,2187	12,6558
8.	0,005529	0,0552	4,3278	12,9830	21.	0,003479	0,5542	4,2432	12,7292
9.	0,005512	0,1101	4,3185	12,9551	22.	0,003463	0,5884	4,2374	12,7118
10.	0,005492	0,1640	4,3094	12,9277	23.	0,003413	0,6224	4,2316	12,6945
11.	0,005481	0,2190	4,3001	12,8997	24.	0,003383	0,6555	4,2260	12,6776
12.	0,005471	0,2732	4,2909	12,8722	25.	0,003322	0,6906	4,2201	12,6597
13.	0,005463	0,3270	4,2817	12,8448					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

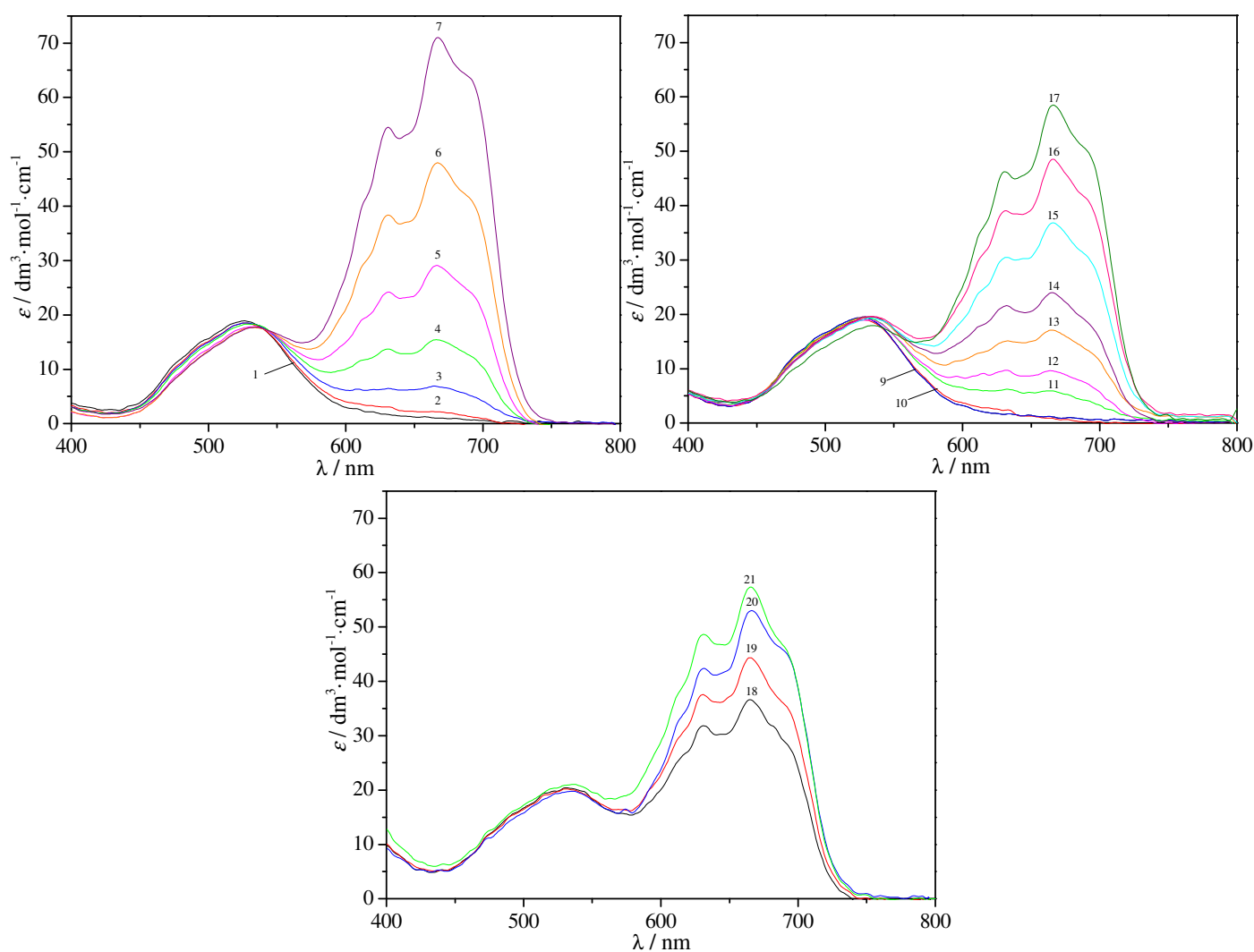
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,009391	0,09401	4,2939	12,8813	14.	0,005410	0,3783	4,2427	12,7278
2.	0,009362	0,1868	4,2772	12,8312	15.	0,005400	0,4314	4,2332	12,6990
3.	0,009323	0,2794	4,2605	12,7812	16.	0,005380	0,4843	4,2236	12,6705
4.	0,009285	0,3749	4,2433	12,7296	17.	0,005372	0,5374	4,2141	12,6418
5.	0,009251	0,4625	4,2276	12,6823	18.	0,005361	0,5884	4,2049	12,6142
6.	0,009211	0,5533	4,2112	12,6332	19.	0,005351	0,6415	4,1953	12,5855
7.	0,009182	0,6425	4,1951	12,5850	20.	0,005344	0,6929	4,1861	12,5577
8.	0,005485	0,0549	4,3010	12,9025	21.	0,003445	0,5501	4,2118	12,6349
9.	0,005476	0,1094	4,2912	12,8730	22.	0,003436	0,5839	4,2057	12,6166
10.	0,005466	0,1630	4,2815	12,8441	23.	0,003388	0,6177	4,1996	12,5984
11.	0,005454	0,2176	4,2717	12,8146	24.	0,003312	0,6505	4,1937	12,5806
12.	0,005432	0,2714	4,2620	12,7855	25.	0,003291	0,6852	4,1874	12,5619
13.	0,005421	0,3248	4,2524	12,7567					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

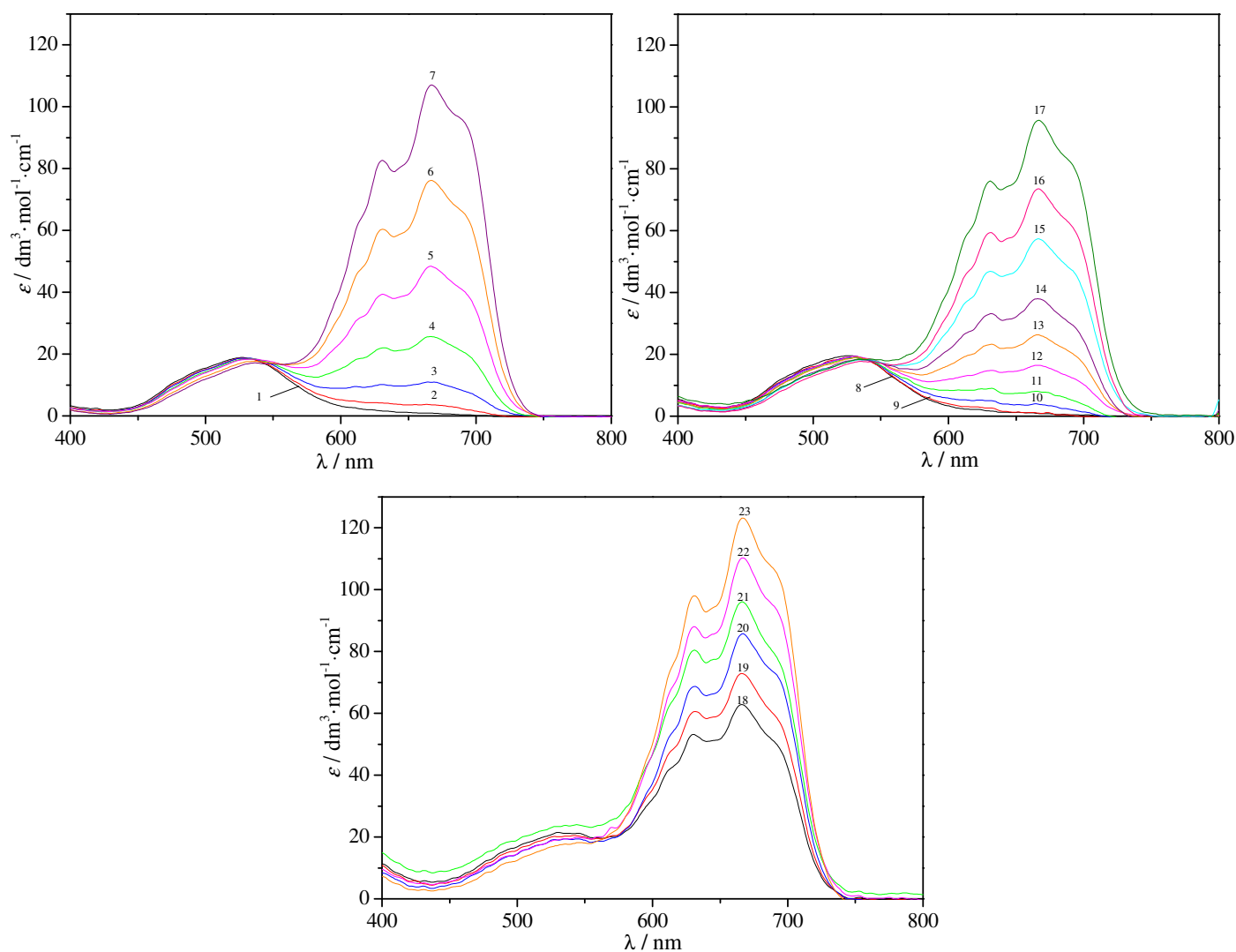
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,009330	0,09330	4,2653	12,7954	14.	0,005370	0,3758	4,2155	12,6461
2.	0,009300	0,1855	4,2490	12,7467	15.	0,005362	0,4287	4,2062	12,6181
3.	0,009261	0,2776	4,2328	12,6980	16.	0,005352	0,4813	4,1969	12,5903
4.	0,009221	0,3725	4,2161	12,6478	17.	0,005342	0,5340	4,1876	12,5624
5.	0,009194	0,4595	4,2007	12,6018	18.	0,005333	0,5847	4,1787	12,5356
6.	0,009165	0,5498	4,1848	12,5540	19.	0,005321	0,6376	4,1693	12,5076
7.	0,009128	0,6385	4,1692	12,5071	20.	0,005302	0,6886	4,1603	12,4806
8.	0,005457	0,0545	4,2721	12,8159	21.	0,003422	0,5466	4,1854	12,5557
9.	0,005431	0,1086	4,2626	12,7873	22.	0,003414	0,5803	4,1794	12,5379
10.	0,005422	0,1619	4,2532	12,7592	23.	0,003405	0,6138	4,1735	12,5202
11.	0,005410	0,2162	4,2436	12,7305	24.	0,003375	0,6465	4,1678	12,5029
12.	0,005403	0,2696	4,2342	12,7022	25.	0,003346	0,6810	4,1617	12,4846
13.	0,005391	0,3227	4,2249	12,6742					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{NMF}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

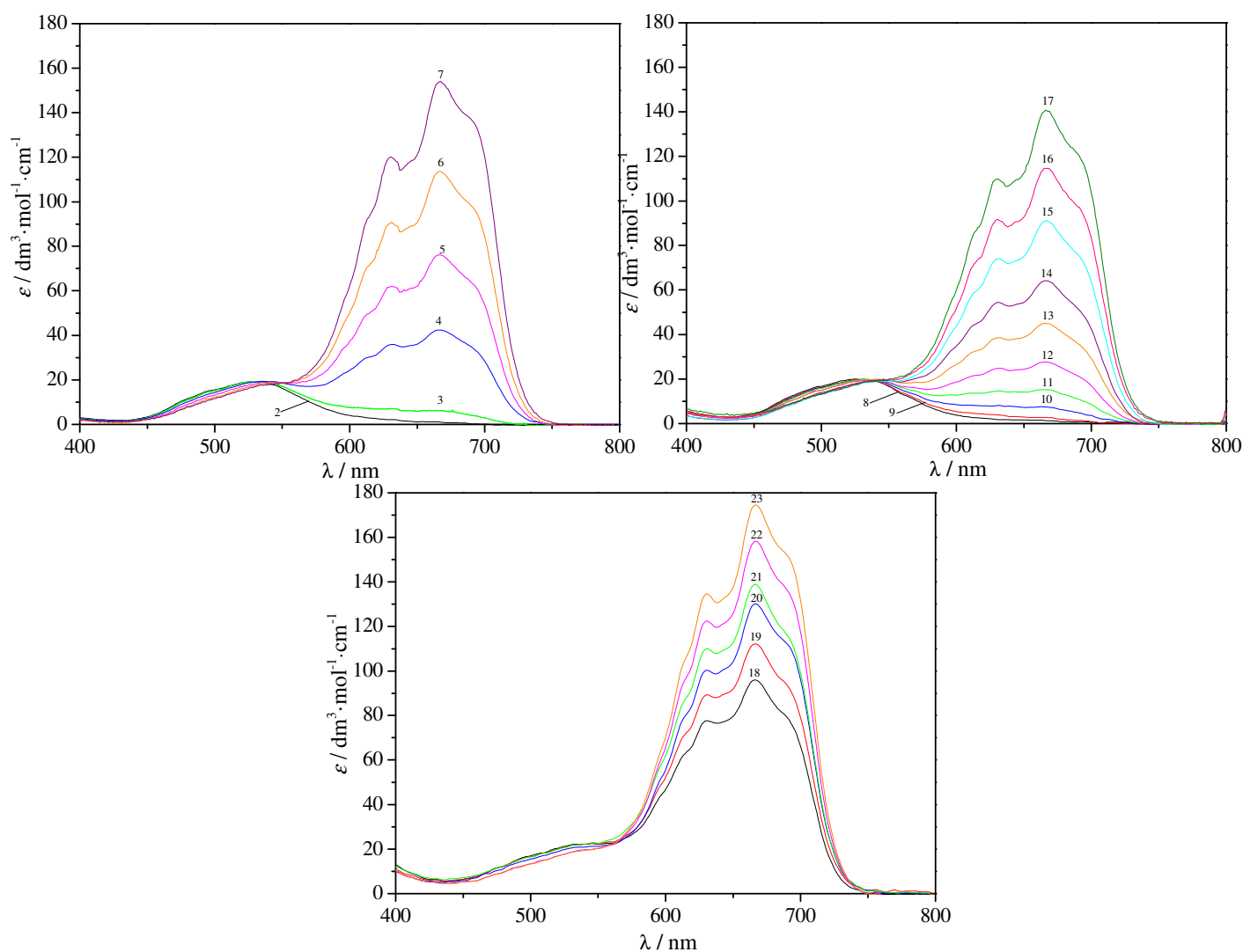
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,009280	0,09282	4,2404	12,7206	14.	0,005342	0,3736	4,1899	12,5692
2.	0,009242	0,1844	4,2239	12,6712	15.	0,005331	0,4261	4,1804	12,5408
3.	0,009210	0,2759	4,2074	12,6219	16.	0,005323	0,4783	4,1710	12,5127
4.	0,009171	0,3702	4,1905	12,5710	17.	0,005310	0,5307	4,1616	12,4844
5.	0,009132	0,4567	4,1749	12,5243	18.	0,005290	0,5811	4,1525	12,4572
6.	0,009100	0,5464	4,1588	12,4759	19.	0,005281	0,6336	4,1431	12,4288
7.	0,009062	0,6345	4,1429	12,4283	20.	0,005272	0,6843	4,1340	12,4015
8.	0,005413	0,0542	4,2473	12,7415	21.	0,003430	0,5432	4,1593	12,4776
9.	0,005420	0,1080	4,2376	12,7124	22.	0,003390	0,5767	4,1533	12,4595
10.	0,005391	0,1610	4,2281	12,6839	23.	0,003382	0,6100	4,1473	12,4416
11.	0,005382	0,2149	4,2184	12,6548	24.	0,003378	0,6424	4,1415	12,4241
12.	0,005375	0,2680	4,2089	12,6261	25.	0,003372	0,6767	4,1353	12,4056
13.	0,005351	0,3208	4,1994	12,5977					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NMF}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

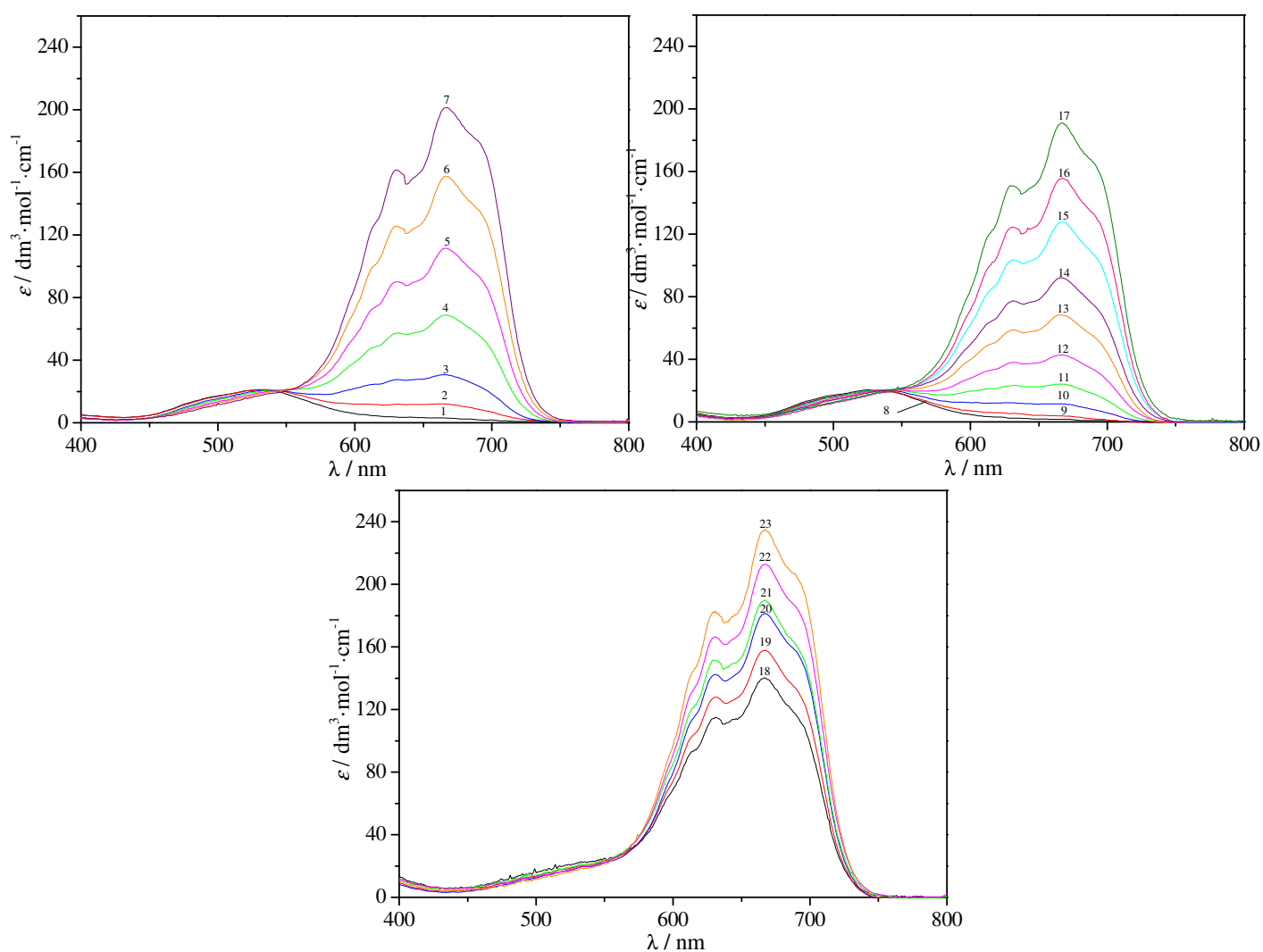
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008761	0,08731	3,4515	13,8051	12.	0,005822	0,2895	3,4273	13,7085
2.	0,008732	0,1743	3,4411	13,7636	13.	0,005791	0,3489	3,4202	13,6801
3.	0,008713	0,2608	3,4308	13,7222	14.	0,005772	0,4048	3,4136	13,6534
4.	0,008680	0,3472	3,4204	13,6809	15.	0,005766	0,4624	3,4067	13,6258
5.	0,008661	0,4328	3,4102	13,6400	16.	0,005752	0,5172	3,4001	13,5995
6.	0,008635	0,5172	3,4001	13,5995	17.	0,005745	0,5736	3,3933	13,5725
7.	0,008612	0,6015	3,3900	13,5591	18.	0,003244	0,4860	3,4038	13,6145
8.	0,005840	0,0584	3,4549	13,8188	19.	0,003249	0,5177	3,4000	13,5993
9.	0,005832	0,1165	3,4480	13,7911	20.	0,003240	0,5498	3,3962	13,5839
10.	0,005825	0,1743	3,4411	13,7636	21.	0,003238	0,5817	3,3924	13,5686
11.	0,005810	0,2321	3,4342	13,7359					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NMF}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

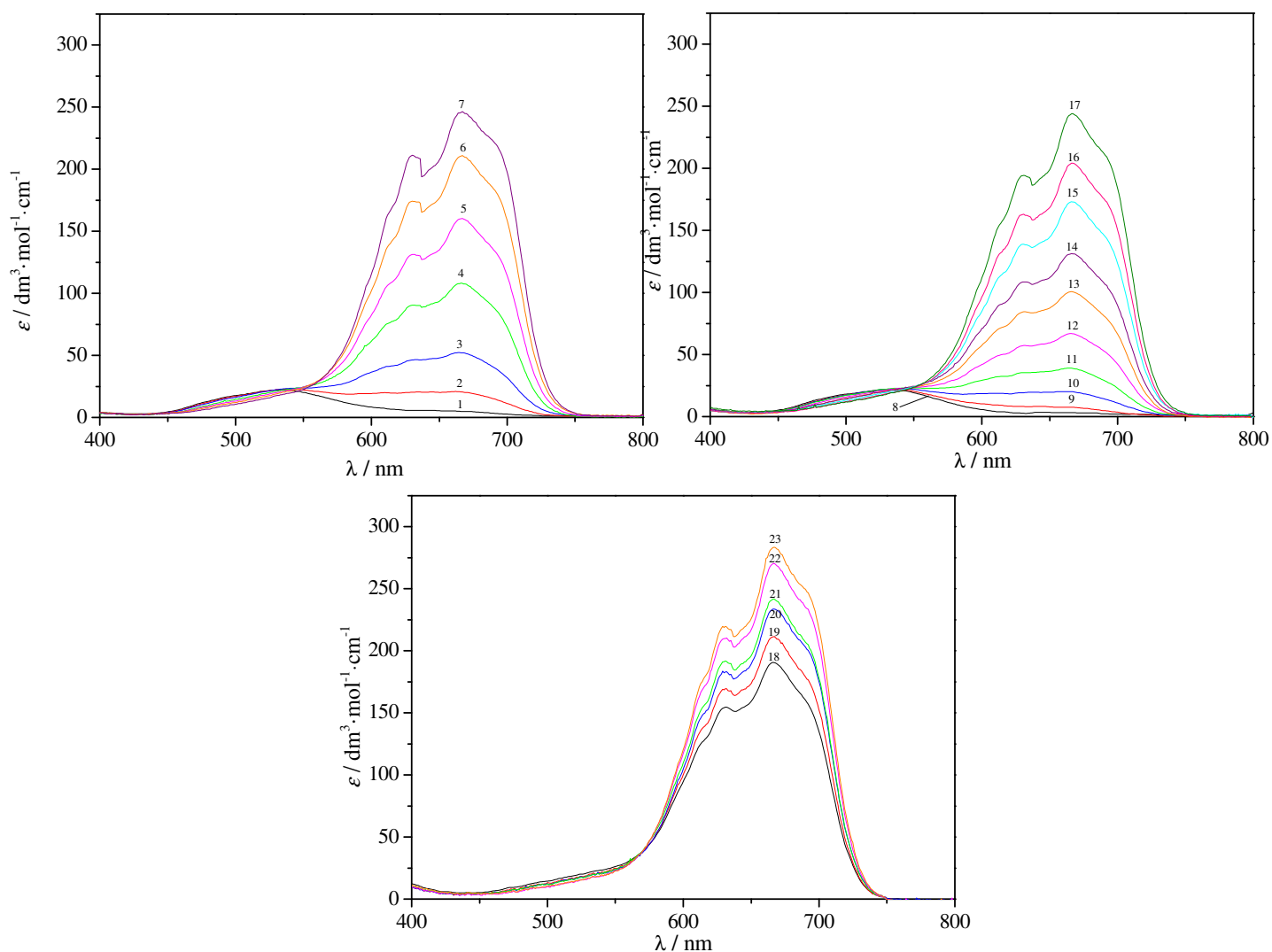
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008712	0,08683	3,4297	13,7181	13.	0,005755	0,3467	3,3986	13,5937
2.	0,008682	0,1732	3,4194	13,6768	14.	0,005742	0,4022	3,3920	13,5670
3.	0,008653	0,2591	3,4091	13,6356	15.	0,005730	0,4595	3,3851	13,5396
4.	0,008635	0,3450	3,3988	13,5945	16.	0,005721	0,5139	3,3786	13,5134
5.	0,008600	0,4300	3,3886	13,5537	17.	0,005700	0,5700	3,3718	13,4865
6.	0,008581	0,5139	3,3786	13,5134	18.	0,003228	0,4829	3,3823	13,5283
7.	0,008551	0,5977	3,3685	13,4731	19.	0,003225	0,5144	3,3785	13,5132
8.	0,005815	0,0580	3,4332	13,7318	20.	0,003218	0,5463	3,3747	13,4978
9.	0,005800	0,1158	3,4263	13,7042	21.	0,003212	0,5780	3,3709	13,4826
10.	0,005781	0,1732	3,4194	13,6768	22.	0,003219	0,6089	3,3672	13,4677
11.	0,005771	0,2307	3,4125	13,6493	23.	0,003200	0,6416	3,3632	13,4520
12.	0,005766	0,2877	3,4057	13,6219					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NMF}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

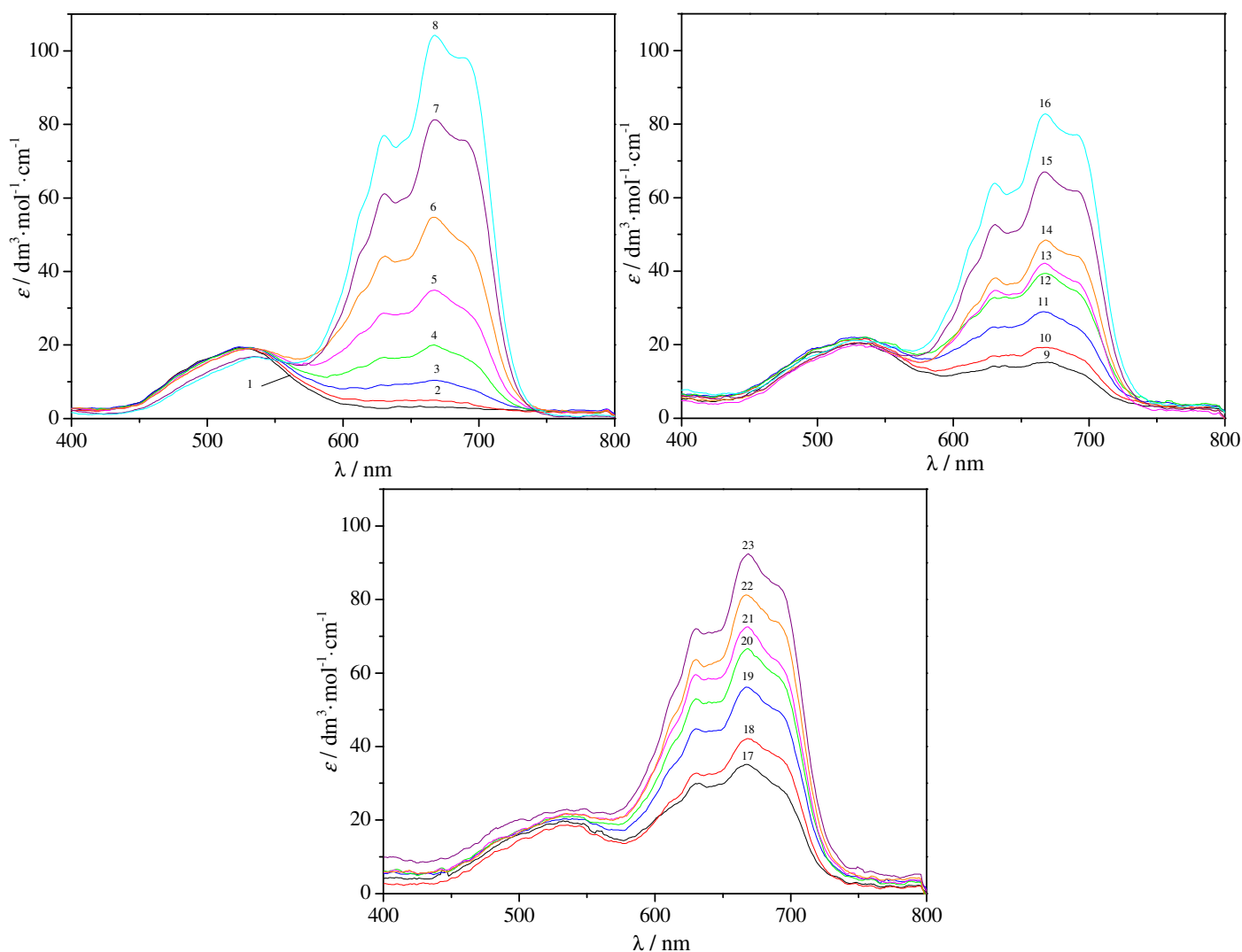
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008651	0,08631	3,4092	13,6359	13.	0,005719	0,3444	3,3757	13,5018
2.	0,008632	0,1721	3,3980	13,5913	14.	0,005700	0,3994	3,3685	13,4731
3.	0,00865	0,2574	3,3870	13,5470	15.	0,005693	0,4562	3,3611	13,4436
4.	0,008571	0,3427	3,3759	13,5026	16.	0,005672	0,5102	3,3541	13,4155
5.	0,008543	0,4270	3,3649	13,4588	17.	0,005666	0,5658	3,3469	13,3866
6.	0,008512	0,5102	3,3541	13,4155	18.	0,003280	0,4795	3,3581	13,4315
7.	0,008492	0,5932	3,3433	13,3722	19.	0,003220	0,5106	3,3540	13,4153
8.	0,005776	0,0577	3,4129	13,6507	20.	0,003198	0,5423	3,3499	13,3988
9.	0,005763	0,1151	3,4054	13,6209	21.	0,003197	0,5737	3,3458	13,3824
10.	0,005752	0,1721	3,3980	13,5913	22.	0,003188	0,6044	3,3418	13,3665
11.	0,005744	0,2292	3,3906	13,5616	23.	0,003182	0,6367	3,3376	13,3496
12.	0,005723	0,2858	3,3833	13,5322					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NMF}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

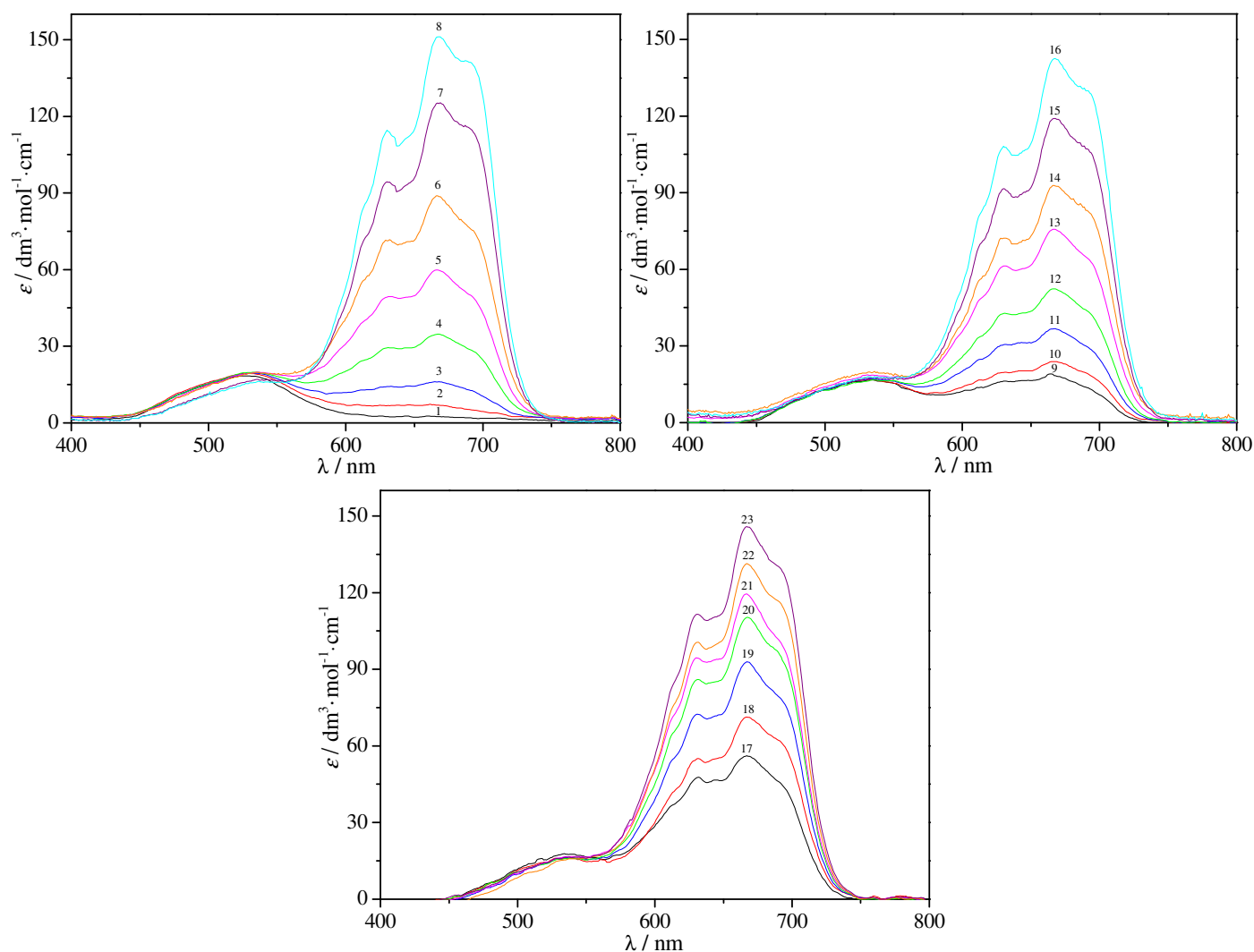
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008621	0,08571	3,3871	13,5475	13.	0,005682	0,3422	3,3546	13,4176
2.	0,008572	0,1710	3,3763	13,5044	14.	0,005663	0,3970	3,3477	13,3899
3.	0,008542	0,2558	3,3656	13,4614	15.	0,005652	0,4534	3,3405	13,3613
4.	0,008525	0,3405	3,3548	13,4185	16.	0,005643	0,5071	3,3337	13,3340
5.	0,008492	0,4244	3,3442	13,3760	17.	0,005631	0,5623	3,3267	13,3060
6.	0,008462	0,5071	3,3337	13,3340	18.	0,003188	0,4766	3,3376	13,3495
7.	0,008443	0,5897	3,3232	13,2921	19.	0,003182	0,5075	3,3337	13,3338
8.	0,005740	0,0573	3,3907	13,5619	20.	0,003178	0,5390	3,3297	13,3178
9.	0,005722	0,1144	3,3835	13,5330	21.	0,003171	0,5703	3,3257	13,3020
10.	0,005713	0,1710	3,3763	13,5044	22.	0,003168	0,6007	3,3218	13,2865
11.	0,005700	0,2277	3,3691	13,4756	23.	0,003162	0,6329	3,3177	13,2701
12.	0,005692	0,2840	3,3620	13,4472					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NMF}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

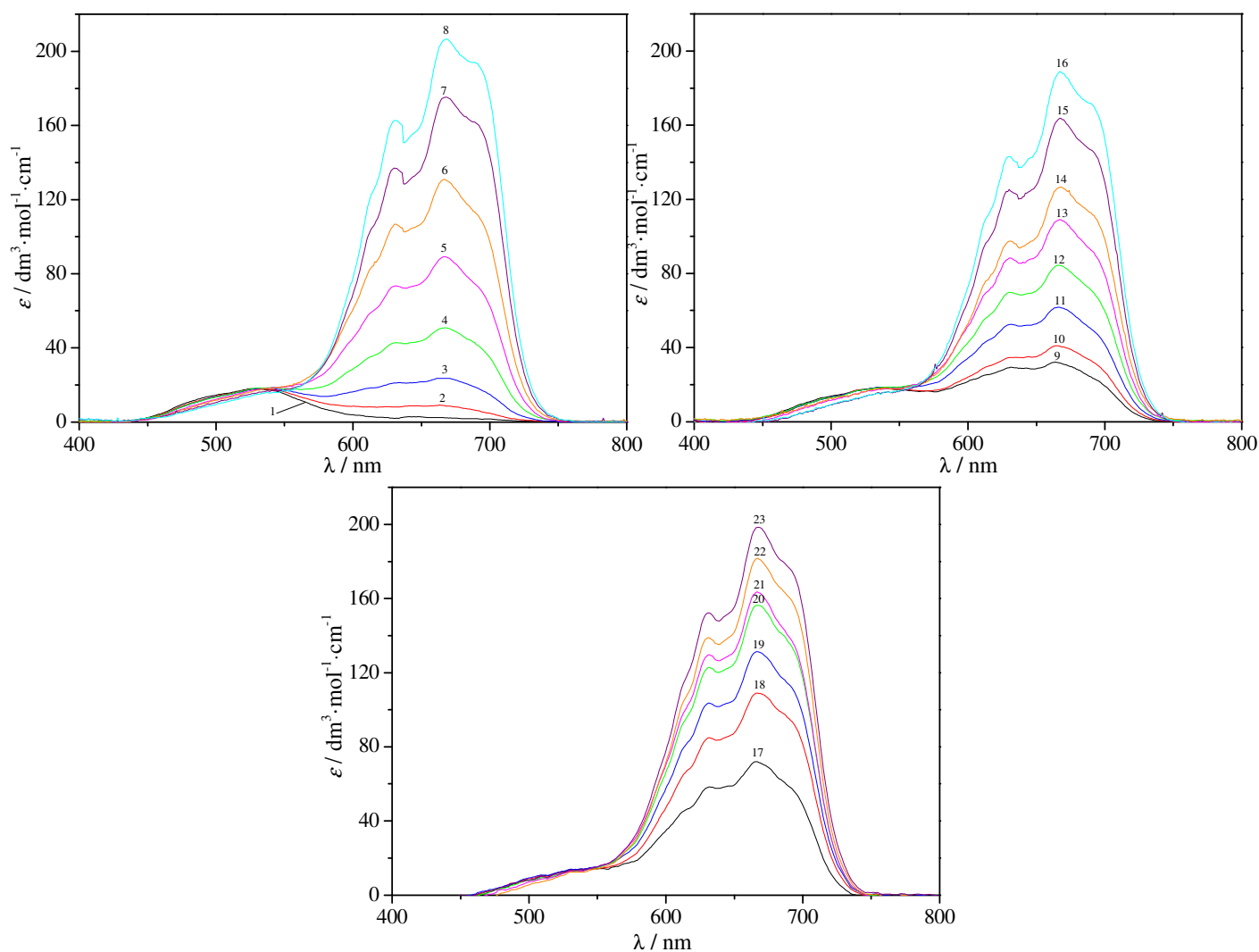
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008542	0,08514	3,3648	13,4582	13.	0,005642	0,3399	3,3323	13,3282
2.	0,008513	0,1699	3,3540	13,4150	14.	0,005632	0,3943	3,3253	13,3004
3.	0,008490	0,2541	3,3432	13,3720	15.	0,005615	0,4504	3,3182	13,2718
4.	0,008461	0,3383	3,3325	13,3291	16.	0,005633	0,5037	3,3114	13,2446
5.	0,008433	0,4216	3,3218	13,2865	17.	0,005593	0,5586	3,3043	13,2165
6.	0,008413	0,5037	3,3114	13,2446	18.	0,003160	0,4734	3,3152	13,2601
7.	0,008383	0,5857	3,3009	13,2026	19.	0,003158	0,5041	3,3113	13,2443
8.	0,005700	0,0569	3,3684	13,4726	20.	0,003152	0,5354	3,3073	13,2283
9.	0,005692	0,1136	3,3611	13,4437	21.	0,003157	0,5664	3,3033	13,2125
10.	0,005673	0,1699	3,3540	13,4150	22.	0,003148	0,5967	3,2995	13,1970
11.	0,005662	0,2262	3,3468	13,3863	23.	0,003142	0,6287	3,2954	13,1806
12.	0,005653	0,2821	3,3397	13,3577					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{NMF}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

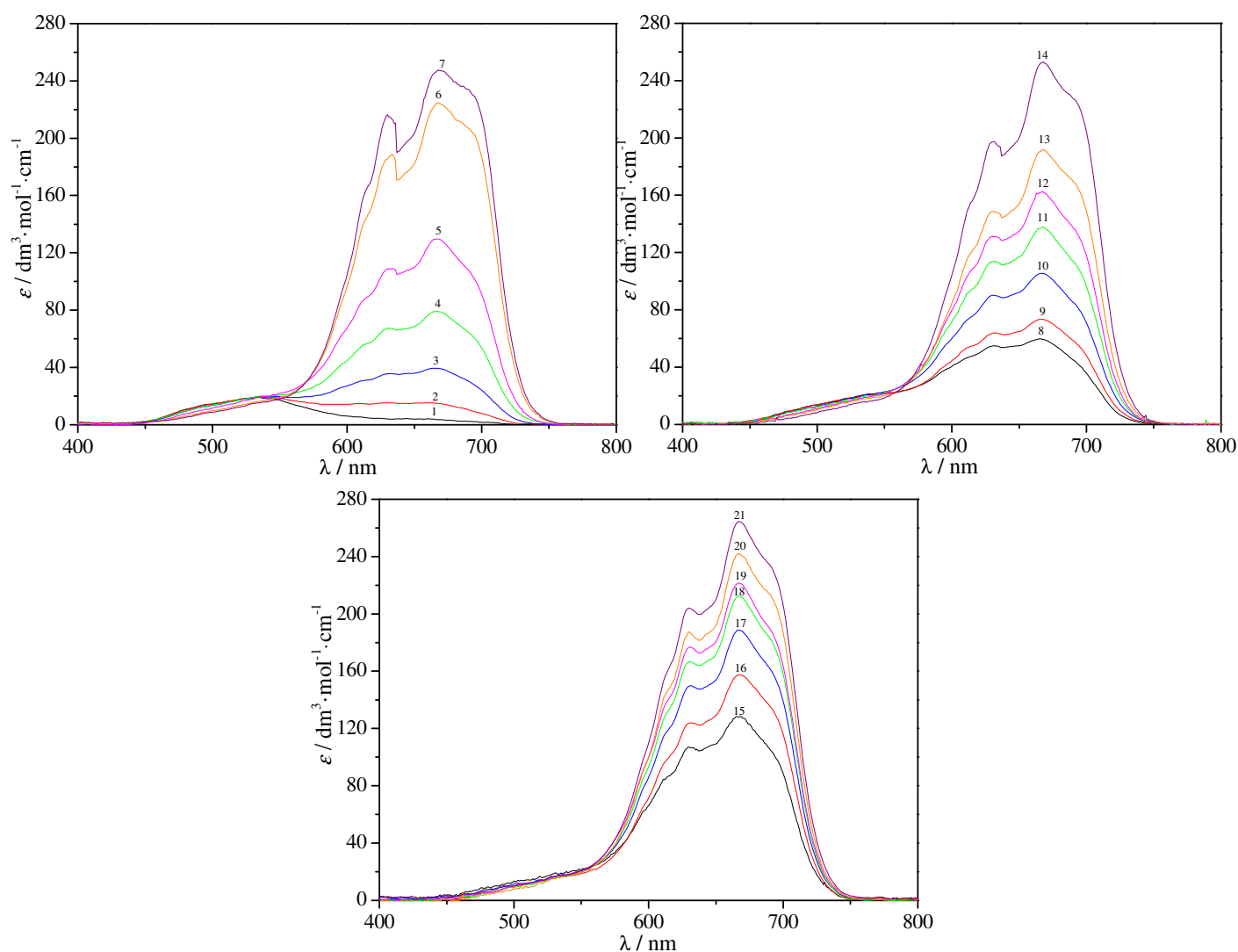
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008611	0,08843	2,8702	14,3461	13.	0,005332	0,4800	2,8251	14,1207
2.	0,008582	0,1723	2,8605	14,2978	14.	0,005323	0,5365	2,8186	14,0882
3.	0,008552	0,2567	2,8508	14,2493	15.	0,005314	0,5881	2,8126	14,0584
4.	0,008523	0,3457	2,8406	14,1980	16.	0,005320	0,6368	2,8070	14,0303
5.	0,008496	0,4248	2,8315	14,1525	17.	0,003221	0,3860	2,8359	14,1749
6.	0,008462	0,5078	2,8219	14,1047	18.	0,003219	0,4197	2,8320	14,1554
7.	0,008430	0,5949	2,8118	14,0545	19.	0,003218	0,4685	2,8264	14,1273
8.	0,008410	0,6725	2,8029	14,0098	20.	0,003211	0,5000	2,8228	14,1092
9.	0,005385	0,2871	2,8473	14,2318	21.	0,003208	0,5232	2,8201	14,0958
10.	0,005378	0,3232	2,8432	14,2110	22.	0,003203	0,5509	2,8169	14,0798
11.	0,005362	0,3752	2,8372	14,1811	23.	0,003190	0,5786	2,8137	14,0639
12.	0,005353	0,4279	2,8311	14,1507					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{NMF}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

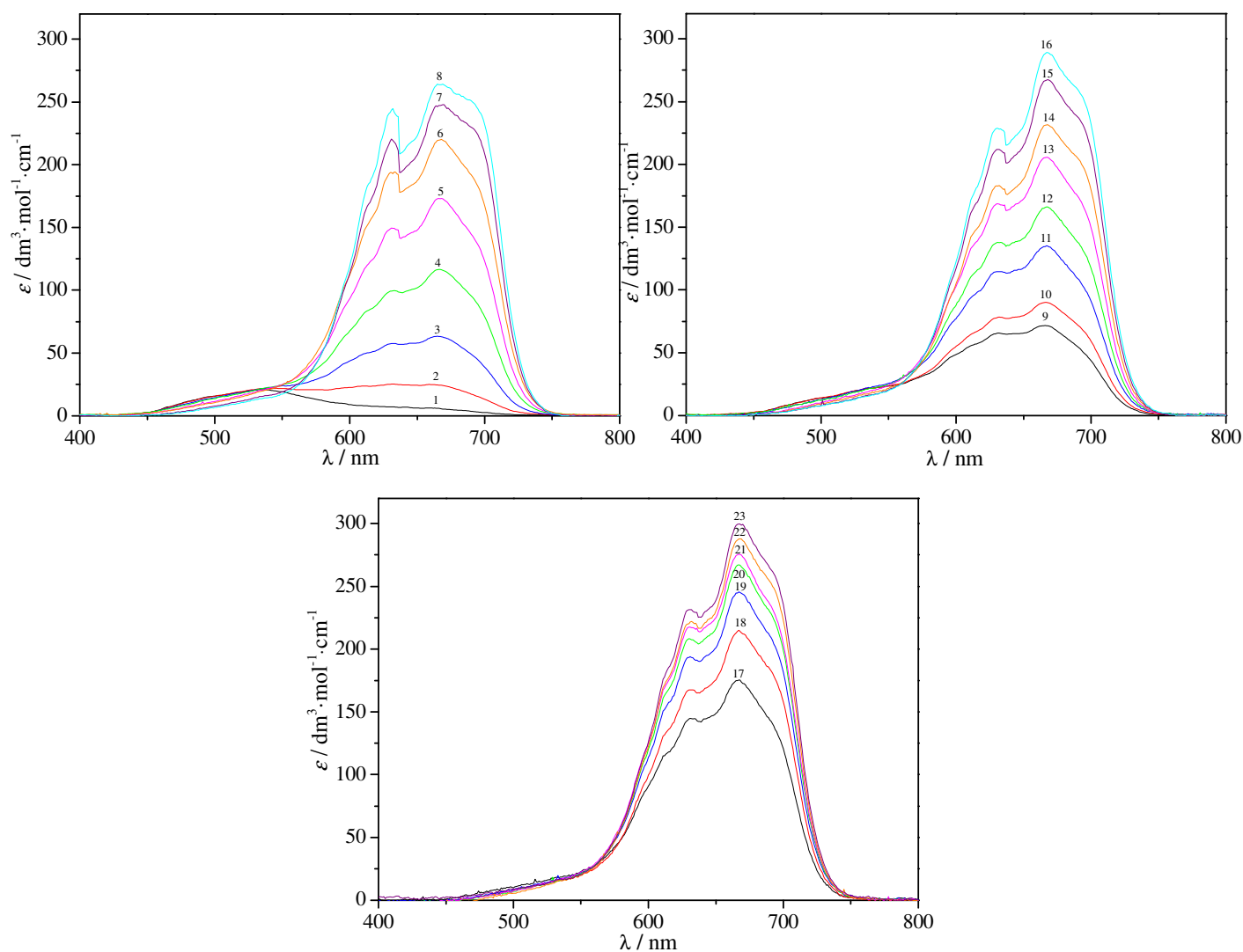
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008541	0,08776	2,8485	14,2378	13.	0,005291	0,4764	2,8040	14,0151
2.	0,008512	0,1710	2,8390	14,1901	14.	0,005282	0,5325	2,7975	13,9830
3.	0,008493	0,2548	2,8294	14,1421	15.	0,005273	0,5837	2,7917	13,9536
4.	0,008456	0,3431	2,8193	14,0915	16.	0,005265	0,6320	2,7861	13,9259
5.	0,008432	0,4216	2,8103	14,0465	17.	0,003199	0,3831	2,8147	14,0686
6.	0,008400	0,5040	2,8008	13,9993	18.	0,003190	0,4166	2,8108	14,0494
7.	0,008375	0,5905	2,7909	13,9497	19.	0,003188	0,4650	2,8053	14,0217
8.	0,008342	0,6675	2,7821	13,9055	20.	0,003184	0,4963	2,8017	14,0037
9.	0,005342	0,2850	2,8259	14,1248	21.	0,003182	0,5193	2,7991	13,9905
10.	0,005333	0,3207	2,8218	14,1044	22.	0,003178	0,5468	2,7959	13,9747
11.	0,005324	0,3723	2,8159	14,0748	23.	0,003170	0,5743	2,7928	13,9590
12.	0,005311	0,4247	2,8099	14,0448					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{NMF}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

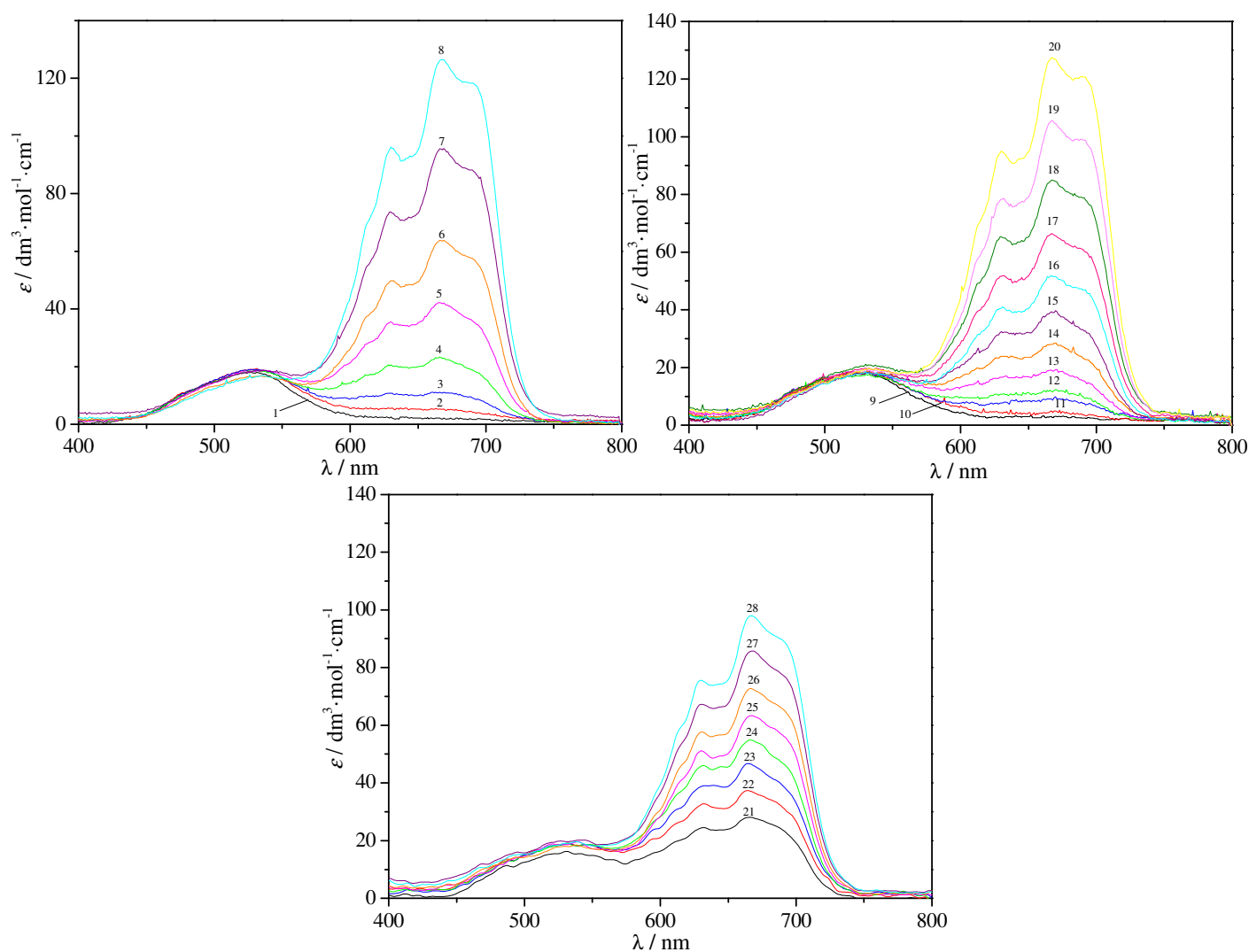
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008472	0,08701	2,8259	14,1249	13.	0,005252	0,4728	2,7827	13,9087
2.	0,008453	0,1697	2,8167	14,0786	14.	0,005245	0,5284	2,7764	13,8774
3.	0,008426	0,2528	2,8074	14,0320	15.	0,005233	0,5793	2,7707	13,8489
4.	0,008392	0,3405	2,7975	13,9828	16.	0,005221	0,6273	2,7653	13,8219
5.	0,008365	0,4184	2,7888	13,9392	17.	0,003179	0,3801	2,7931	13,9606
6.	0,008340	0,5002	2,7796	13,8933	18.	0,003168	0,4134	2,7893	13,9420
7.	0,008310	0,5861	2,7700	13,8451	19.	0,003164	0,4614	2,7839	13,9150
8.	0,008281	0,6625	2,7614	13,8022	20.	0,003157	0,4925	2,7805	13,8976
9.	0,005291	0,2828	2,8040	14,0152	21.	0,003154	0,5154	2,7779	13,8847
10.	0,005290	0,3183	2,8000	13,9953	22.	0,003150	0,5427	2,7748	13,8694
11.	0,005282	0,3695	2,7943	13,9666	23.	0,003144	0,5699	2,7718	13,8541
12.	0,005273	0,4214	2,7884	13,9375					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{NMF}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

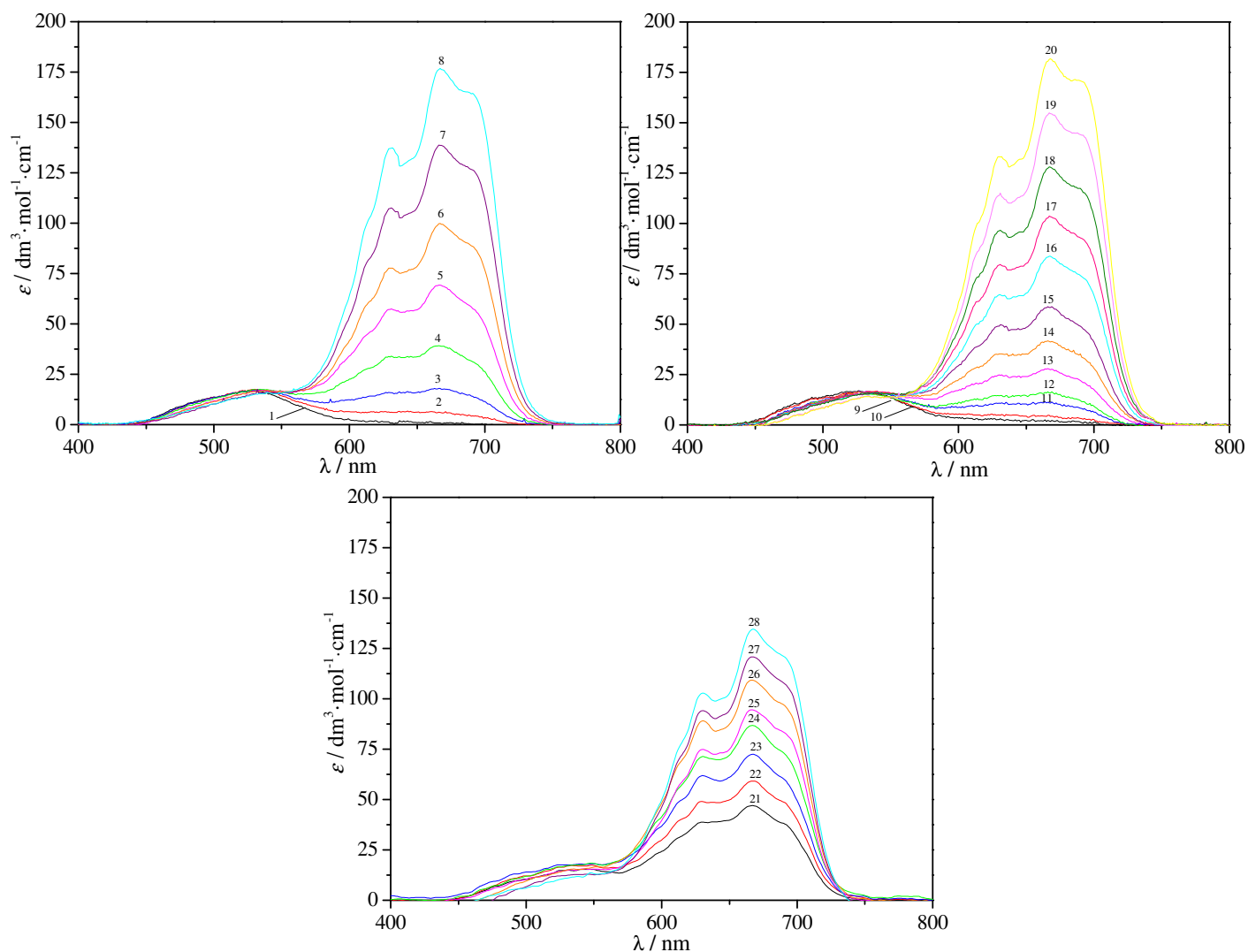
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008410	0,08631	2,8027	14,0089	12.	0,005212	0,4690	2,7604	13,7974
2.	0,008382	0,1683	2,7937	13,9636	13.	0,005230	0,5242	2,7543	13,7669
3.	0,008355	0,2507	2,7846	13,9181	14.	0,005191	0,5747	2,7487	13,7390
4.	0,008326	0,3377	2,7749	13,8700	15.	0,005181	0,6224	2,7434	13,7126
5.	0,008300	0,4150	2,7664	13,8273	16.	0,003149	0,3771	2,7706	13,8483
6.	0,008243	0,5814	2,7480	13,7352	17.	0,003144	0,4101	2,7669	13,8300
7.	0,008224	0,6573	2,7396	13,6932	18.	0,003136	0,4886	2,7583	13,7866
8.	0,005255	0,2805	2,7813	13,9017	19.	0,003130	0,5113	2,7557	13,7741
9.	0,005246	0,3157	2,7774	13,8822	20.	0,003127	0,5384	2,7527	13,7591
10.	0,005232	0,3665	2,7718	13,8541	21.	0,003121	0,5654	2,7498	13,7441
11.	0,005223	0,4180	2,7661	13,8256					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 5\text{NMF}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

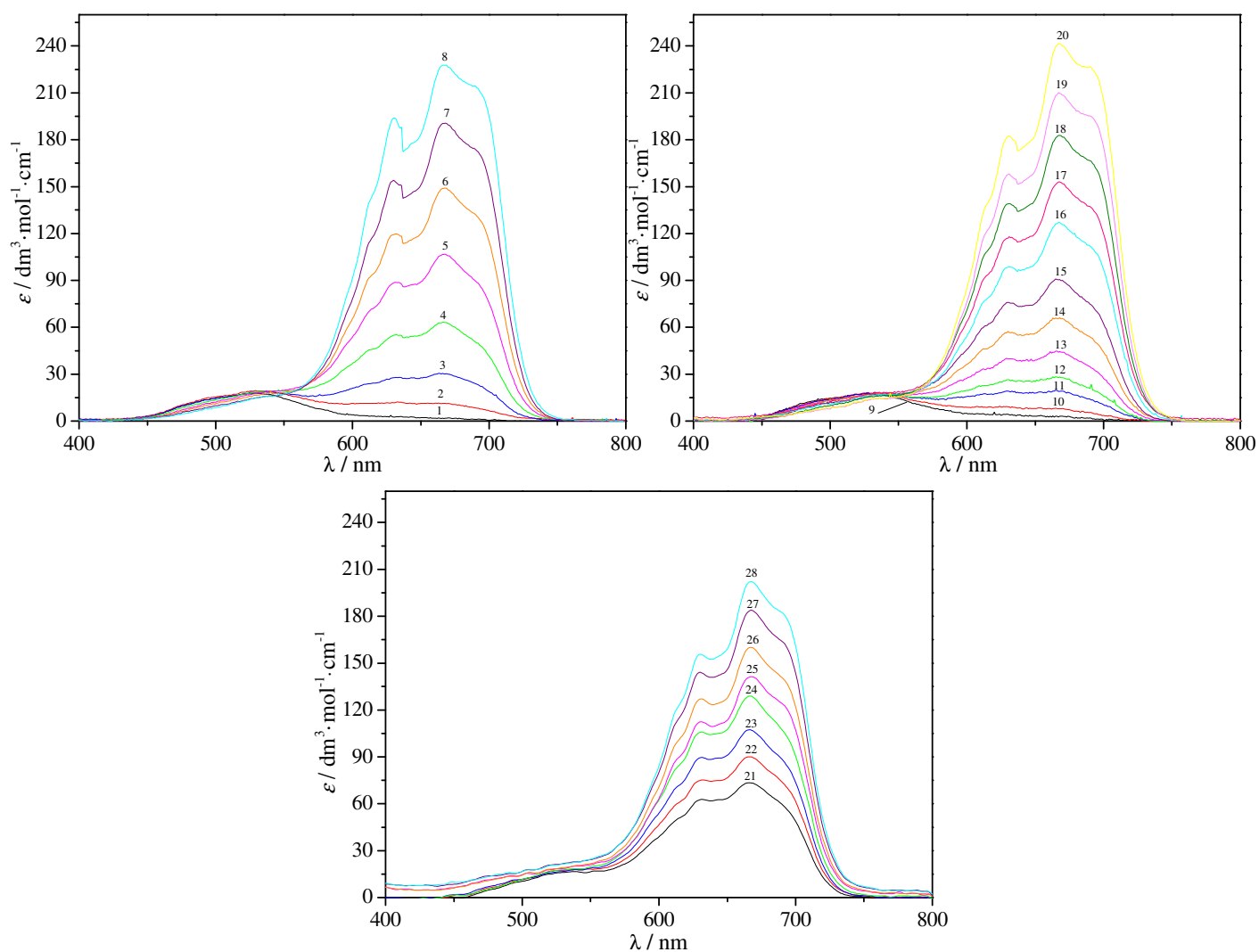
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008331	0,08565	2,7789	13,8899	13.	0,005172	0,4651	2,7375	13,6831
2.	0,008315	0,1669	2,7701	13,8457	14.	0,005163	0,5199	2,7316	13,6532
3.	0,008280	0,2486	2,7612	13,8011	15.	0,005152	0,5700	2,7261	13,6259
4.	0,008253	0,3349	2,7518	13,7541	16.	0,005143	0,6173	2,7209	13,6000
5.	0,008232	0,4116	2,7434	13,7123	17.	0,003129	0,3739	2,7475	13,7328
6.	0,008250	0,4921	2,7346	13,6684	18.	0,003114	0,4067	2,7439	13,7150
7.	0,008173	0,5766	2,7254	13,6222	19.	0,003118	0,4539	2,7388	13,6892
8.	0,008151	0,6519	2,7171	13,5811	20.	0,003108	0,4845	2,7354	13,6725
9.	0,005211	0,2781	2,7579	13,7851	21.	0,003104	0,5071	2,7330	13,6602
10.	0,005200	0,3130	2,7541	13,7660	22.	0,003101	0,5339	2,7300	13,6455
11.	0,005191	0,3635	2,7486	13,7385	23.	0,003098	0,5608	2,7271	13,6309
12.	0,005182	0,4145	2,7431	13,7107					

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

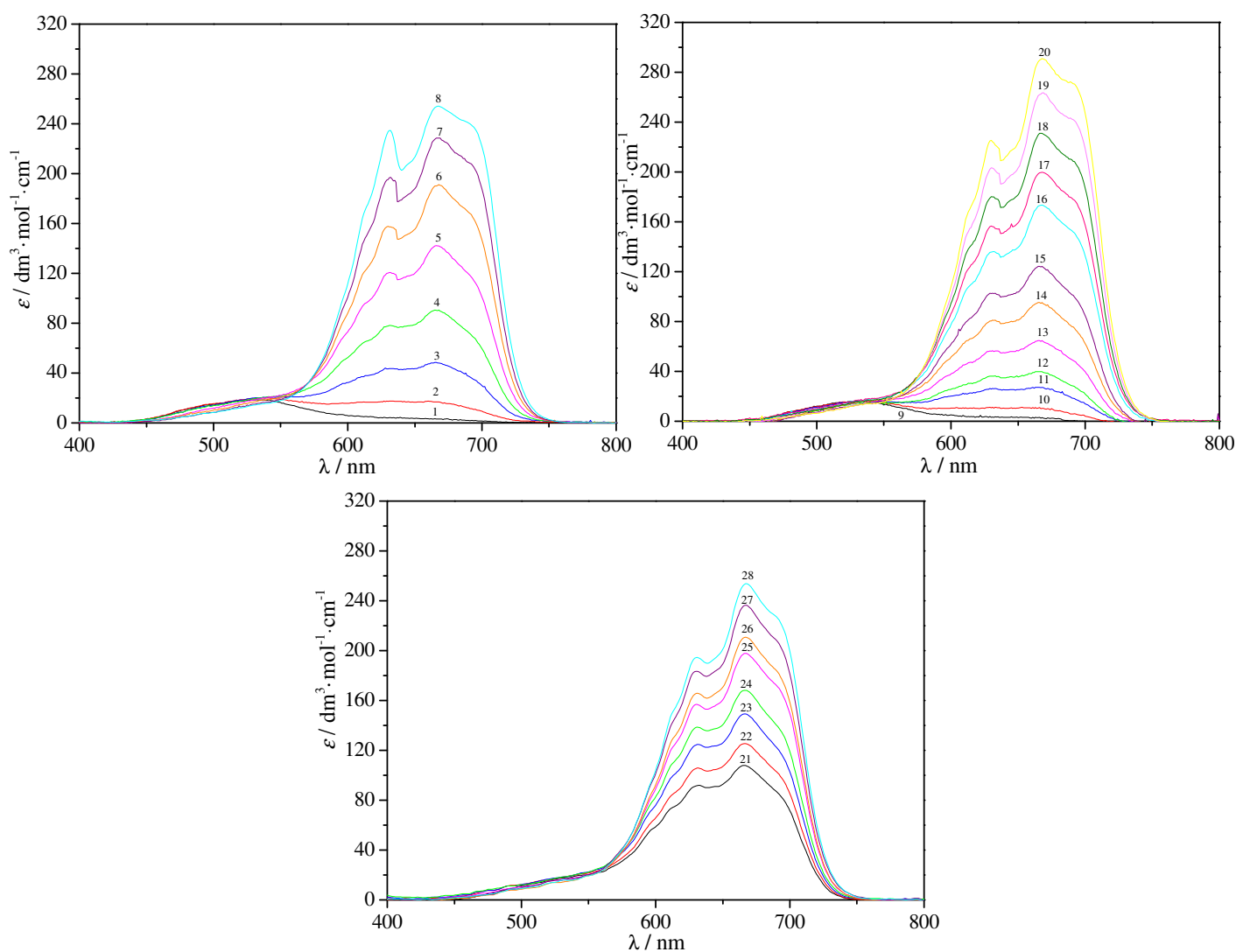
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008551	0,0860	2,4529	14,7146	15.	0,005272	0,4219	2,4203	14,5189
2.	0,008532	0,1704	2,4447	14,6654	16.	0,005262	0,4742	2,4152	14,4884
3.	0,008502	0,2551	2,4365	14,6161	17.	0,005250	0,5246	2,4103	14,4590
4.	0,008475	0,3393	2,4283	14,5670	18.	0,005240	0,5762	2,4053	14,4289
5.	0,008446	0,4248	2,4200	14,5172	19.	0,005233	0,6273	2,4003	14,3991
6.	0,008411	0,5056	2,4122	14,4701	20.	0,005212	0,6789	2,3953	14,3689
7.	0,008382	0,5919	2,4038	14,4197	21.	0,003173	0,3801	2,4244	14,5432
8.	0,008363	0,6736	2,3958	14,3720	22.	0,003169	0,4117	2,4213	14,5248
9.	0,005342	0,1072	2,4509	14,7022	23.	0,003165	0,4431	2,4182	14,5065
10.	0,005323	0,1606	2,4457	14,6711	24.	0,003157	0,4747	2,4152	14,4881
11.	0,005312	0,2251	2,4394	14,6336	25.	0,003154	0,5042	2,4123	14,4709
12.	0,005305	0,2645	2,4356	14,6106	26.	0,003152	0,5349	2,4093	14,4530
13.	0,005293	0,3177	2,4304	14,5797	27.	0,003146	0,5658	2,4063	14,4350
14.	0,005285	0,3691	2,4254	14,5497	28.	0,003143	0,5971	2,4033	14,4167

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

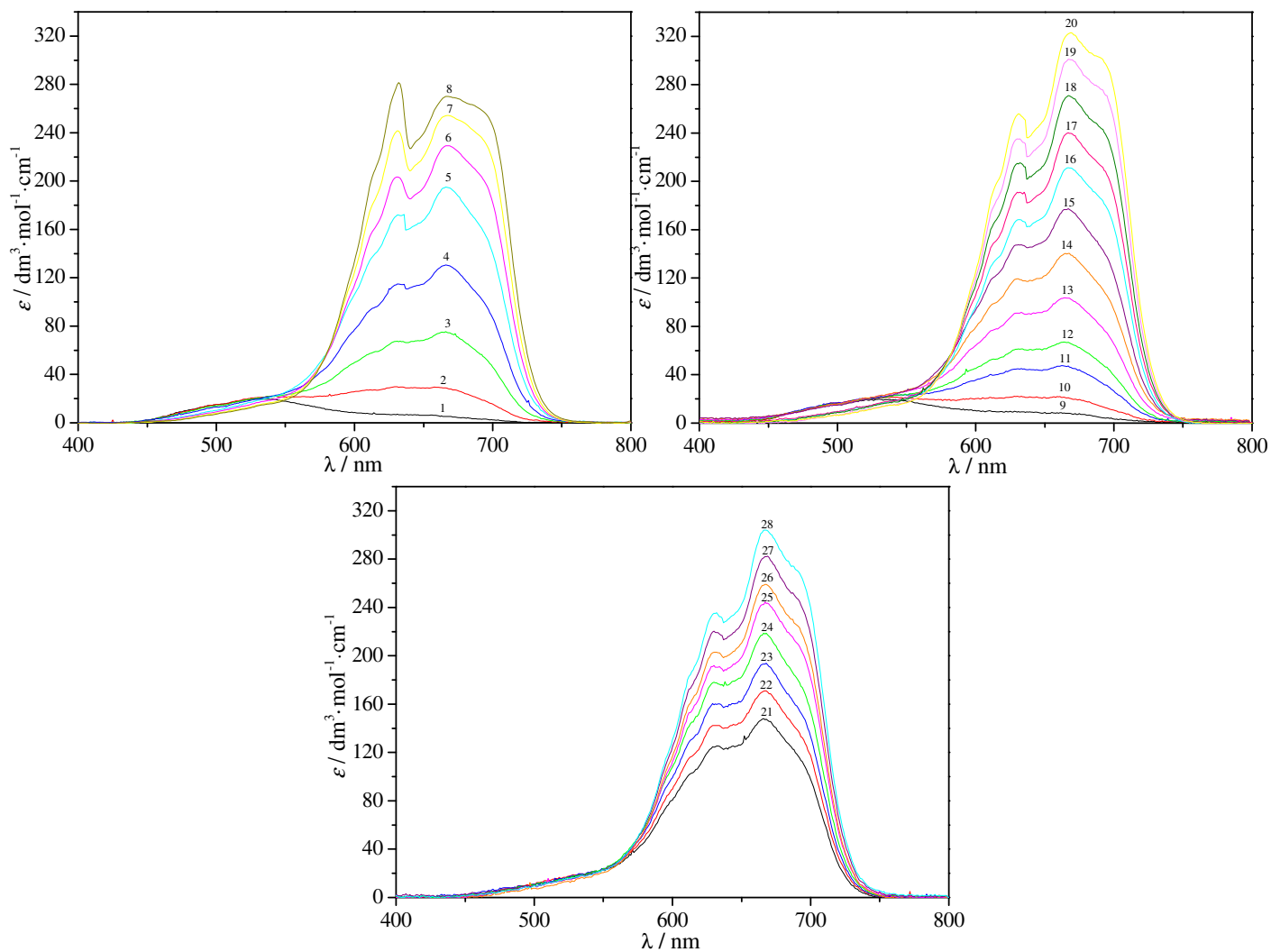
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008491	0,0853	2,4338	14,6000	15.	0,005231	0,4187	2,4018	14,4079
2.	0,008462	0,1691	2,4258	14,5517	16.	0,005226	0,4706	2,3968	14,3779
3.	0,008432	0,2531	2,4177	14,5033	17.	0,005212	0,5206	2,3920	14,3491
4.	0,008403	0,3367	2,4097	14,4552	18.	0,005203	0,5719	2,3871	14,3195
5.	0,008383	0,4215	2,4015	14,4062	19.	0,005193	0,6226	2,3822	14,2902
6.	0,008350	0,5017	2,3938	14,3600	20.	0,005183	0,6738	2,3773	14,2606
7.	0,008320	0,5874	2,3856	14,3105	21.	0,003148	0,3772	2,4058	14,4318
8.	0,008298	0,6686	2,3778	14,2637	22.	0,003144	0,4086	2,4028	14,4137
9.	0,005294	0,1064	2,4318	14,5878	23.	0,003137	0,4398	2,3998	14,3957
10.	0,005284	0,1593	2,4267	14,5573	24.	0,003134	0,4711	2,3968	14,3777
11.	0,005272	0,2234	2,4206	14,5205	25.	0,003131	0,5004	2,3939	14,3607
12.	0,005263	0,2624	2,4168	14,4980	26.	0,003124	0,5308	2,3910	14,3432
13.	0,005250	0,3152	2,4118	14,4675	27.	0,003123	0,5615	2,3881	14,3255
14.	0,005240	0,3663	2,4068	14,4381	28.	0,003121	0,5926	2,3851	14,3075

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

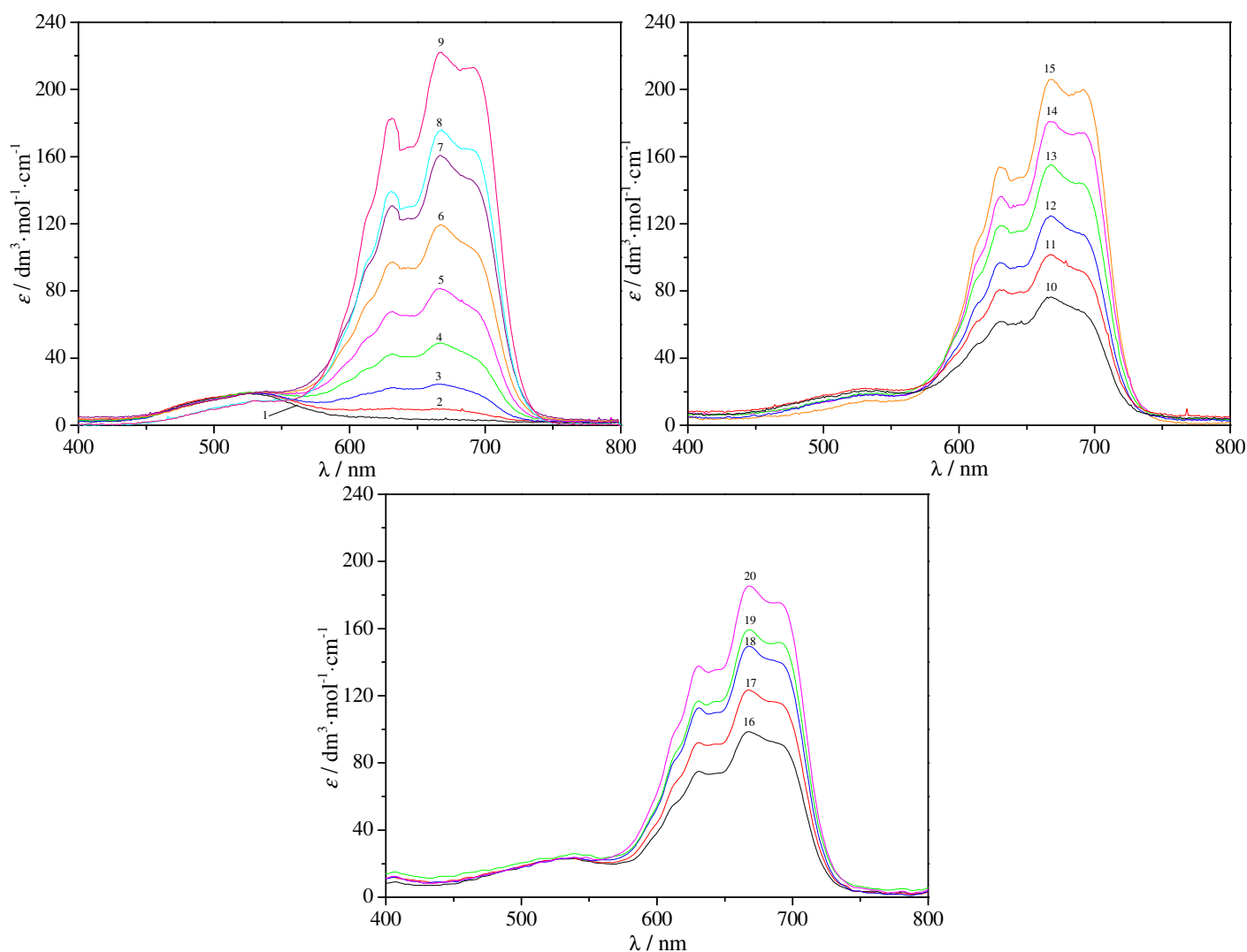
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008421	0,0846	2,4143	14,4830	15.	0,005198	0,4154	2,3829	14,2947
2.	0,008393	0,1678	2,4064	14,4357	16.	0,005185	0,4669	2,3780	14,2653
3.	0,008375	0,2511	2,3985	14,3883	17.	0,005176	0,5165	2,3733	14,2370
4.	0,008342	0,3340	2,3907	14,3411	18.	0,005163	0,5674	2,3685	14,2080
5.	0,008312	0,4182	2,3827	14,2931	19.	0,005152	0,6177	2,3637	14,1793
6.	0,008283	0,4978	2,3751	14,2477	20.	0,005144	0,6686	2,3589	14,1503
7.	0,008265	0,5829	2,3670	14,1992	21.	0,003122	0,3742	2,3868	14,3181
8.	0,008233	0,6634	2,3594	14,1532	22.	0,003119	0,4054	2,3839	14,3004
9.	0,005254	0,1055	2,4124	14,4711	23.	0,003115	0,4363	2,3809	14,2828
10.	0,005242	0,1581	2,4074	14,4413	24.	0,003112	0,4674	2,3780	14,2651
11.	0,005230	0,2216	2,4013	14,4051	25.	0,003104	0,4965	2,3752	14,2484
12.	0,005220	0,2603	2,3977	14,3830	26.	0,003103	0,5267	2,3724	14,2312
13.	0,005213	0,3127	2,3927	14,3532	27.	0,003100	0,5571	2,3695	14,2139
14.	0,005206	0,3634	2,3879	14,3243	28.	0,003091	0,5880	2,3665	14,1963

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

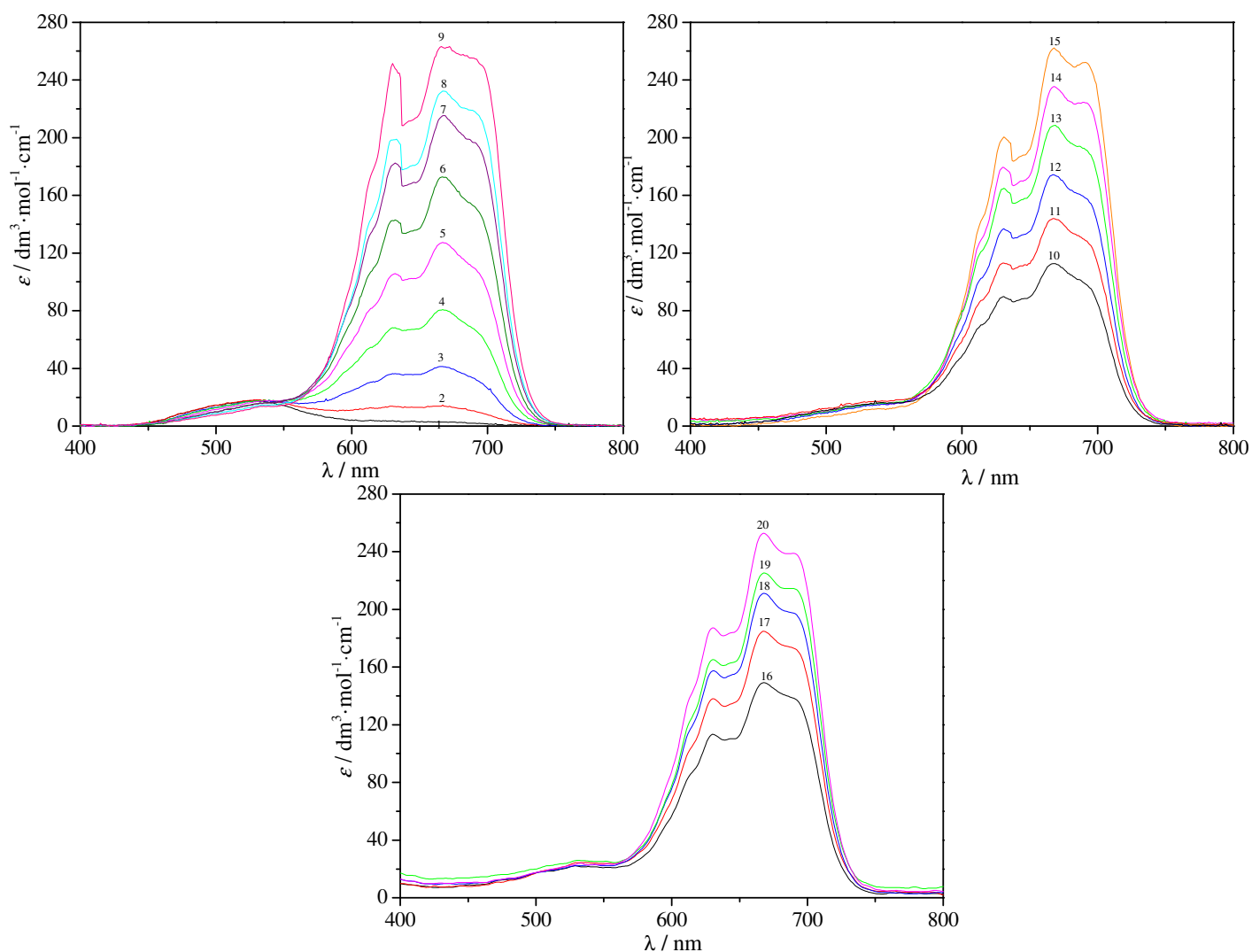
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008351	0,0839	2,3943	14,3628	15.	0,005151	0,4120	2,3636	14,1785
2.	0,008323	0,1664	2,3866	14,3165	16.	0,005142	0,4631	2,3588	14,1497
3.	0,008305	0,2491	2,3788	14,2700	17.	0,005133	0,5123	2,3541	14,1220
4.	0,008276	0,3313	2,3711	14,2238	18.	0,005114	0,5628	2,3494	14,0936
5.	0,008242	0,4148	2,3633	14,1769	19.	0,005109	0,6128	2,3447	14,0654
6.	0,008223	0,4938	2,3559	14,1324	20.	0,005098	0,6632	2,3400	14,0370
7.	0,008191	0,5782	2,3480	14,0849	21.	0,003094	0,3712	2,3674	14,2014
8.	0,008162	0,6581	2,3405	14,0399	22.	0,003092	0,4021	2,3645	14,1840
9.	0,005216	0,1046	2,3923	14,3511	23.	0,003088	0,4328	2,3616	14,1668
10.	0,005202	0,1568	2,3875	14,3219	24.	0,003085	0,4636	2,3587	14,1494
11.	0,005188	0,2198	2,3816	14,2865	25.	0,003081	0,4925	2,3560	14,1332
12.	0,005184	0,2582	2,3780	14,2649	26.	0,003077	0,5224	2,3532	14,1163
13.	0,005171	0,3102	2,3731	14,2357	27.	0,003073	0,5526	2,3504	14,0993
14.	0,005163	0,3604	2,3684	14,2074	28.	0,003070	0,5832	2,3475	14,0821

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{NMF}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

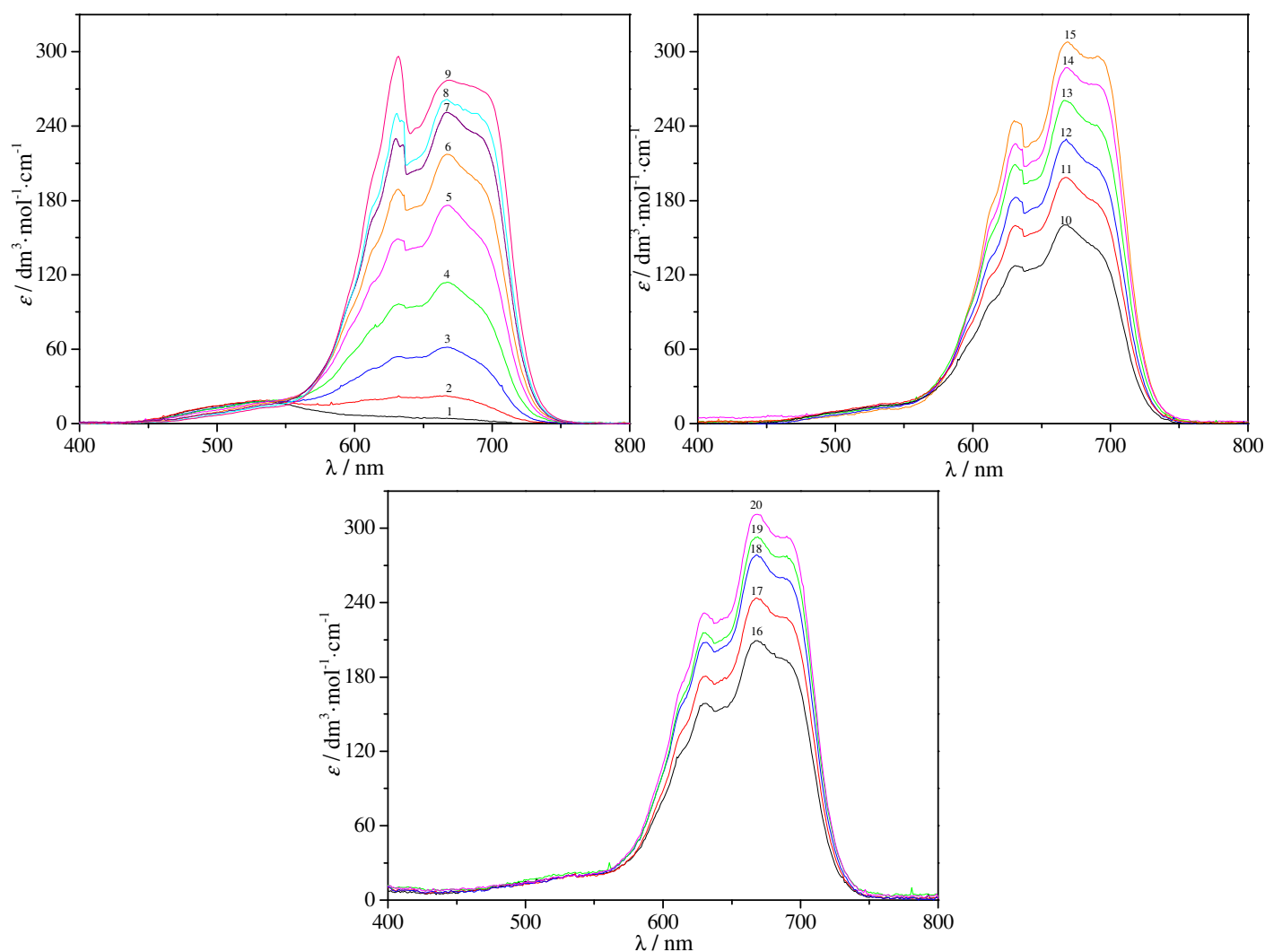
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008281	0,0832	2,3736	14,2385	15.	0,005102	0,4085	2,3436	14,0587
2.	0,008252	0,1649	2,3660	14,1934	16.	0,005093	0,4592	2,3389	14,0306
3.	0,008233	0,2469	2,3585	14,1481	17.	0,005085	0,5080	2,3344	14,0035
4.	0,008202	0,3285	2,3510	14,1029	18.	0,005076	0,5581	2,3298	13,9758
5.	0,008176	0,4113	2,3433	14,0571	19.	0,005062	0,6077	2,3252	13,9483
6.	0,008152	0,4896	2,3361	14,0137	20.	0,005053	0,6577	2,3206	13,9205
7.	0,008123	0,5733	2,3284	13,9673	21.	0,003072	0,3680	2,3473	14,0811
8.	0,008092	0,6526	2,3210	13,9234	22.	0,003069	0,3987	2,3445	14,0641
9.	0,005166	0,1037	2,3717	14,2272	23.	0,003065	0,4291	2,3417	14,0472
10.	0,005153	0,1554	2,3669	14,1986	24.	0,003062	0,4597	2,3389	14,0303
11.	0,005142	0,2179	2,3612	14,1641	25.	0,003058	0,4883	2,3362	14,0144
12.	0,005133	0,2560	2,3577	14,1430	26.	0,003056	0,5181	2,3335	13,9980
13.	0,005122	0,3075	2,3529	14,1146	27.	0,003044	0,5480	2,3307	13,9814
14.	0,005115	0,3574	2,3483	14,0870	28.	0,003041	0,5784	2,3279	13,9645

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ $T = 308,15 \text{ K}$ 

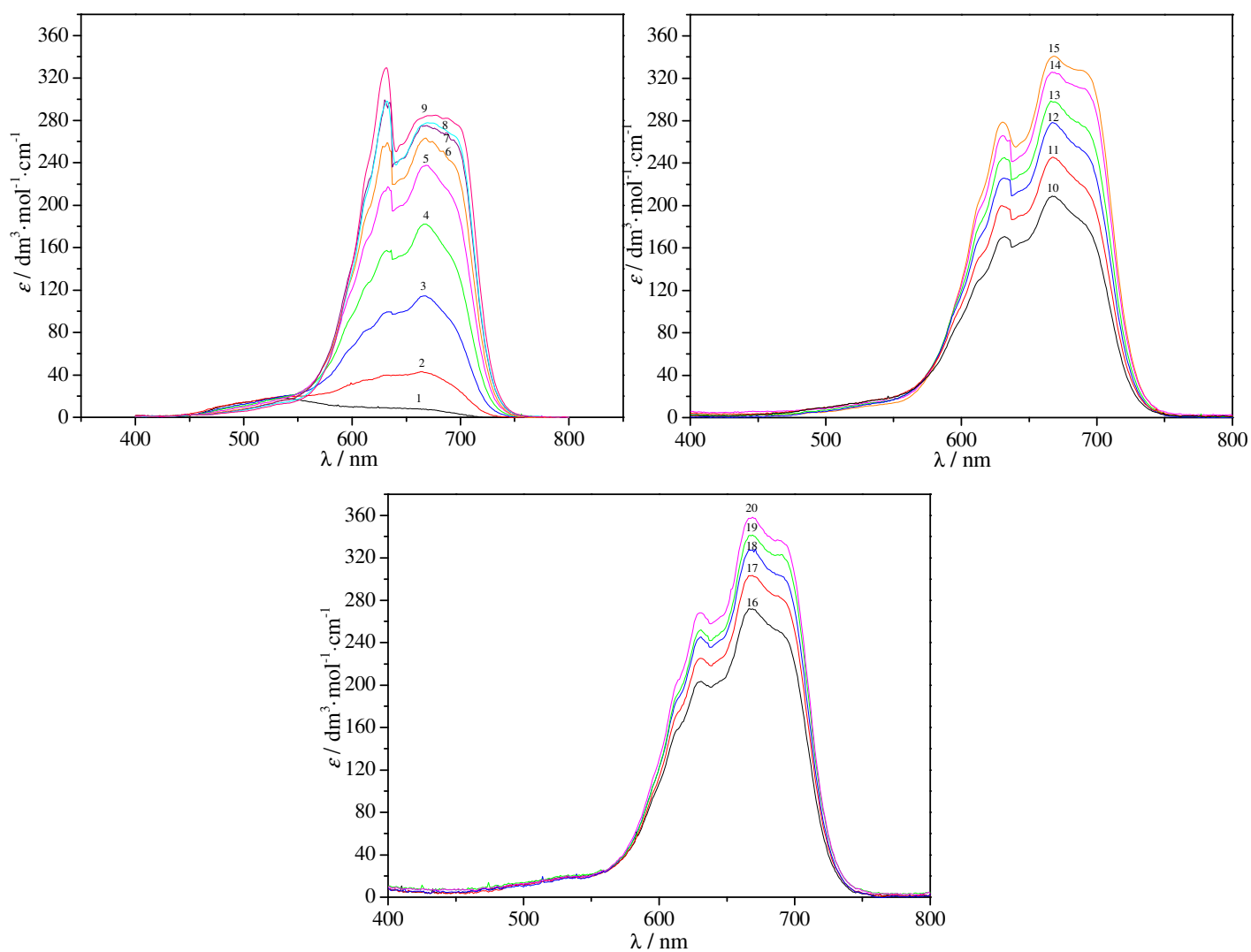
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,00814	0,0820	0,8093	16,1307	11.	0,00556	0,6126	0,7929	15,8044
2.	0,00811	0,1616	0,8068	16,0819	12.	0,00557	0,5676	0,7943	15,8322
3.	0,00809	0,2445	0,8042	16,0310	13.	0,00558	0,5057	0,7962	15,8703
4.	0,00806	0,3219	0,8019	15,9834	14.	0,0056	0,4494	0,7979	15,9050
5.	0,00804	0,4017	0,7994	15,9343	15.	0,00561	0,3972	0,7995	15,9371
6.	0,00801	0,4818	0,7969	15,8850	16.	0,00298	0,4644	0,7975	15,8958
7.	0,00799	0,5598	0,7945	15,8370	17.	0,00298	0,4762	0,7971	15,8885
8.	0,00797	0,6398	0,7920	15,7876	18.	0,00297	0,5245	0,7956	15,8587
9.	0,00794	0,7169	0,7897	15,7401	19.	0,00297	0,5372	0,7952	15,8509
10.	0,00555	0,6772	0,7909	15,7646	20.	0,00296	0,5933	0,7935	15,8163

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ $T = 318,15 \text{ K}$ 

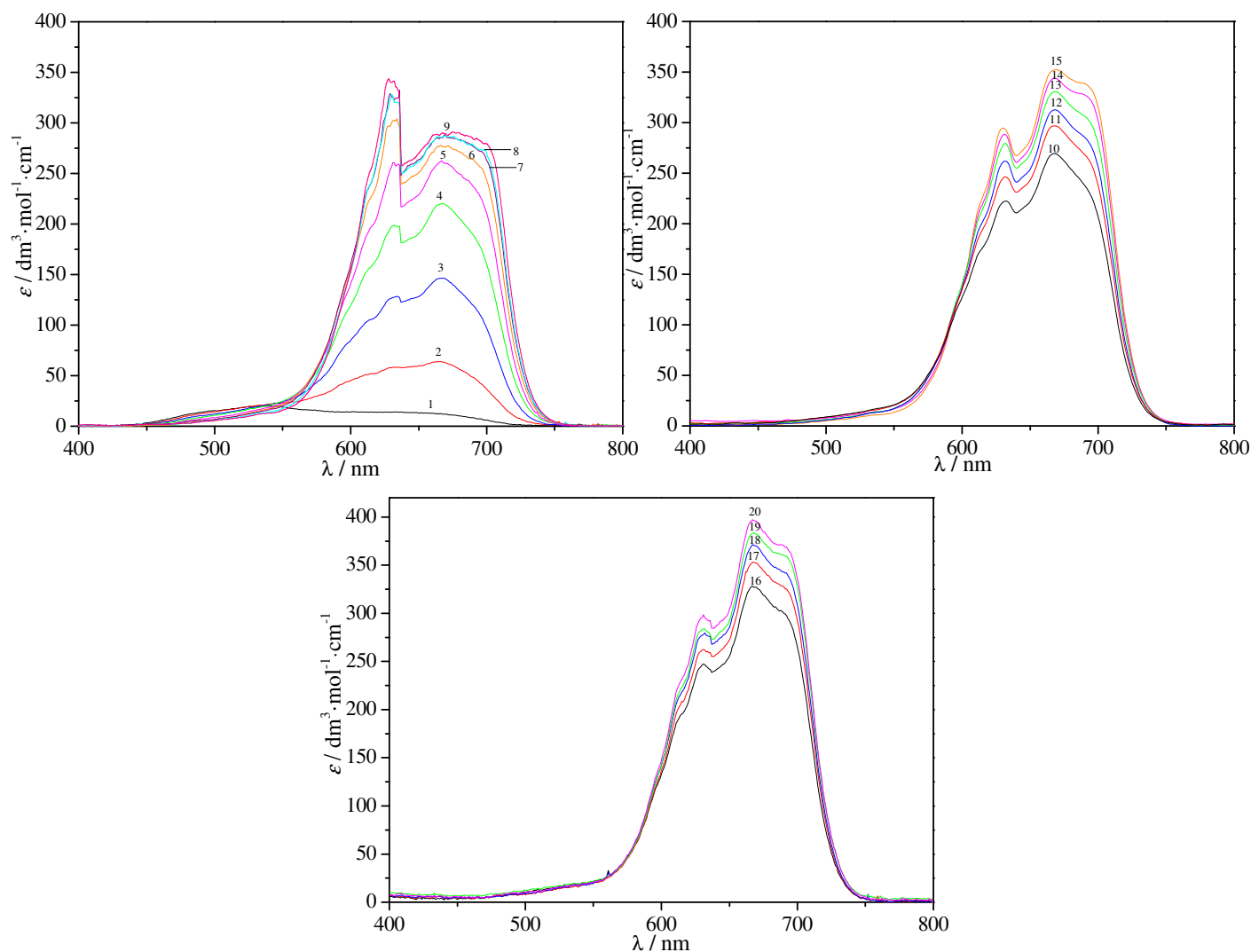
Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,00807	0,0813	0,8023	15,9929	11.	0,00551	0,6075	0,7862	15,6715
2.	0,00804	0,1603	0,7999	15,9448	12.	0,00552	0,5629	0,7876	15,6989
3.	0,00802	0,2424	0,7974	15,8947	13.	0,00554	0,5015	0,7895	15,7364
4.	0,008	0,3192	0,7951	15,8479	14.	0,00555	0,4456	0,7912	15,7706
5.	0,00797	0,3983	0,7926	15,7995	15.	0,00556	0,3938	0,7928	15,8022
6.	0,00795	0,4778	0,7902	15,7509	16.	0,00295	0,4604	0,7907	15,7615
7.	0,00792	0,5551	0,7878	15,7036	17.	0,00295	0,4722	0,7904	15,7543
8.	0,0079	0,6345	0,7854	15,6550	18.	0,00295	0,5201	0,7889	15,7250
9.	0,00787	0,7109	0,7830	15,6081	19.	0,00294	0,5327	0,7885	15,7173
10.	0,0055	0,6715	0,7842	15,6323	20.	0,00294	0,5883	0,7868	15,6833

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ $T = 328,15 \text{ K}$ 

Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,008	0,0806	0,7953	15,8516	11.	0,00547	0,6023	0,7796	15,5394
2.	0,00797	0,1589	0,7929	15,8049	12.	0,00548	0,5581	0,7809	15,5660
3.	0,00795	0,2403	0,7905	15,7563	13.	0,00549	0,4972	0,7828	15,6025
4.	0,00793	0,3164	0,7882	15,7108	14.	0,0055	0,4418	0,7844	15,6357
5.	0,0079	0,3949	0,7858	15,6638	15.	0,00551	0,3905	0,7860	15,6664
6.	0,00788	0,4737	0,7835	15,6166	16.	0,00293	0,4565	0,7840	15,6269
7.	0,00786	0,5504	0,7812	15,5706	17.	0,00293	0,4682	0,7836	15,6199
8.	0,00783	0,6291	0,7788	15,5233	18.	0,00292	0,5157	0,7822	15,5914
9.	0,00781	0,7049	0,7765	15,4777	19.	0,00292	0,5282	0,7818	15,5839
10.	0,00545	0,6659	0,7777	15,5012	20.	0,00291	0,5834	0,7802	15,5508

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ $T = 338,15 \text{ K}$ 

Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,00792	0,0799	0,7880	15,7071	11.	0,00542	0,5970	0,7727	15,4023
2.	0,0079	0,1574	0,7857	15,6615	12.	0,00543	0,5532	0,7740	15,4283
3.	0,00788	0,2381	0,7833	15,6141	13.	0,00544	0,4928	0,7758	15,4639
4.	0,00786	0,3136	0,7811	15,5697	14.	0,00545	0,4378	0,7774	15,4964
5.	0,00783	0,3914	0,7788	15,5238	15.	0,00546	0,3870	0,7789	15,5264
6.	0,00781	0,4695	0,7765	15,4777	16.	0,0029	0,4524	0,7770	15,4878
7.	0,00779	0,5455	0,7742	15,4328	17.	0,0029	0,4640	0,7767	15,4809
8.	0,00776	0,6236	0,7719	15,3866	18.	0,00289	0,5111	0,7753	15,4531
9.	0,00774	0,6988	0,7697	15,3421	19.	0,00289	0,5235	0,7749	15,4458
10.	0,00541	0,6600	0,7708	15,3650	20.	0,00289	0,5782	0,7733	15,4135

Sistem: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 20\text{NMF}$ $T = 348,15 \text{ K}$ 

Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Red. br.	$c(\text{Co}^{2+}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{Cl}^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NO}_3^-) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$c(\text{NMF}) / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1.	0,00785	0,0791	0,7805	15,5570	11.	0,00537	0,5915	0,7656	15,2606
2.	0,00783	0,1559	0,7782	15,5127	12.	0,00538	0,5481	0,7669	15,2859
3.	0,0078	0,2359	0,7759	15,4666	13.	0,00539	0,4882	0,7686	15,3206
4.	0,00778	0,3106	0,7738	15,4234	14.	0,0054	0,4338	0,7702	15,3521
5.	0,00776	0,3877	0,7715	15,3788	15.	0,00541	0,3834	0,7717	15,3813
6.	0,00774	0,4651	0,7693	15,3340	16.	0,00287	0,4482	0,7698	15,3438
7.	0,00771	0,5405	0,7671	15,2903	17.	0,00287	0,4597	0,7694	15,3371
8.	0,00769	0,6179	0,7648	15,2454	18.	0,00287	0,5064	0,7681	15,3101
9.	0,00767	0,6924	0,7627	15,2020	19.	0,00287	0,5187	0,7677	15,3029
10.	0,00536	0,6540	0,7638	15,2244	20.	0,00286	0,5729	0,7661	15,2715

BIOGRAFIJA



Sanja Dožić rođena je u Novom Kneževcu 04.06.1983. godine. Osnovnu školu u Novom Kneževcu je završila sa odličnim uspehom za koji je nagrađena Vukovom diplomom. Gimnaziju opšteg smera završila je u Senti 2002. godine, takođe sa odličnim uspehom. Na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu je iste godine upisala osnovne akademske studije hemije, smer diplomirani hemičar – biohemija. Diplomirala je 2007. godine sa radom iz Medicinske hemije za koji joj je Kostić fondacija dodelila prvu nagradu u kategoriji najbolje urađenih diplomskih radova iz hemije u Srbiji za 2007. godinu. Nakon diplomiranja upisala je doktorske studije hemije na istom fakultetu.

02.11.2007. godine je izabrana u zvanje istraživača-pripravnik za užu naučnu oblast Analitička hemija. U periodu 2008.-2009. godine bila je stipendista tadašnjeg Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije. Od 01.01.2010. godine zaposlena je na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu i angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U zvanje istraživača-saradnika izabrana je 15.05.2010. godine, a reizabrana 15.12.2012. godine na istom fakultetu. Trenutno je angažovana na projektu „*Pristupi održivosti i zelene hemije u razvoju ekološki pogodnih analitičkih metoda i skladištenju energije*“ br. ON172012 čiji je rukovodilac prof. dr Slobodan Gadžurić.

Do sada je rezultate svog naučnog rada objavila u 10 naučnih radova koji su objavljeni u vrhunskim naučnim časopisima kategorije M21 i jedan rad kategorije M23. Takođe, koautor je 21 naučna saopštenja prezentovana na skupovima međunarodnog i 5 saopštenja na skupovima nacionalnog značaja.

Angažovana je u izvođenju nastave na Katedri za analitičku hemiju Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu, i to na vežbama iz Analitičke hemije I, Analitičke hemije II, Računanja u hemiji, Praktikumuma iz analitičke hemije i Primene računara u hemiji. Za svoj pedagoški rad ocenjena je od strane studenata izuzetno visokom ocenom.

Od školske 2010/2011. godine predaje Hemiju darovitim učenicima u specijalnim odelenjima u Gimnaziji Jovan Jovanović-Zmaj u Novom Sadu.

U više navrata je učestvovala u promociji fakulteta na Festivalima nauke kao i u Noćima istraživača. Jedan je od koautora televizijske emisije RTV *Kad zazvoni*.

Član je *Srpskog hemijskog društva*.

Novi Sad, oktobar 2013.

Sanja Dožić

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	Sanja D. Dožić
Mentor: MN	dr. Slobodan Gadžurić, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu
Naslov rada: NR	Termohromno ponašanje halogenidnih kompleksa kobalta(II) u višekomponentnim sistemima
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geog. područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2013.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad Republika Srbija
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja: 8; Strana: 164; Lit. citata: 302; Tabela: 52; Slika: 109;
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	
Predmetna odrednica/ Ključne reči: UDK	Kobalt, termohromizam, niži amidi, amonijum-nitrat, volumetrijske osobine, spektrofotometrija, konstanta stabilnosti kompleksa
Čuva se: ČU	Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republika Srbija
Važna napomena: VN	Nema
Izvod IZ	U ovoj doktorskoj disertaciji proučavano je građenje i termohromno ponašanje hlora kompleksa kobalt(II) jona u tri različita medijuma: amonijum-nitrat + zformamid (z = 2, 3, 4, 5, 6 i 20), amonijum-nitrat + zN-metilformamid (z = 3, 4, 5, 6 i 20) i amonijum-nitrat + zN,N-dimetilformamid (z = 3) u temperaturnom intervalu od 308,15 do

	<p>348,15 K. Cilj ovog istraživanja je bio određivanje stabilnosti termohromnih kompleksa kobalta(II) koji se grade sa hloridnim i nitratnim jonima i molekulima rastvarača, pronalaženje kvalitativne i kvantitativne zavisnosti konstanti stabilnosti kompleksa kobalta(II) od temperature i molskog odnosa komponenti ispitivanih sistema. Termodinamički parametri, koji karakterišu reakcije asocijacije u ispitivanim sistemima izračunati su na osnovu dobijenih konstanti stabilnosti na različitim temperaturama. Drugi deo ovog rada obuhvata fizičko-hemijsku karakterizaciju ispitivanih sistema, i to: merenje gustine, provodljivosti i njihove viskoznosti. Na osnovu dobijenih podataka razmotrene su vrste interakcija koje se javljaju među česticama rastvarača i rastvorene supstance, kao i njihov uticaj na građenje kompleksnih čestica kobalta(II). Ispitivani sistemi su posebno interesantni, jer predstavljaju dobre medijume za ispitivanje termohromizma u praksi.</p>
<p>Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP</p>	03.06.2009.
<p>Datum odbrane: DO</p>	
<p>Članovi komisije: (Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet) KO</p> <p>Predsednik:</p> <p>Član:</p> <p>Član:</p> <p>Član:</p> <p>Član:</p>	<p>dr Đendi Vaštag, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>dr Slobodan Gadžurić, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, mentor</p> <p>dr Aleksandar Nikolić, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>dr Milan Vraneš, docent, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>dr Aleksandra Zarubica, vanredni profesor, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu</p>

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

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: TD	Monography
Type of records: TR	Printed matter
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Sanja D. Dožić
Mentor: MN	dr Slobodan Gadžurić, Associate professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Title: TI	Thermochromic behaviour of cobalt(II) halide complexes in multicomponent systems
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication Year: GO	2013.
Publisher: PU	Autor's reprint
Publ. Place: PP	Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia
Physical description: PD	Chapters: 8; Pages: 164; References: 302; Tables: 52; Figures: 109;
Scientific field: SF	Chemistry
Scientific discipline: SD	
Subject/ Key words: SKW UC	Cobalt, thermochromism, lower amides, ammonium nitrate, volumetric properties, spectrophotometry, stability constants
Holding data: HD	Library of Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia
Note: N	None
Abstract: AB	In this thesis absorption spectra of cobalt(II) chloride in three ammonium nitrate binary mixtures with organic solvents (formamide, <i>N</i> -methylformamide and <i>N,N</i> -dimethylformamide) at different temperatures (from 308.15 to 248.15 K) and compositions have been investigated in the wavelength range 400-800 nm. Influence of the temperature and composition of the mixture on complex formation

	<p>between cobalt(II) and nitrate ions, chloride ions and/or solvent molecules have been studied. Thermodynamic parameters for cobalt(II)-ligand association in different solvents were also determined. The second part of this work involves physical-chemical characterization of the studied systems, namely: density, electrical conductivity and viscosity measurements. On the basis of the obtained data, the types and nature of the solute-solvent interactions that occur, as well as their impact on the cobalt(II) complex formation were discussed. In all investigated systems, complexes of cobalt(II) change the geometry and colour from pale pink to dark blue upon addition of chloride ions and upon heating/cooling. Hence, additional chemical energy can be stored in such system. Because the effective working temperatures match very well with that readily achievable under sunlight, these thermochromic systems present an example of novel materials suitable for auto-regulated protection and energy storage.</p>
<p>Accepted by the Scientific Board on: ASB</p>	03.06.2009.
<p>Defended: DE</p>	
<p>Thesis defend board: DB</p> <p>President:</p> <p>Member:</p> <p>Member:</p> <p>Member:</p> <p>Member:</p>	<p>dr. Đendi Vaštag, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>dr. Slobodan Gadžurić, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, supervisor</p> <p>dr. Aleksandar Nikolić, Full Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>dr. Milan Vraneš, Assistant Professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>dr. Aleksandra Zarubica, Associate Professor, Faculty of Sciences, University of Niš</p>