Priprava srebrovih soli s hidroksi karboksilnim i masnim kiselinama

Filipović, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2014

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

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:324807

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Nikolina Filipović

PRIPRAVA SREBROVIH SOLI S HIDROKSIKARBOKSILNIM I MASNIM KISELINAMA

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Berislav Marković

Osijek, rujan 2014.

SAŽETAK

Tema, a ujedno i cilj ovoga rada jest sinteza srebrovih soli s hidroksikarboksilnim i masnim kiselinama. U radu će se raspravljati kako o sintezi tako i o analizi spomenutih spojeva. Za sintezu srebrovih soli korištene su limunska, salicilna, oleinska i stearinska kiselina. Glavni prekursor u svim sintezama bila je jedna od najpoznatijih srebrovih soli, srebrov nitrat. Kako bi se pobliže otkrila molekulska struktura i građa ovih spojeva korištene su metode infracrvene spektroskopije (FTIR) i termogravimetrijske analize (TGA).

KLJUČNE RIJEČI: srebrove soli, hidroksikarboksilne kiseline, masne kiseline, FTIR spektroskopija,TGA

ABSTRACT

The topic and a goal of this paper is a synthesis of silver salts with hydroxycarboxylic and fatty acids. Their synthesis and analysis will be described and discussed. Acids used in synthesis were citric acid, salicylic acid, oleic acid, and stearic acid. Main precursor in the synthesis was silver nitrate. TGA and FTIR were used for determination of molecular structure.

KEY WORDS: Silver salts, hydroxycarboxylic acids, fatty acids, FTIR, TGA

SADRŽAJ

1. Uvod.....5

2. Literaturni pregled.....6

2.1. Srebro - struktura, svojstva, primjena.....6-7

2.2. Spojevi srebra.....7

2.3. Karboksilne kiseline.....8

2.4. Usporedba zasićenih i nezasićenih masnih kiselina.....9-10

2.5. Sapuni - soli više masnih kiselina.....11

2.6. Strukture i primjena kiselina korištenih prilikom dobivanja srebrovih soli i sapuna.....11

2.6.1. Limunska kiselina.....11

2.6.2. Salicilna kiselina.....12

2.6.3. Stearinska kiselina.....12

2.6.4. Oleinska kiselina.....13

2.7. FTIR spektroskopija.....14

2.8. Termogravimetrijska analiza.....15-16

3. Eksperimentalni dio.....17

3.1. Sinteza srebrovih soli i sapuna.....17

3.1.1. Sinteza srebrova citrata.....17

3.1.2. Sinteza srebrovog salicilata.....17

3.1.3. Sinteza srebrovog stearata.....18

3.1.4. Sinteza srebrovog oleata.....18,19

4. Rezultati i rasprava.....20

4.1. FTIR spektroskopija…..……..…….....…….....20

4.2. Termogravimetrija.....25

5. Zaključak.....29

6. Literatura.....30

1. UVOD

U prirodi se nalaze relativno male količine elementarnog srebra. Ono uglavnom dolazi kao primjesa u olovnim i bakrenim rudama. Unutar periodnog sustava kemijskih elemenata, srebro se nalazi u bakrovoj skupini (11 – IB). Bijeli je, sjajan, plemenit metal koji se lako može kovati, rastezati u listiće ili razvlačiti u žice. Od svih metala ima najvišu električnu i toplinsku provodnost. Kristalizira u plošno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetki. Najbrojniji su spojevi srebra u kojima ono ima stupanj oksidacije +1. Osim stanja +1, srebro može davati i spojeve viših oksidacijskih stanja (+2, +3), no puno rjeđe.[1]

Glavni,a ujedno i zajednički prekursor za sintezu soli priređenih tijekom ovog rada je srebrov nitrat, u reakciji s hidroksikarboksilnim i masnim kiselinama. Dobiveni su citrat, salicilat, oleat i stearat srebra.

2.LITERATURNI PREGLED

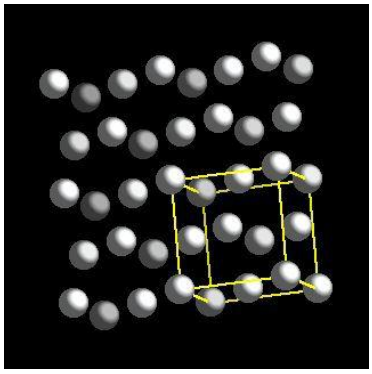
2.1. SREBRO – struktura, svojstva i primjena

U današnje vrijeme, najveće količine srebra (oko 80%) dobivaju se preradom olovo-cinkovih i bakrovih ruda. Ostatak se dobiva iz srebrovih ruda te iz sekundarnih sirovina, što će kasnije u radu biti i argumentirano. U postupcima prerade olovnih ruda, dobiva se olovo u kojemu ima primjesa srebra. Kako bi se dobilo srebro, koristi se tzv. Parkesov postupak. Taj postupak se zasniva na metodi dodavanja cinka rastaljenom sirovom olovu te se smjesa zagrijava iznad temperature taljenja cinka (420°C). Nakon toga se srebro ekstrahira te prelazi u sloj cinka. Uklanjanjem rastaljenog olova i cinka nastaje tzv. srebrna pjena koja se daljnim postupcima pročišćava. Iz srebrovih ruda, ono se dobiva cijanidnim postupkom. Sama ideja postupka zamišljena je na način da se ruda usitni te se napravi fina suspenzija u razrijeđenoj vodenoj otopini natrijeva cijanida. Kroz tu se suspenziju propuhuje zrak. Dobiva se elementarno srebro ili srebrov sulfid i klorid koji se otapaju, te se stvara cijanidni kompleks koji se redukcijom u lužnatoj otopini prevodi u srebro. Jednadžba navedene kemijske reakcije izgleda ovako:

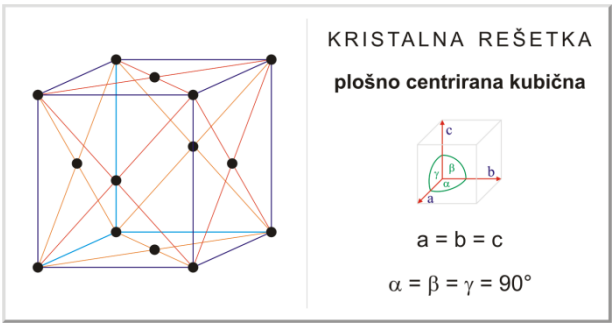
$$2Ag(CN)_2^-{}_{(aq)} + Zn_{(s)} + 3OH^-_{(aq)} \rightarrow 2Ag_{(s)} + Zn(OH)_3^-{}_{(aq)} + 4CN^-_{(aq)}$$

Slijedeći način za dobivanje srebra je iz određenih sekundarnih sirovina. Na taj se način srebro može dobiti iz fotografskih materijala, otpadnih elektronskih uređaja, galvanske prevlake srebra, starog nakita. Bez obzira na postupak dobivanja, sirovo se srebro uvijek rafinira elektrolitskim postupkom do čistoće od 99,99%.

Srebro kristalizira (Slika 1.) u obliku plošno centrirane kubične rešetke (FCC). Kristalografski vektori jedinične ćelije su međusobno jednaki (a=b=c), a kutovi među njima također (α=β=γ=90°) (Slika 2.). Jediničnoj ćeliji pripadaju 4 atoma (jedan u svakom uglu ćelije ukupno 8*1/8, te po jedan u sredini svake stranice 6*1/2). Atomi popunjavaju 74% volumena kocke, a ukupno 26 metala kristalizira u ovome sustavu (uz srebro, npr. zlato, bakar...). Kada se govori o svojstvima srebra, važno je napomenuti da je ono sjajan, plemenit metal koji se vrlo lako može oblikovati u listiće te izvlačiti u žice. Ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost. Uz to je i otporan na koroziju pa se često koristi za izradu vodiča u elektronici. Kemijski je relativno inertno. Srebro se ne otapa u neoksidirajućim kiselinama. Razlog tomu je njegov prilično visok standarni potencijal. Poznato je i baktericidno djelovanje srebra (odnosno njegovih iona) što je i razlog korištenja srebra u dezinfekciji i sterilizaciji vode za piće.



Slika 1.Struktura srebra (Ag)



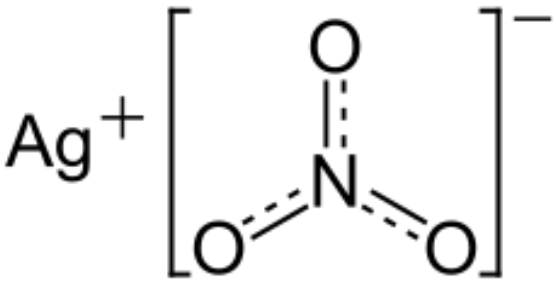
Slika 2.Prikaz parametara FCC

2.2. SPOJEVI SREBRA

Nezamjenjiva uloga srebra i njegovih spojeva (prvenstveno srebrovog nitrata) je u izradi fotografskog materijala. Razlog tomu je što raspršene čestice srebrovih soli reagiraju na svjetlo reducirajući se u elementarno srebro. Najvažniji spojevi srebra pripadaju stupnju oksidacije +1. Spojevi viših stupnjeva oksidacije (+2, +3) su malobrojni te nemaju neku osobitu primjenu. Najrasprostranjeniji i najvažniji spoj srebra od kojega se proizvode i njegovi drugi spojevi je srebrov nitrat, $AgNO_3$. U ovome je radu on ujedno najvažniji (univerzalni) prekursor za dobivanje srebrovih soli (i sapuna) u reakcijama s organskim kiselinama. Srebrov nitrat se dobiva kristalizacijom iz otopine srebra u razrijeđenoj dušičnoj kiselini. Jednadžba navedene kemijske reakcije jest:

$$Ag_{(aq)} + 2HNO_{3(aq)} \rightarrow AgNO_{3(s)} + NO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

Njegova je upotreba poznata u medicini, fotografskoj industriji, u analitičkoj kemiji kao taložni reagens te u proizvodnji zrcala. Zbog vrlo velike topljivosti u vodi, srebrov nitrat (Slika 3.) se upotrebljava kada je u vodenim otopinama potreban srebrov ion.

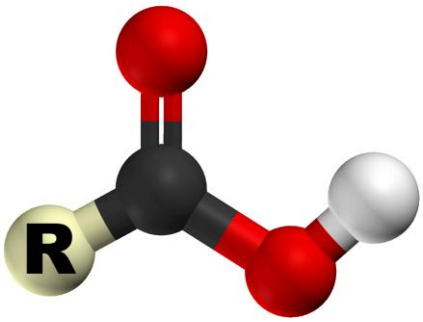


Slika 3. Struktura srebrovog nitrata

Srebrovi(I)-halogenidi su: srebrov fluorid, AgF (žut), srebrov klorid, AgCl (bijel), srebrov bromid, AgBr (svijetložut) i srebrov jodid, AgI (žut). U vodi je dobro topljiv AgF, a otapa se i u raznim organskim otapalima. Koristi se kao sredstvo za fluoridizaciju. U svakojakoj primjeni najvažniji je AgCl koji je u vodi slabije topljiv, a otapa se u organskim otapalima npr. u amonijaku te u otopinama tiosulfata i cijanida. Dobiva se kao precipitat u obliku bijelih kristalića iz vodene otopine. Talište mu je pri 449°C. Pod djelovanjem svjetlosti, reducira se do metala na čemu se i zasniva njegova primjena u fotografiji. Ovaj proces u fotografskoj emulziji uzrokuje zatamnjenje eksponiranog sloja. No isti je sloj transparentan za infracrveno zračenje pa se koristi kao fotopodloga u IC-spektroskopiji.

2.3.KARBOKSILNE KISELINE

Karboksilne kiseline su organski spojevi koji sadrže jednu (monokarboksilne) ili više karboksilnih, -COOH skupina (npr. dvije - dikarboksilne). (Slika 4.) Ako uz karboksilnu sadrže i –OH skupinu, onda su to hidrokarboksilne, a aminokiseline sadrže uz karboksilnu i amino skupinu. Kada se govori o nomenklaturi karboksilnih kiselina, njihov naziv se kroji prema imenu najduljeg ugljikovodičnog lanca uz sufiks –ska i riječi kiselina. Ugljikov atom karboksilne skupine uključen je u taj lanac te ima redni broj jedan. Karboksilne kiseline s manjim brojem ugljikovih atoma u lancu su tekućine dok su kiseline s više od deset C atoma čvrste tvari. One s manjim brojem C atoma dobro su topljive u vodi, jer je djelovanje polarne karboksilne skupine jako izraženo (vezanje vodikovim vezama s molekulama vode). Kiseline s duljim lancem su netopljive jer se utjecaj polarne, karboksilne skupine smanjuje zbog povećanja nepolarnog ugljikovodičnog lanca. Karboksilne kiseline se mogu prirediti oksidacijom primarnih alkohola, oksidacijom metilketona u haloformnoj reakciji, oksidacijom aldehida, oksidacijom alkilbenzena, reakcijom sa organometalnim reagensima, Kolbe-ovom reakcijom (dobivanje salicilne kiseline, korištene tijekom izrade eksperimenta).



Slika 4.Strukturni prikaz karboksilne kiseline

2.4. USPOREDBA ZASIĆENIH I NEZASIĆENIH MASNIH KISELINA

Masne kiseline (Slika 5.), od kojih se sastoje masti i ulja, su obično razgranate molekule s 14 do 22 ugljikovih atoma. Masne kiseline prirodnih masti i ulja su predstavnici homolognog niza s parnim brojem C atoma. Dijele se na zasićene i nezasićene masne kiseline. Razlikuju se s obzirom na broj ugljikovih atoma i broj dvostrukih veza između ugljikovih atoma. Ukoliko imaju samo jednu dvostruku vezu govorimo o mono, ili ako ih je više, o poli- nezasićenim masnim kiselinama. Dvostruke se veze mogu nalaziti na različitim mjestima lanca. Ako se prva dvostruka veza nalazi na trećem ugljikovom atomu tada govorimo o omega-3 masnim kiselinama. Kad je prva dvostruka veza na šestom C atomu tada govorimo o omega-6 masnim kiselinama.

Zasićene masne kiseline nazivaju se tako jer ne sadrže dvostruke (kovalentne) veze ili druge funkcionalne skupine u molekularnom lancu. Sam pojam "zasićen" se odnosi na vodik koji se u maksimalnom mogućem broju veže na ugljikove atome u lancu. Drugim riječima, zato što je ugljik četverovalentan, na svaki atom ugljika vežu se druga dva atoma ugljika i po dva atoma vodika, osim na drugom kraju lanca masne kiseline gdje je karboksilna skupina - COOH (a taj se kraj lanca naziva omega - ω).

Skraćeni opisni naziv masnih kiselina sadrži samo broj atoma ugljika i broj dvostrukih veza u njima (npr. C18:0 ili 18:0 - stearinska kiselina - sadrži 18 atoma ugljika i 0 dvostrukih veza između atoma ugljika, dok C18:1 - oleinska kiselina - sadrži osim 18 atoma ugljika i jednu dvostruku vezu).

Nezasićene masne kiseline su kiseline oblika sličnog zasićenim, osim što kod njih postoji jedna ili više alkenskih funkcijskih skupina unutar lanca gdje svaki alken zamjenjuje jednostruku ugljikovu vezu " $-CH_2-CH_2-$" u dijelu lanca s dvostrukom vezom"-CH=CH-" Takve dvostruke veze mogu biti formirane u *cis* ili *trans* konfiguraciji.

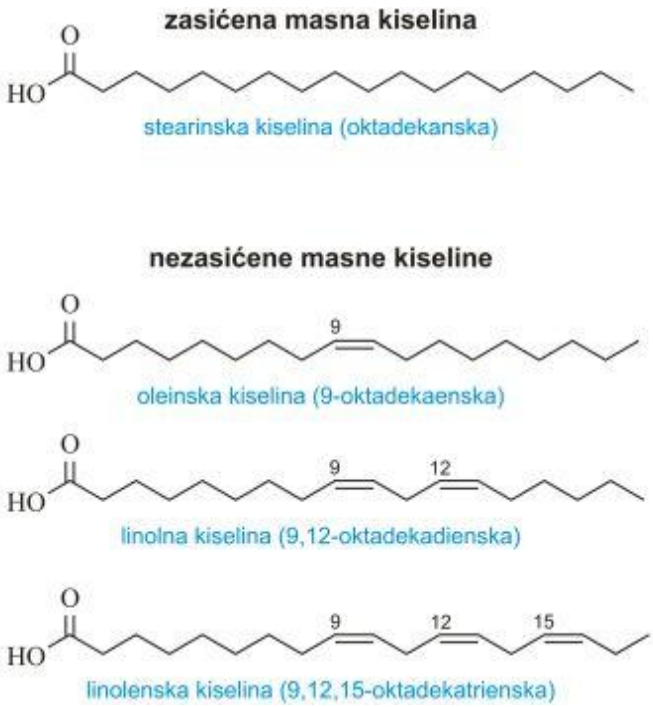
cis

Cis konfiguracija znači da su dva atoma vodika na istoj strani dvostruke veze. Krutost dvostruke veze zadržava svoje oblikovanje, a "cis" oblik izomera uzrokuje da se lanac presavija i ograničava oblikovnu slobodu masne kiseline. Što je više dvostrukih veza u *cis* obliku, to je manja savitljivost lanca. Kada lanac ima mnogo *cis* veza, postaje izrazito zakrivljen u svim mogućim oblicima.

trans

Trans konfiguracija, suprotno od gore spomenutog, znači da su dva susjedna atoma vodika vezana na suprotnim stranama dvostruke veze. Rezultat toga je da ne oblikuju lanac koji je ispresavijan te je oblik sličan ravnom lancu kao što je u zasićenim masnim kiselinama.

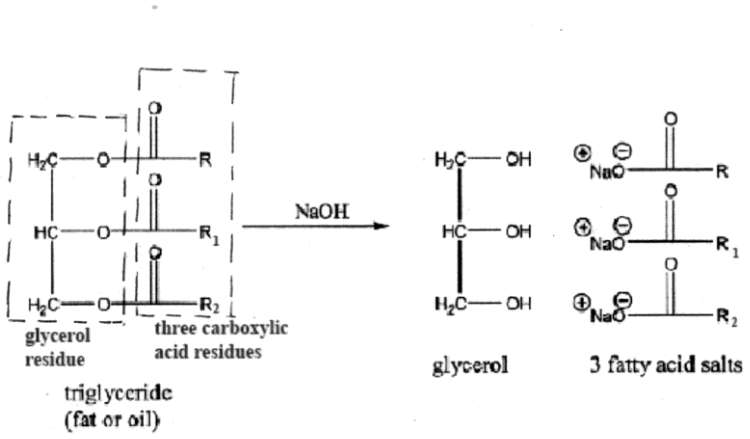
U prirodi se nezasićene masne kiseline pojavljuju samo u "cis" formi.



Slika 5. Strukture zasićenih i nezasićenih masnih kiselina

2.5. SAPUNI - SOLI VIŠIH MASNIH KISELINA

Sapuni su soli viših masnih kiselina kao što je stearinska. Te su kiseline relativno slabe pa ih jače kiseline istiskuju iz njihovih soli. Pritom nastaju u vodi netopljive masne kiseline. Molekule sapuna imaju dugačak ugljikovodični lanac (rep) koji je ujedno i hidrofobni dio za razliku od karboksilne skupine koja čini glavu te je hidrofilna. Prilikom pranja hidrofobni dio ulazi u česticu masnoće, a hidrofilni se okreće prema vodi (na taj se način stvaraju micele). Velike se čestice masnoća mogu razbiti u manje trljanjem tkanine u toploj vodi s otopinom sapuna. Prilikom toga nastaje emulzija, male kapljice masnoće okružene su molekulama sapuna. Sapuni se dobivaju „kuhanjem" masnoća životinjskog ili biljnoga podrijetla s lužinom. Dolazi do hidrolize masti (ili ulja) te nastaje glicerol (alkohol) i soli viših masnih kiselina (sapuni). Proces se naziva SAPONIFIKACIJA. (Slika 6.)[2]



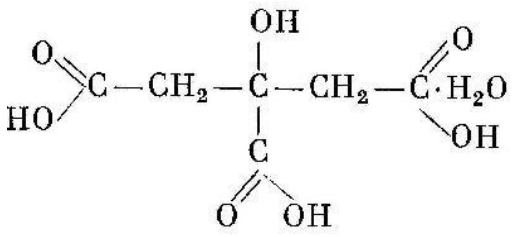
Slika 6. Saponifikacija - proces nastajanja sapuna

2.6.STRUKTURE I PRIMJENA KISELINA KORIŠTENIH PRILIKOM DOBIVANJA SREBROVIH SOLI I SAPUNA

2.6.1. LIMUNSKA KISELINA

Limunska kiselina, $C_6H_8O_7$ je hidroksikarboksilna kiselina (Slika 7.). U svojoj strukturi ima 3 karboksilne skupine (trikarboksilna kiselina). Njezine se soli mogu dobiti tzv. Krebsovim ciklusom, kondenzacijom oksaloacetata i acetil-koenzima A. Prisutna je u mnogim vrstama voća. Bijela je kristalna tvar, dobro topljiva u vodi. Najprije se dobivala iz soka limuna. Prvi put je izolirana 1784. godine (švicarski kemičar C.W.Scheele) korištenjem gljivice *Aspergillus niger*. Danas se većinom dobiva fermentacijom šećera trske, a ponekad iz limuna ili ananasa. Njezine soli su citrati. Normalan je sastojak ljudske krvi i urina. Primjenjuje se

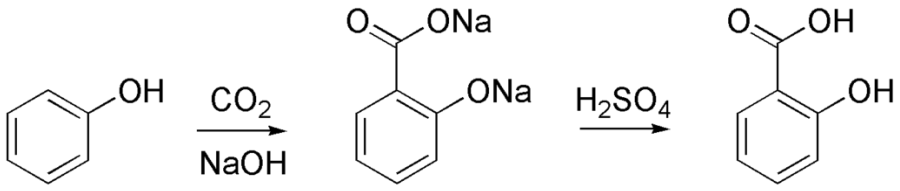
najviše u prehrambenoj industriji. Smatra se jednim od najsigurnijih aditiva u prehrani te znanstvenici danas odlučno odbacuju teze da uzrokuje rak. [3]



Slika 7. Limunska kiselina

2.6.2 SALICILNA KISELINA

Ime salicilne kiseline, $C_7H_6O_3$ potječe od latinske riječi salix (vrba) jer je prvi put dobivena iz kore vrbe. Ona je o-hidroksibenzojeva kiselina $C_6H_4(OH)COOH$. Kristalna je tvar, igličastog oblika, teško topljiva u hladnoj vodi, a topljivija u vrućoj vodi, alkoholu i eteru. U prirodi se nalazi u obliku estera, vezana na šećere ili u slobodnom obliku. Ona je ujedno i biljni hormon. Sintetski se dobiva reakcijom natrijeva fenolata i ugljikova dioksida (Slika 8). Ima baktericidno i antipiretičko djelovanje. Danas se mnogo primjenjuje u kozmetičkoj industriji, u proizvodima za problematičnu kožu (akne). Najvažnija je kao polazni spoj u proizvodnji lijekova - analgetika, antipiretika, od kojih je najpoznatiji ASPIRIN (acetilsalicilna kiselina).

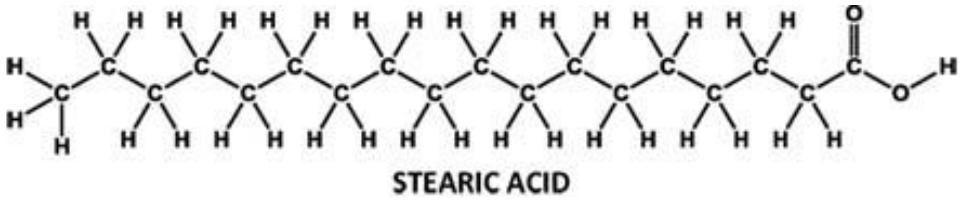


Slika 8.Kolbe-ova reakcija za dobivanje salicilne kiseline

2.6.3. STEARINSKA KISELINA

Stearinska kiselina, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (oktadekanska kiselina) (Slika 9.), viša je masna, nezasićena kiselina. Netopljiva je u vodi, ali je topljiva u organskim otapalima. U obliku estera s glicerolom pojavljuje se u svim biljnim i životinjskim mastima (uljima). Njezine soli se nazivaju STEARATI. Oni alkalijski, sastojci su sapuna. U kombinaciji s palmitinskom

kiselinom koristi se u proizvodnji svijeća i u farmaceutskoj industriji (STEARIN). U prehrambenoj industriji česti je aditiv. Njezine soli s zemnoalkalijskim i alkalijskim metalima imaju široku upotrebu. Kalcijev stearat se koristi u industriji plastičnih materijala. Osim toga, zajedno s magnezijevim stearatom ima važnu ulogu u kozmetici (zgušnjavanje losiona) te u industriji lijekova.

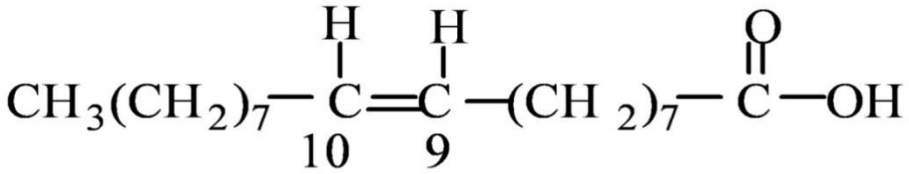


Slika 9. Stearinska kiselina

2.6.4. OLEINSKA KISELINA

Naziv joj potječe od grčke riječ za ulje - oleum. Zasićena je masna kiselina s 18 C atoma te jednom dvostrukom vezom. Kemijske formule $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. (Slika 10.)

Njezine soli i esteri se nazivaju oleati. Ona je mononezasićena, omega-9 masna kiselina. Bez boje i mirisa je. Nalazi se u maslinovom, orahovom, ulju maka itd. Prisutna je osim toga i u mnogim životinjskim mastima (pileća). Najrasprostranjenija je kiselina u ljudskom masnom tkivu. S glicerolom se veže u ester TRIOLEIN. Pod nazivom OLEIN služi kao stabilizator u proizvodnji poli (vinil-klorida)



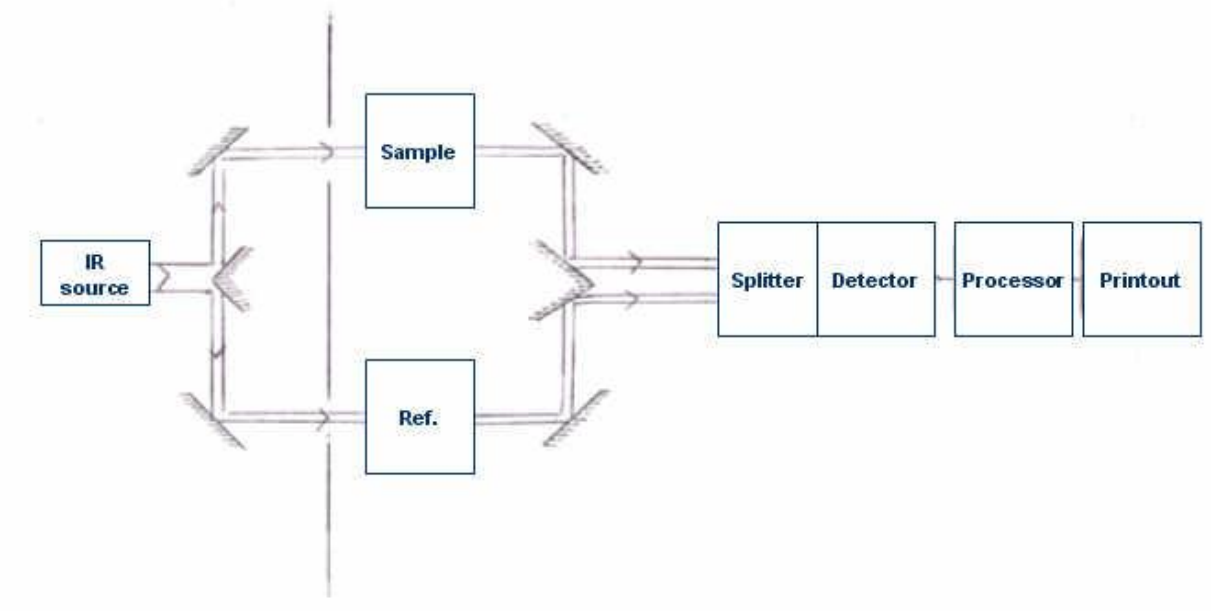
Slika 10.Oleinska kiselina

2.7.FTIR spektroskopija

Osnovna primjena IR metode je identifikacija nepoznatih supstanci pomoću infarcrvenog (infrared – IR) zračenja. Tom se metodom obično promatra apsorpcija zračenja u ovisnosti o njegovoj valnoj duljini. Da bi bila učinkovita mora doći do titranja atoma i molekula s frekvencijama u IR dijelu elektromagnetskoga spektra. Apsorpcija elektromagnetskog zračenja različitih valnih duljina izaziva u molekulama različite oscilacije. Postavi li se uzorak u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promjeni valnih duljina IR zračenja, on će apsorbirati svjetlo kada upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. (Slika 11.)

Budući da atomi u metalu nemaju takve oscilacije, metoda se za njih ne koristi. U FTIR (**F**ourier **T**ransform **I**nf**r**ared) spektroskopiji, sve se frekvencije mjere istovremeno te se dobiveni interferogram dodatno kompjuterski obrađuje kako bi se dobilo traženo frekventno područje. Osim toga FTIR se može i koristiti za površinsku karakterizaciju (posebno poluvodičkih materijal) omogućavajući detekciju molekula na površini. Identifikacija nepoznatog spoja bazira se na postojanju spektralnog područja tzv. „otiska prsta“ (finger print) koji se uspoređuje sa spektrom poznatog spoja. Tipični IR spektrofotometri bilježe područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekuli. IR područje elektromagnetskog zračenja nalazi se između vidljivog i mikrovalnog područja. Apsorbirana energija IR zračenja povećava energiju rotacija i vibracija u molekuli. Svaka veza u molekuli ima svoju frekvenciju vibracije. Apsorbirana energija IR zračenja određene frekvencije ovisi o strukturi i koncentraciji spoja. Na izgled IR spektra utječu i uvjeti pri kojima je analiza obavljena. Kao izvor zračenja u IR spektroskopiji se koristi Nernstov ili Globarov štapić koji se zagrijavaju na određenu temperaturu. Sam postupak se odvija tako da se određeni uzorak pomiješa s natrijevim kloridom, kalijevim kloridom te najčešće s kalijevim bromidom. Potrebno je biti oprezan jer ovi materijali vrlo lako reagiraju sa vlagom iz zraka (higroskopni su). Kruti se uzorci samelju u prah te se nakon miješanja s kalijevim bromidom od njih pravi pastila koja se potom stavlja u spektrofotometar. Kada je riječ o tekućim uzorcima oni se stavljaju između dviju pločica kalijevog bromida, u obliku tankog filma. U ovom radu korištena je metoda raspršene refleksije (Diffuse Reflectance - DR). Uzorak je pomiješan s kalijevim bromidom i takva smjesa stavlja se u posebne, za to predviđene posudice, koje se potom stavlja u poseban utor u spektrofotometru. Tada se snima spektar u refleksiji. Monokromator u IR spektrometru je najčešće optička rešetka, a detektor mora biti termički otporan ili u nekim se slučajevima još koriste metalni baloni ispunjeni plinom. Ono što je

zanimljivo jest činjenica da se vodene otopine nikad ne koristi u ovoj vrsti analize jer voda apsorbira IR zračenje.

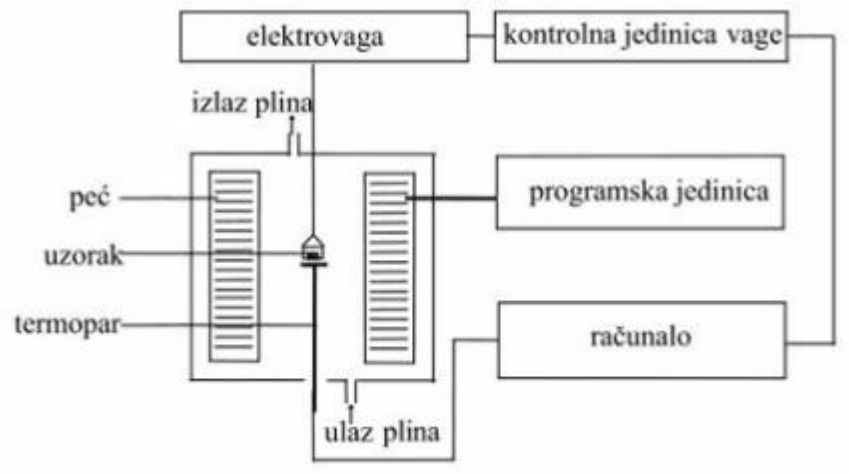


Slika 11. Shematski prikaz principa rada FTIR spektrofotometra.

2.8.TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza je jedna od najčešće korištenih metoda za procjenu toplinske stabilnosti polimera, ali i za ostale uzorke. Princip rada se zasniva na kontinuiranom mjerenju promjene mase uzorka koja je u funkciji ovisnosti o vremenu ili temperaturi. (Slika 12.)

Promatramo li ovisnost mase o vremenu, tada govorimo o IZOTERMNOJ TGA, dok se promjena mase uzorka u funkciji temperature (koja je korištena tijekom izrade ovog završnoga rada) prati NEIZOTERMNOM (DINAMIČKOM) TGA. U neizotermnoj TGA temperatura je uzorka koji se nalazi u kontroliranoj atmosferi (N2, O2, He, Ar, zrak) programirana. Krivulja koju dobijemo pomoću neizotermne TGA, takozvana termogravimetrijska (TG) krivulja, pokazuje nam niz manje ili više oštrih gubitaka mase (primjerice gubitkom vode itd). Deriviranjem takve krivulje dobije se DTG krivulja koja predstavlja ovisnost brzine promjene mase o temperaturi i pokazuje seriju pikova koji su zapravo sami prikaz pojedinih stupnjeva razgradnje ispitivanog uzorka. [4]



Slika 12. Shema i princip rada TGA uređaja

Najvažnije značajke TG i DTG krivulja su (Slika 13.):

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

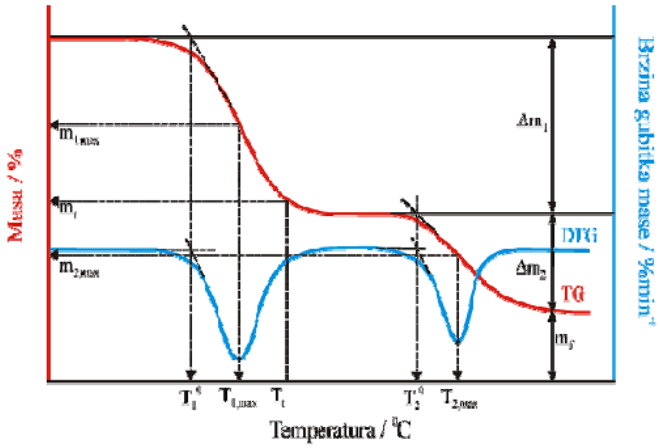
Tmax – temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura minimuma DTG krivulje / °C

αm - konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje

mf - konačna masa uzorka

Rmax – brzina gubitka mase uzorka / %

Δm – gubitak mase uzorka / g



Slika 13. Određivanje značajki TGA krivulja

3.EKSPERIMENTALNI DIO

3.1.SINTEZA SREBROVIH SOLI I SAPUNA

Za sintezu srebrovih soli i sapuna korišten je srebrov acetat kao glavni prekursor te hidroksikarboksilne kiseline (limunska i salicilna) i masne kiseline (oleinska i stearinska). Dobiveni su slijedeći spojevi: srebrov citrat, srebrov salicilat, srebrov stearat i srebrov oleat.

3.1.1. SINTEZA SREBROVOG CITRATA

Miješanjem vodene otopine srebrova nitrata (4 mmola), vodene otopine natrijeve lužine (4 mmola) te vodene otopine limunske kiseline (4 mmola) dobiven je srebrov citrat. Smjesa otopina miješana je na magnetskoj miješalici oko pola sata te je uočeno postepeno pojavljivanje bijelog kristalnog produkta. Talog je filtriran, ispran s destiliranom vodom te je zaštićen od utjecaja svijetlosti. Iskorištenje: 19,50%

3.1.2. SINTEZA SREBROVOG SALICILATA

Prije samog eksperimenta pripremljen je natrijev salicilat. Ta se sol može dobiti iz natrijeva fenolata i ugljikova dioksida pri visokoj temperaturi i tlaku. Koristi se kao analgetik i antipiretik. U nekim slučajevima kao zamjena za aspirin kod ljudi koji su osjetljivi na njega. Natrijev salicilat je dobiven iz natrijeve lužine i salicilne kiseline. Otopljeno je 3 g lužine u što manjoj količini vode te je dodano 10 g salicilne kiseline također otopljene u malo vode. Da bi se poboljšalo otapanje, dodana je i vrlo mala količina etanola. Nastala otopina miješana je uz zagrijavanje na temperaturi od 90 °C sve dok otopina nije poprimila blijedo žutu boju. Nastavljeno je zagrijavanje pri nešto nižoj temperaturi (oko 70 °C) dok se nisu pojavili bijeli kristali. Kada je pripremljen jedan od prekursora reakcije tada se otopi u 20 mL destilirane vode, u tu se otopinu doda vodena otopinu srebrova nitrata (4 mmola srebrova nitrata u 20 mL vode). Smjesa se miješa na magnetskoj miješalici. Nakon 25 minuta dobiven je bijeli talog koji je profiltriran te ispran smjesom vode i etanola u jednakom omjeru. Dobiveni produkt se dodatno zaštiti od svijetlosti jer se pri svijetlosti raspada. Iskorištenje: 75%

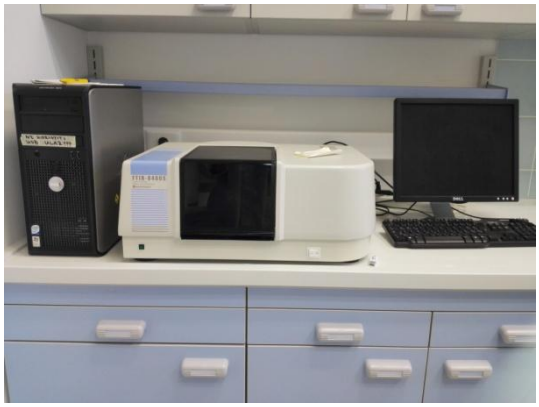
3.1.3. SINTEZA SREBROVOG STEARATA

Kako bi se dobio srebrov stearat pomiješana je vodena otopina srebrova nitrata s otopinom stearinske kiseline u toluenu (3,5 sata). Postepeno je iskristalizirao bijeli talog koji je odfiltriran te ispran etanolom, toluenom i hladnom vodom. Dobiveni se produkt također zaštiti od svijetlosti. Iskorištenje: 63%

3.1.4. SINTEZA SREBROVOG OLEATA

Oleati su esteri ili soli oleinske kiseline. Srebrov oleat je u ovom eksperimentu priređen tako da je otopljeno oko 2 g srebrova nitrata u 50 mL deoksigenirane vode. Tomu je dodano 10 mmola natrijevog oleata te je stavljeno na miješalicu na kojoj se snažno miješalo 2 sata. Odvojen je precipitat (bijele boje) od matičnice te je ispran s deioniziranom vodom kako bi se oslobodili natrijevi i nitratni ioni. Tim je postupkom dobiven Ag+1-oleat. Primijećeno je da produkt nakon nekog vremena počne tamniti (vjerojatno se počelo izlučivati elementarno srebro na samoj površini). Iskorištenje: 38%

IR spektri priređenih spojeva snimljeni su pomoću Shimadzu FTIR 8400S spektrometra (slika 14.) u valnom području od 400 do 4000 cm^{-1}, pomoću DRS 8000 nastavka. Za prikupljanje i obradu podataka korišten je računalni program IR Solution 1.30.



Slika 14. Shimadzu FTIR 8400S spektrometar

Termička ispitivanja priređenih spojeva provedena su na simultanom TGA-DSC uređaju, TGA/DSC 1 model, Mettler Toledo (Slika 15.). Uzorci su ispitivani u inertnoj atmosferi dušika. Mjerenja su provedena u temperaturnom području od 30 do 500 °C s korakom snimanja od 10 °C/min te brzinom protoka plina od 200 cm^3 u minuti.

Uzorak je stavljen u aluminijsku posudicu koja je prethodno izvagana prazna (referent) i s uzorkom (potrebno je paziti na maksimalnu temperaturu koja ne smije biti viša od 500°C s obzirom da je temperatura taljenja aluminija oko 660°C pa da ne dođe do taljenja aluminijske posudice u kojoj nam se nalazi uzorak) te se mjeri promjena između uzorka i referenta.

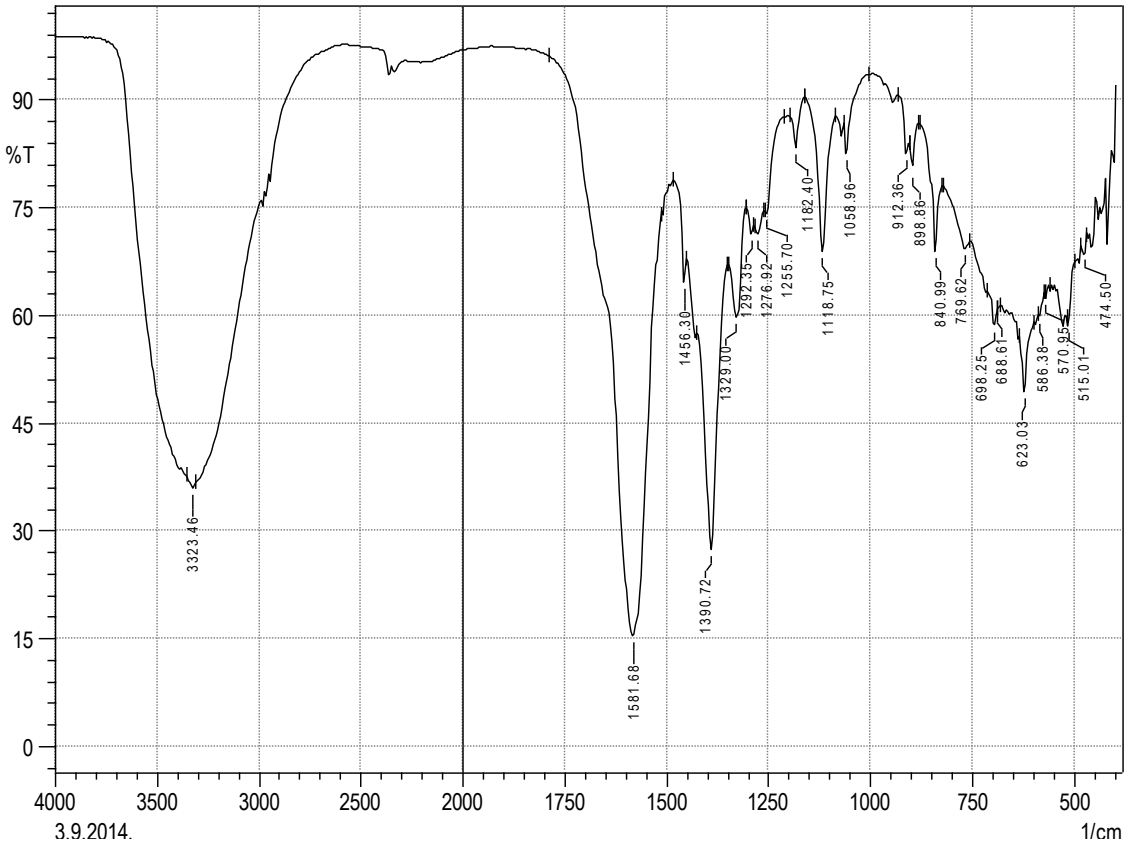


Slika 15. Mettler-Toledo TGA-DSC model 1

4.REZULTATI I RASPRAVA

4.1. FTIR - SPEKTROSKOPIJA

SREBROV CITRAT



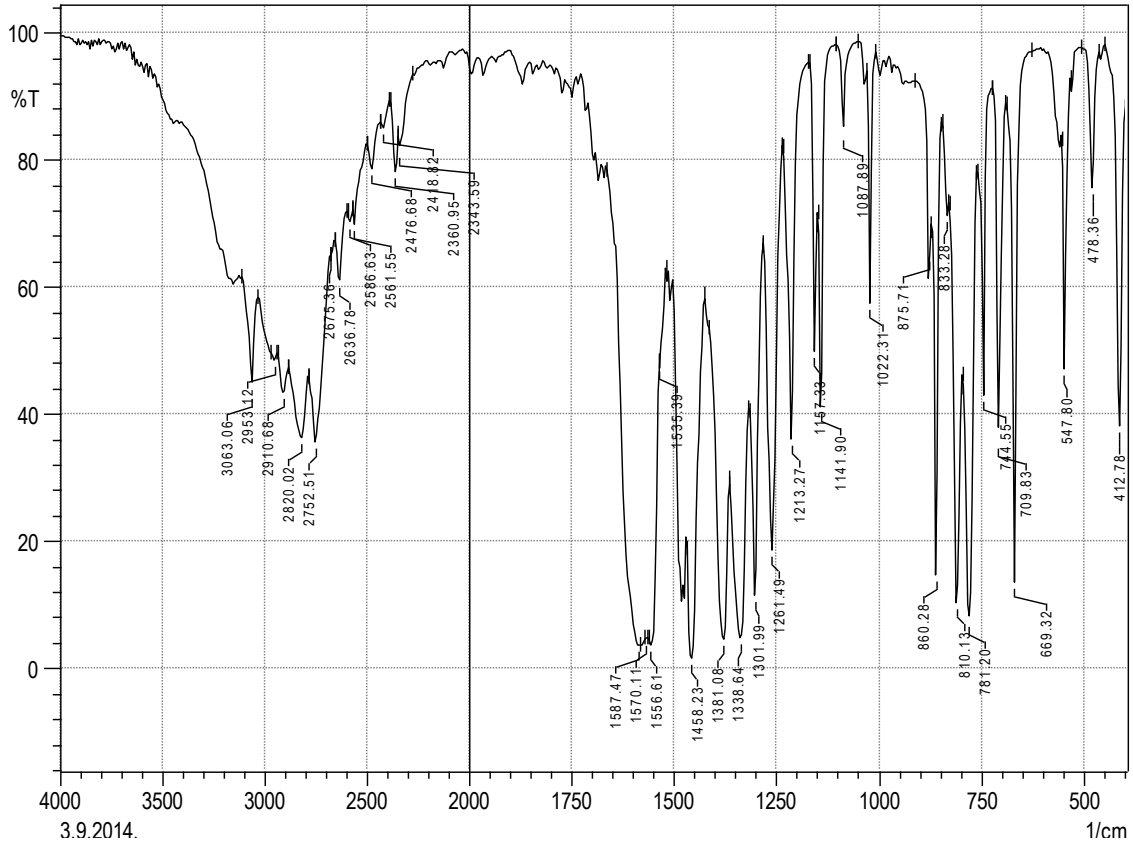
Slika 16. FTIR spektar srebrovog citrata

Tablica 1. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova citrata

Maksimumi (cm^{-1})	Funkcionalne skupine
474.50	Ag-O istezanje
623.03	C-H istezanje
1118.75	C-O istezanje
1390.72	C-O istezanje
1581.68	C=O istezanje
3323.46	O-H istezanje

U infracrvenom spektru priređenog spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji su u skladu s pretpostavljenom strukturom. Prvenstveno, prisutnost C=O istezanja pri 1581 cm^{-1} te C-O istezanja pri 1390 cm^{-1}. Razlika u valnim brojevima između antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine koja iznosi 191 cm^{-1} upućuje na bidentatni način vezanja srebrova iona na karboksilnu skupinu. Također se u spektru uočava slaba vibracija pri 474 cm^{-1} koja je pripisana Ag-O vibraciji.

SREBROV SALICILAT



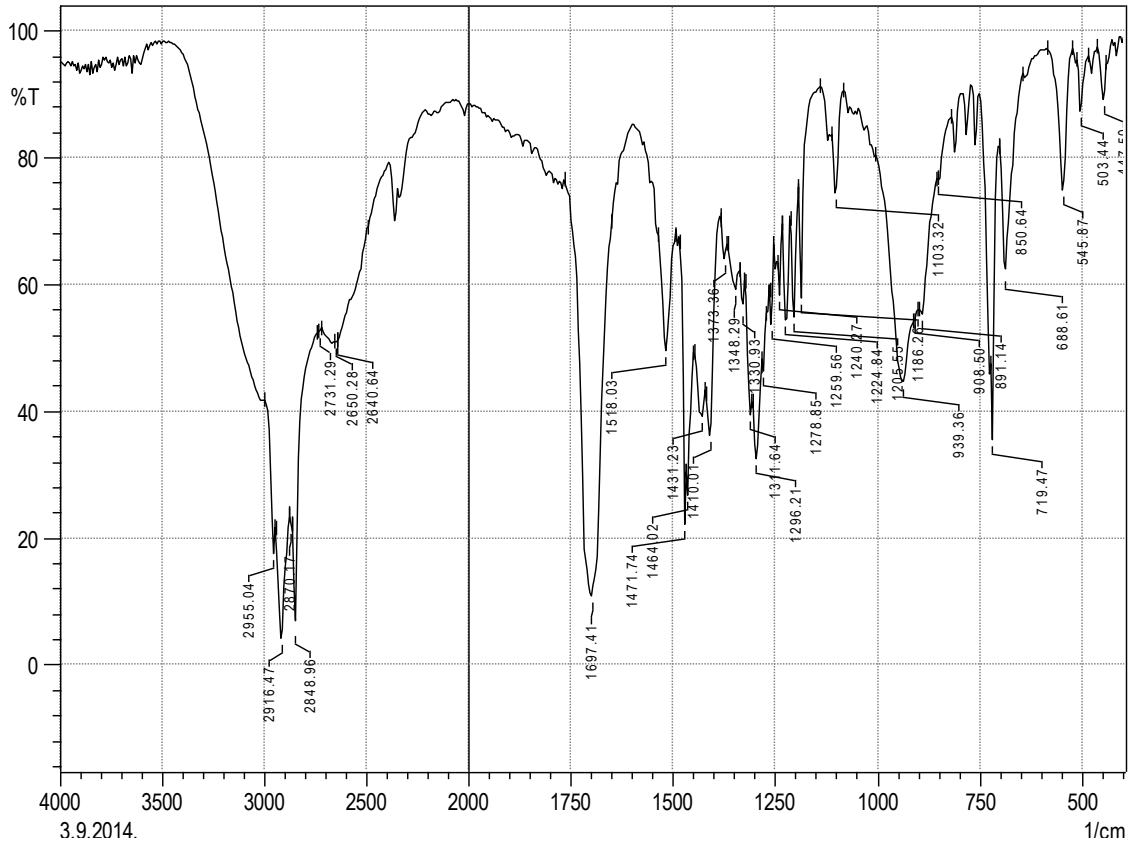
Slika 17. FTIR spektar srebrovog salicilata

Tablica 2. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova citrata

Maksimumi (cm^{-1})	**Funkcionalne skupine**
412.78	Ag-O istezanje
669.32	monosupstituirani benzem
781.20	o- supstituirani benzen
1458.23	C-O istezanje
1570.11	C=O istezanje
2820.02	C-H aromatsko istezanje
3063.06	O-H istezanje

U infracrvenom spektru priređenog spoja može se uočiti nekoliko jakih i srednje jakih maksimuma koji su u skladu s pretpostavljenom strukturom. Prvenstveno, prisutnost C=O istezanja pri 1570 cm^{-1} te C-O istezanja pri 1458 cm^{-1}. Razlika u valnim brojevima između antisimetričnog i simetričnog istezanja karboksilne skupine koja iznosi 112 cm^{-1} upućuje na bidentatni način vezanja srebrova iona na karboksilnu skupinu. Također se u spektru uočava slaba vibracija pri 412 cm^{-1} koja je pripisana Ag-O vibraciji.

SREBROV STEARAT



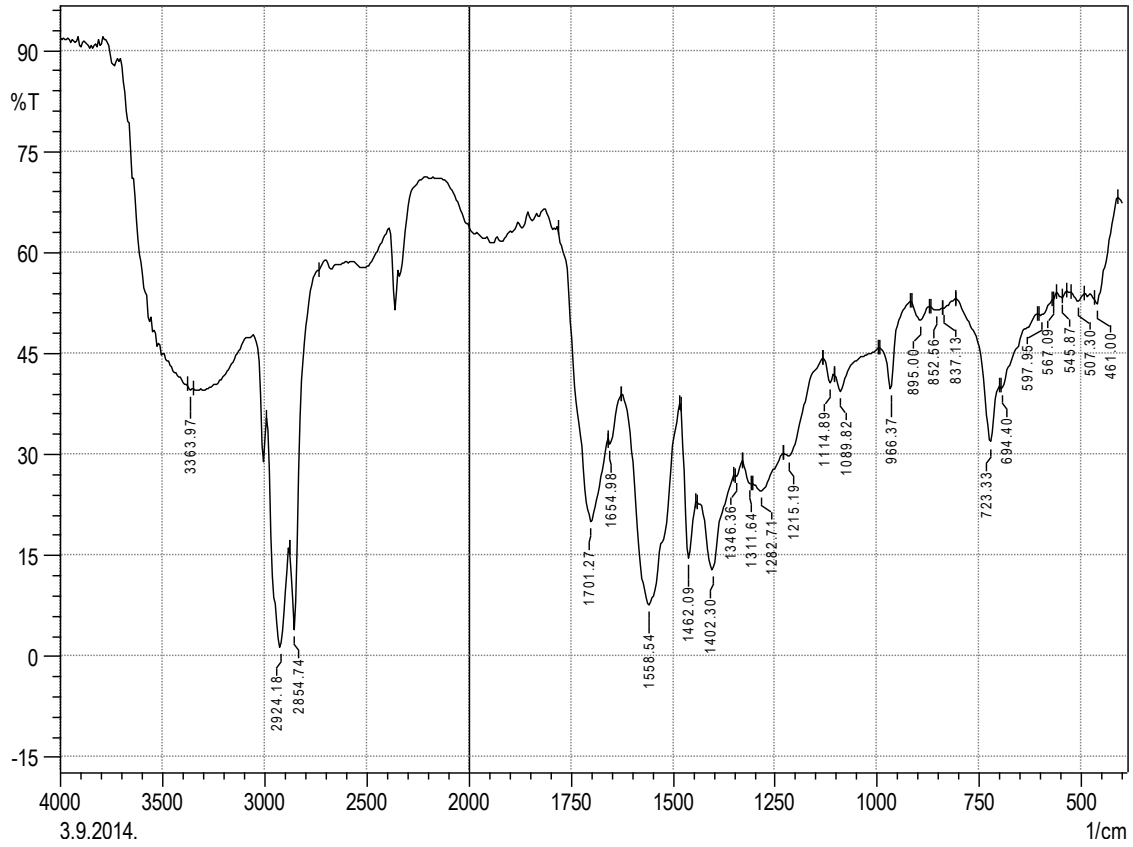
Slika 18. FTIR spektar srebrovog stearata

Tablica 3. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova stearata

Maksimumi (cm^{-1})	**Funkcionalne skupine**
1697.41	C=O istezanje
2650.28	C-H istezanje
2955.04	O-H istezanje

Infracrvenim spektrom se može uočiti da najvjerojatnije nije dobiven očekivani produkt jer je spektar vrlo sličan onome stearinske kiseline.

SREBROV OLEAT



Slika 19. FTIR spektar srebrovog oleata

Tablica 4. Prikaz apsorpcijskih maksimuma u IR spektru srebrova oleata

Maksimumi (cm^{-1})	**Fukncionalne skupine**
1558.54	C=O istezanje
1701.27	C=O istezanje
2854.74	C-H istezanje
2924.18	C-H istezanje

Infracrvenim spektrom se nije moglo točno odrediti vezalo li se ovdje srebro ili nije. Način vezanja u ovakvim kiselinama (masnim kiselinama, dugački lanci) nije klasičan (mono ili bidentantan), niti ga je lako odrediti i predvidjeti iz IR spektra. Srebro se moglo vezati na različite načine. Jedna od pretpostavki je da se vezalo u prostore između samih lanaca oleinske kiseline.

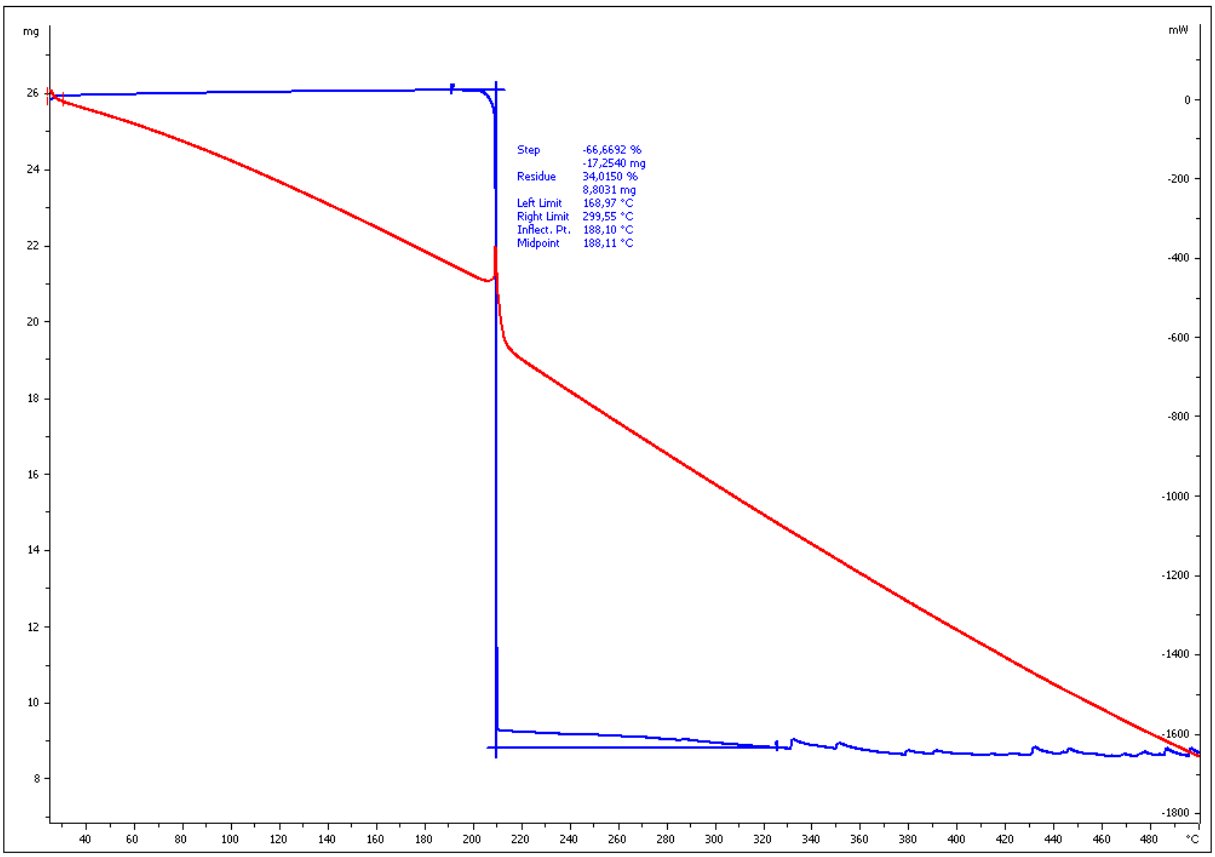
4.2. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Bitno je uočiti kako postoje dvije krivulje:

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

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

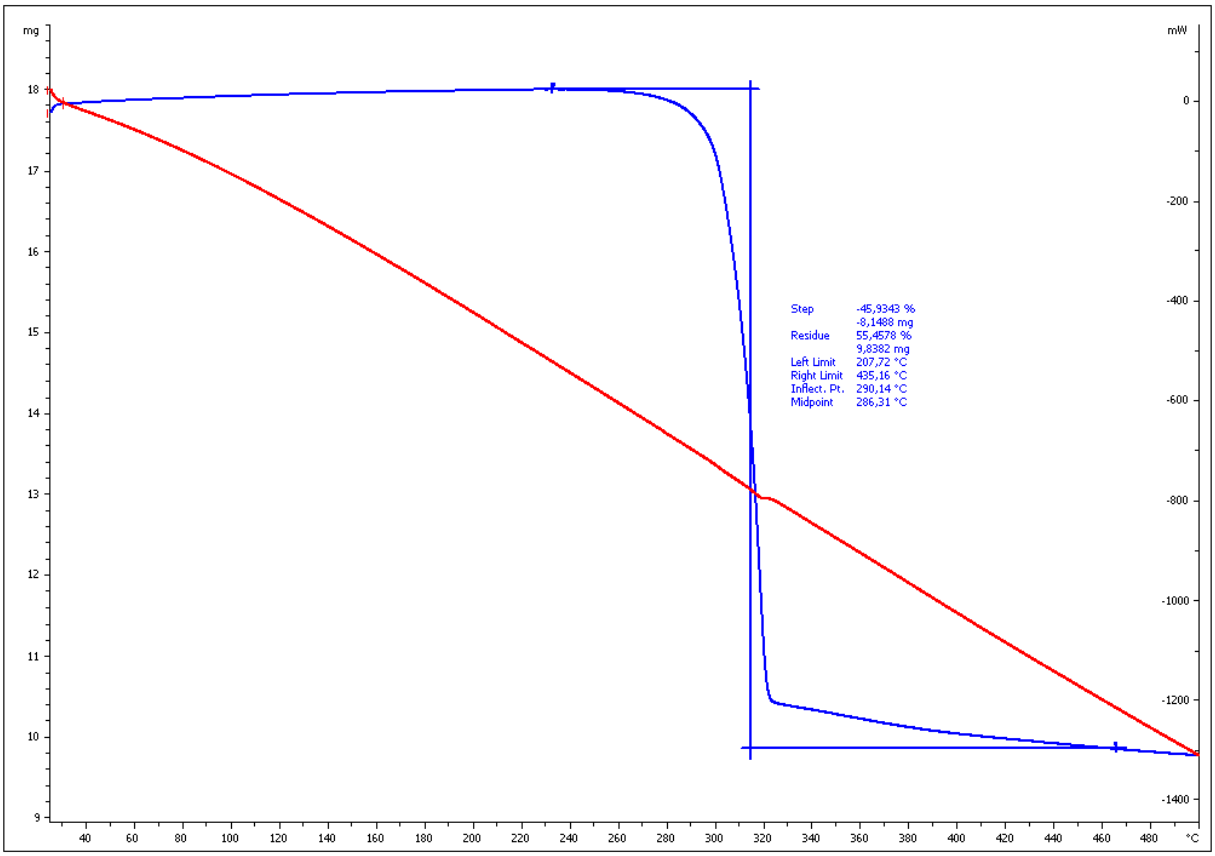
SREBROV CITRAT



Slika 20. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) strebrovog citrata

Na TG krivulji spoja uočava se termički raspad spoja koji započinje pri 168 °C, a završava pri 299 °C te se odvija u jednom koraku. Ukupni gubitak mase u ovom koraku je 66,6 % što se pripisuje raspadu organskoga dijela, što znači da je ostalo 33,3% anorganskog dijela, odnosno srebra. Na DSC krivulji se ne uočavaju značajne promjene.

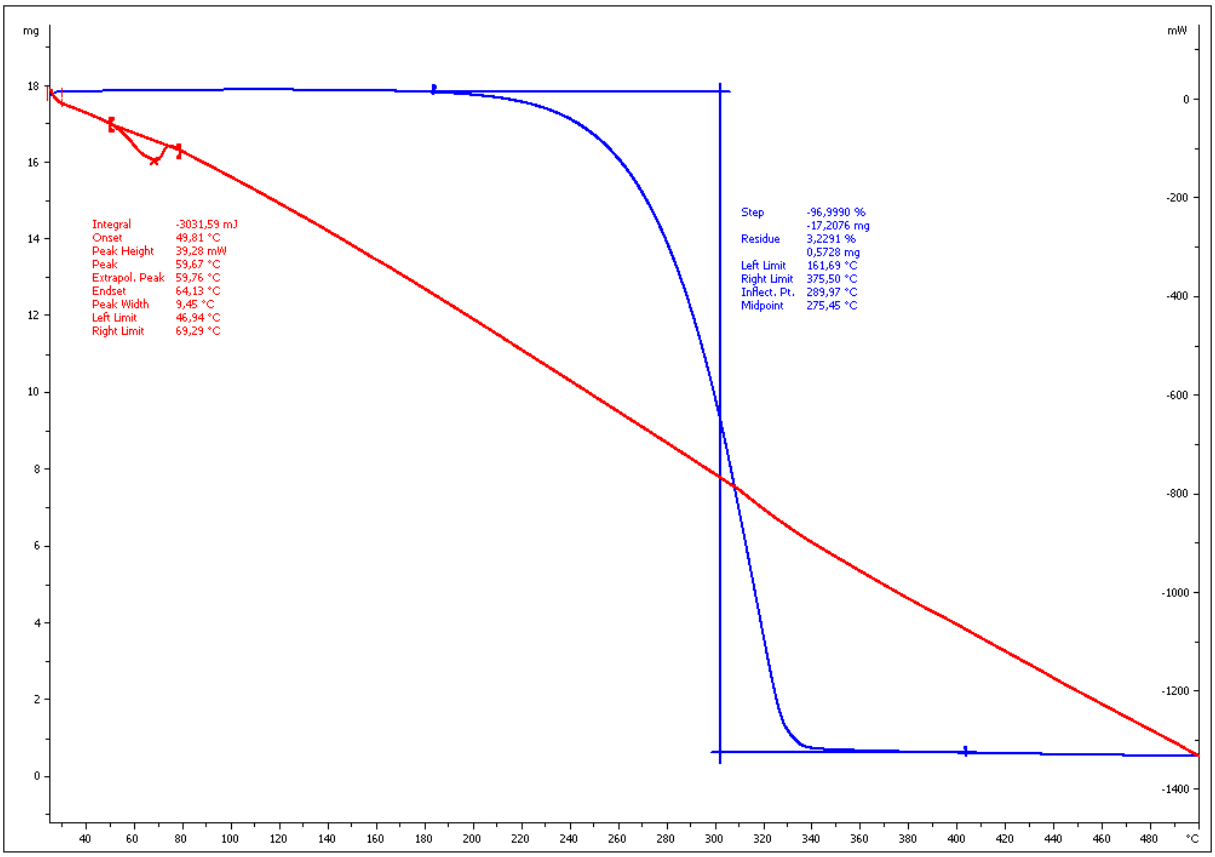
SREBROV SALICILAT



Slika 21. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) srebrovog salicilata

Na TG krivulji spoja uočava se termički raspad spoja koji započinje pri 207 °C, a završava pri 435 °C te se odvija u jednom koraku. Iz krivulje se može očitati da je eksperimentalni udio srebra 55,45%. Teoretski izračun pokazuje da je udio srebra 43%. Omjer jest približno 1:1. Mala odstupanja u poklapanju omjera su moguća zbog toga što preostala masa ne mora nužno biti srebrova, može biti primjerice srebrovog oksida. Moguće je također da spaljivanje uzorka nije izvršeno do kraja ili jednostavno da je uzorak nečist.

SREBROV STEARAT

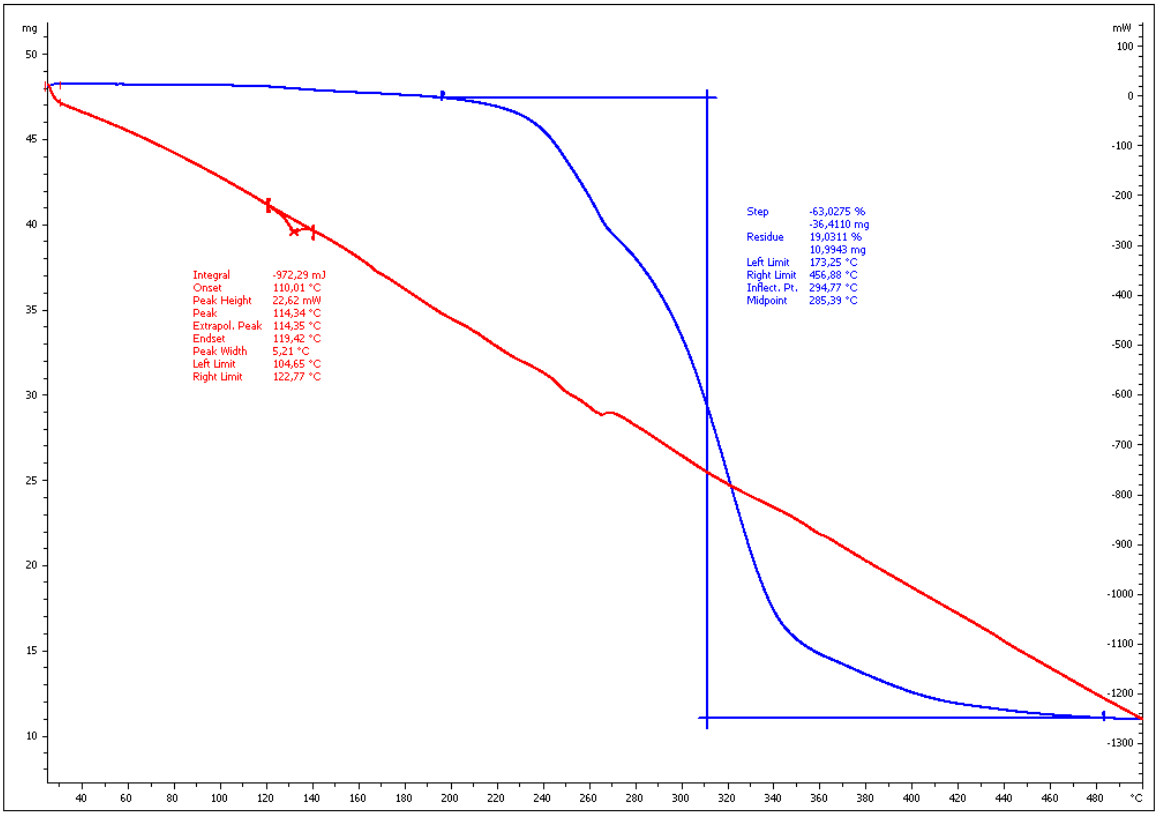


Slika 22. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) strebrovog stearata

Krivulja pokazuje da ovaj spoj ima gotovo potpun gubitak mase što pokazuje da je cijeli uzorak organski, odnosno da se srebro nije vezalo te je prilikom preparacije nastala stearinska kiselina.

DSC graf pokazuje talište spoja od 59°C, što je nešto niže od tališta stearinske kiseline (69°C). Može se pretpostaviti da je nastala stearinska kiselina (vjerojatno onečišćena).

SREBROV OLEAT



Slika 23. TG krivulja (plavo) i DSC krivulja (crveno) strebrovog oleata

Udio srebra u ovom spoju je 36,4% (iz krivulje), izračunat udio je 27%. Mala neslaganja u omjerima mogu biti uzrokovana nečistoćama, nastankom srebrovoga oksida ili nepotpunim spaljivanjem uzorka.

Na DSC krivulji može se uočiti jedan maksimum od 114 °C, koji označava talište spoja.

5. ZAKLJUČAK

Cilj završnoga rada bio je sinteza srebrovih soli s hidroksikarboksilnim i masnim kiselinama. Donekle je ostvaren. Za tri od četiri spoja korišten je isti glavni prekursor, srebrov nitrat. Razlika u glavnom prekursoru vidi se u dobivanju srebrovog salicilata koji je dobiven iz natrijevog salicilata. Ono što je zajedničko svim ovim spojevima jest da su fotolitički osjetljivi (razgrađuju se pri utjecaju svjetla). Napravljene analize pokazale su još neke važne značajke. Budući da su spojevi sintetizirani s dvjema vrstama kiselina (hidroksikarboksilne: salicilna i limunska te masne: oleinska i stearinska) vidi se i razlika u vezanju srebra na kiseline. Dva od četiri spoja (srebrovi citrat i salicilat) imaju klasičan tip vezanja srebra (bidentantan), koji je izračunat iz položaja vrpci IR spektara. Pri analizi srebrovog stearata iz IR spektra se može uočiti velika sličnost sa spektrom stearinske kiseline dok TGA analiza pokazuje veliki gubitak mase pa se može pretpostaviti da se srebro nije niti vezalo, te da je kristalizirala stearinska kiselina, a ne njezina sol. Točan način vezanja srebra na oleinsku kiselinu nije poznat. Puno je složeniji nego u slučaju hidroksikarboksilnih kiselina jer su masne kiseline građene u obliku dugačkih lanaca. Jedna od mogućih pretpostavki jest da se srebro ugrađuje među te dugačke lance tvoreći monoslojeve.

6. LITERATURA

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

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

[3] Berg, J.M,Tymoczko J.L.,Stryer L.(2013.) Biokemija,6.izdanje (englesko),1.izdanje (hrvatsko),Zagreb: Školska knjiga

[4] URL = https://bib.irb.hr/datoteka/470659.DIPLOMSKI_RAD__ANA_PAIC.pdf (10. 09. 2014.)