UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
ODSEK ZA HEMIJU

Snežana B. Tošić, magistar fizičko-hemijskih nauka

PROUČAVANJE SISTEMA: MONO I DISULFONOVANI PRODUKTI HIDROHINONA-JONI METALA

Doktorska disertacija

Niš, 2009.

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
NIŠ

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj, RBR:	
Identifikacioni broj, IBR:	
Tip dokumentacije, TD:	monografska
Tip zapisa, TZ:	tekstualni/grafički
Vrsta rada, VR:	doktorska disertacija
Autor, AU:	Mr Snežana B. Tošić
Mentor, MN:	Dr Mirjana Obradović
Naslov rada, NR:	**Proučavanje sistema: mono i disulfonovani produkti hidrohinona-joni metala**
Jezik publikacije, JP:	srpski
Jezik izvoda, JI:	srpski i engleski
Zemlja publikovanja, ZP:	Srbija
Uže geografsko područje, UGP:	Srbija
Godina, GO:	2009.
Izdavač, IZ:	autorski reprint
Mesto i adresa, MA:	Niš, Višegradska 33
Fizički opis rada, FO: (poglavlja/strana/ citata/tabela/slika/grafika/priloga)	8 poglavlja, 156 strana, 125 citata, 36 tabela, 75 slika, 1 prilog
Naučna oblast, NO:	hemija
Naučna disciplina, ND:	fizička hemija
Predmetna odrednica/Ključne reči, PO:	mono i disulfonovani hidrohinon; Fe(III); Cu(II); H_2O_2; kompleks; oksidacija; metode određivanja; primena
UDK	54.060 : 547.565.2
Čuva se, ČU:	biblioteka
Važna napomena, VN:	

Izvod, IZ:	Spektrofotometrijski su proučavane ravnoteže u kompleksirajućoj sredini Fe(III)-sulfonovani proizvodi hidrohinona (moni i di); određeni optimalni uslovi građenja kompleksa, sastav, konstanta stabilnosti, termodinamički parametri reakcije, razvijene nove metode određivanja Fe(III) u rastvoru, ispitana reproduktivnost i selektivnost sa primenom na realne uzorke. Takođe spektrofotometrijski je praćena kinetika reakcije oksidacije pomenutih proizvoda hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini u prisustvu Fe(III) i Cu(II) kao katalizatora. Određeni su optimalni uslovi, redovi reakcija, postavljene kinetičke jednačine ispitivanih procesa, date kalibracione prave za određivanje ispitivanih jona, ispitana reproduktivnost i selektivnost predloženih metoda. Metode primenjene na realnim uzorcima voća i povrća.
Datum prihvatanja teme, DP:	14.03.2005.
Datum odbrane, DO:	
Članovi komisije, KO: Predsednik:	
Član:	
Član, mentor:	

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
NIŠ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO:	
Identification number, INO:	
Document type, DT:	monograph
Type of record, TR:	textual/graphic
Contents code, CC:	Ph.D.dissertation
Author, AU:	Snezana B. Tosic, MSc
Mentor, MN:	Mirjana V. Obradović, PhD
Title, TI:	**Study of system: mono and disulphonated products of hydroquinone-metal ions**
Language of text, LT:	serbian
Language of abstract, LA:	serbian and english
Country of publication, CP:	Serbia
Locality of publication, LP:	Serbia
Publication year, PY:	2009.
Publisher, PB:	author′s reprint
Publication place, PP:	Niš, Višegradska 33
Physical description, PD: (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	8 chapters, 156 pages, 125 references, 36 tables, 75 pictures, 1 appendix
Scientific field, SF:	chemistry
Scientific discipline, SD:	physical chemistry
Subject/Key words, S/KW:	Mono and disulphonated product of hydroquinone; Fe(III); Cu(II); H_2O_2; complex; oxidation; method of determination; application
UC	54.060 : 547.565.2
Holding data, HD:	library
Note, N:	

Abstract, AB:		The equilibrium of the systems Fe(III)-sulphonated products of hydroquinone (mono and di) were investigated spectrophotometrically; working conditions were optimized; composition, relative stability constants, thermodynamics parameters of the reactions were determined. The new methods for determination of Fe(III) were developed and applied in the samples of some fruits and vegetables. The reactions of oxidation of sulphonated products of hydroquinone by hydrogen peroxide in acid medium were followed spectrophotometrically in presence of Fe(III) and Cu(II) as catalysts. Working conditions were optimized; orders of the reactions were determined; kinetics equations were defined and the relative rate constants and thermodynamics parameters were calculated. The new kinetic methods for determination of Fe(III) and Cu(II) were developed and applied in mentioned samples.
Accepted by the Scientific Board on, ASB:		14.03.2005
Defended on, DE:		
Defended Board, DB:	President:	
	Member:	
	Member, Mentor:	

Budi uvek nezadovoljan s onim što jesi
ako želiš postati ono što nisi;
jer tamo gde si postao zadovoljan,
tamo ćeš i ostati.
(F. Quarles)

Roditeljima u ime prošlosti, Anji u ime budućnosti

Rad je rađen u laboratorijama Katedre za analitičku hemiju, Odseka za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu. Radom je rukovodila dr Mirjana Obradović, red. profesor PMF-a u Nišu kojoj se ovim putem zahvaljujem na pomoći i sugestijama u toku izrade i pisanja rada.

Deo eksperimentalnog rada je urađen na Prirodno-matematičkom fakultetu u Kragujevcu. Zahvaljujem se dr Predragu Đurđeviću, red. profesoru PMF-a u Kragujevcu i njegovim saradnicima.

Veliku zahvalnost dugujem dr Snežani Mitić red. profesoru PMF-a u Nišu na savetima u delu kinetičkih metoda analize.

Takođe se zahvaljujem dr Draganu Veselinoviću, red. profesoru u penziji Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu i dr Zori Grahovac, red. profesoru PMF-a u Nišu na saradnji u toku svih godina moga usavršavanja.

I na kraju, ništa manje važna, podrška i pomoć moje drage koleginice i prijatelja dr Aleksandre Pavlović, docenta na PMF-u u Nišu.

Zahvaljujem se svim kolegama, prijateljima i posebno porodici na godinama strpljenja i podrške.

SADRŽAJ

UVOD

1. TEORIJSKI DEO

1.1. Fenoli. Hemijska reaktivnost ……...2

1.2. Gvožđe i bakar-osobine……...8

1.3. Teorije obrazovanja i spektri kompleksa……10

1.4. Ravnoteže u kompleksirajućim sredinama.....16

1.4.1. Protonovanje liganda.....20
1.4.2. Sastav i konstanta stabilnosti kompleksa.....23

1.5. Konstanta ravnoteže, termodinamički parametri reakcije, spontanost odigravanja reakcije.....28

1.5.1. Termodinamičke karakteristike prelaznog stanja.....30

1.6. Hemijska kinetika.....33

1.7. Kinetičke metode.....35

1.7.1. Katalitičke reakcije.....37
1.7.2. Primena kinetičkih metoda analize za određivanje katalizatora.....40

1.8. Sulfonovani fenoli kao reagensi u analitičkoj hemiji.....44

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1.*Program eksperimentalnog rada*…….52

2.2. Aparati……53

2.3. Reagensi……..53

2.4.Rastvori……54

2.5.Postupak rada……..55

2.6. Priprema uzoraka za analizu……..56

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Monosulfonovani produkt hidrohinona (KSHy)-karakterizacija……58

3.2. Disulfonovani produkt hidrohinona (K_2S_2Hy)-karakterizacija……..64

3.3. Ispitivanje ravnoteža u kompleksirajućoj sredini Fe(III)- KSHy……69

3.4. Ispitivanje ravnoteža u kompleksirajućoj sredini Fe(III)- K_2S_2Hy…….77

3.5. Katalitička oksidacija monosulfonovanog hidrohinona-
-kinetičko određivanje Fe(III)……84

3.6. Katalitička oksidacija disulfonovanog hidrohinona-
-kinetičko određivanje Fe(III)……94

3.7. Katalitička oksidacija monosulfonovanog hidrohinona-
-kinetičko određivanje Cu(II) ……..104

3.8. *Katalitička oksidacija disulfonovanog hidrohinona-*
-kinetičko određivanje Cu(II)……...115

4. IZVOD……...126

5. SUMMARY.....132

6. PRILOG.....139

7. LITERATURA.....144

8. BIOGRAFIJA S BIBLIOGRAFIJOM.....151

UVOD

Hemijska reaktivnost fenola, koja se ogleda u reakcijama aromatičnog jezgra, hidroksidnih grupa kao i reaktivnosti vezanih supstituenata kod različitih derivata fenola, iskorišćena je za razvoj mnogih analitičkih metoda za određivanje tragova elemenata u rastvoru.

Jedna od najpogodnijih eksperimentalnih tehnika za praćenje mogućih ravnoteža u sistemima fenoli-joni metala-sredina (rastvarač, pH, jonska sila) je UV/VIS spektrofotometrija. Apsorpcija u ovim oblastima jako je osetljiva na svako pomeranje ravnoteže u pomenutim sistemima.

Značajno mesto u okviru poznatih analitičkih metoda zauzimaju kinetičke metode analize, zasnovane na zavisnosti brzine hemijske reakcije od koncentracije reagujućih supstanci u kojima se analizirana supstanca određuje na osnovu njenog katalitičkog, inhibitornog ili aktivacionog delovanja u postavljenoj indikatorskoj reakciji. Metode se odlikuju dobrom osetljivošću, selektivnošću a najpre jednostavnošću eksperimenta i eksperimentalne aparature.

Takođe, veliki broj reakcija u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi se zasniva na obrazovanju raznih kompleksnih jedinjenja (rastvornih ili nerastvornih, obojenih) što je osnova mnogih opštih analitičkih metoda (maskiranje jona, volumetrijske titracije, ekstrakcione metode odvajanja, hromatografske metode odvajanja itd.). Spektrofotometrijske metode na bazi kompleksiranja manje su osetljive od kinetičkih ali često selektivnije.

Razvoj novih, osetljivijih i selektivnijih metoda analize od velike je važnosti zbog stalne potrebe praćenja sadržaja pojedinih elemenata u živoj i neživoj prirodi a sa aspekta praćenja stanja životne sredine i kvaliteta industrijskih proizvoda.

Cilj ovog rada je bio:

- proučavanje ravnoteža u kompleksirajućim sredinama mono i disulfonovani hidrohinon-Fe^{3+}-kisela sredina a u cilju razrade spektrofotometrijskih metoda određivanja ovog jona u rastvoru s primenom na realne uzorke;
- proučavanje katalitičkog efekta Fe^{3+} i Cu^{2+} jona na reakciju oksidacije mono i disulfonovanog produkata hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini a takođe u cilju razrade kinetičkih metoda analize ovih jona u rastvoru s primenom na realne uzorke.

Rad je podeljen na: Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Izvod, Prilog, Literatura.

U Teorijskom delu obrađena je reaktivnost fenola, osobine gvožđa i bakra, teorije obrazovanja kompleksa, ravnoteže u kompleksirajućim sredinama, termodinamički parametri reakcije, kinetičke metode analize i literaturni pregled poznatih analitičkih metoda u kojima se kao organski reagensi javljaju sulfonovani fenoli.

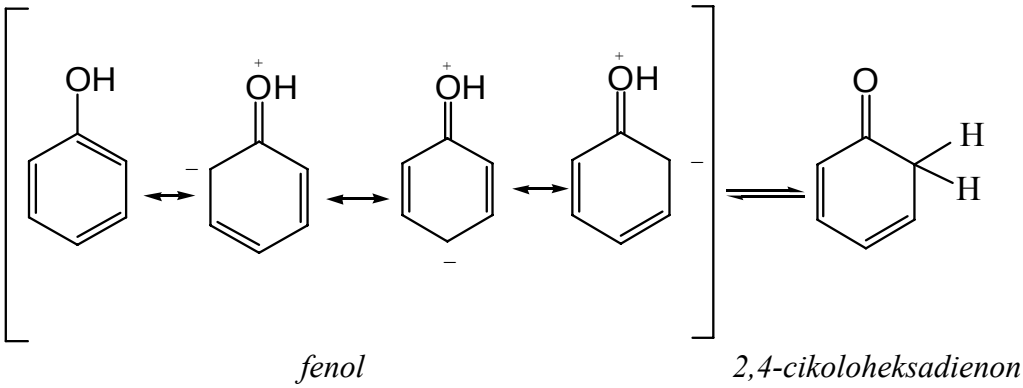
U Eksperimentalnom delu je dat program eksperimentalnog rada, primenjene tehnike i postupak rada.

U delu Rezultati i diskusija izloženi su rezultati do kojih se došlo u postupku proučavanja pomenutih sistema. Predložene su nove analitičke metode određivanja Fe(III) i Cu(II) jona u rastvoru s primenom u realnim uzorcima voća i povrća.

Teorijski deo

1.1.FENOLI
HEMIJSKA REAKTIVNOST

Areni supstituisani hidroksi-grupama zovu se fenoli (po IUPAC-u benzenoli). Benzenov π sistem se preklapa sa popunjenom p-orbitalom kiseonikovog atoma što dovodi do delokalizacije elektrona. Iz tog razloga fenoli imaju neobičnu, enolnu strukturu. Enoli su obično nestabilni-lako tautomerizuju u odgovarajuće ketone. Međutim, fenoli se nalaze u enolnom obliku zbog očuvanja aromatičnog karaktera benzenovog prstena (slika 1.).



Slika 1. Tautomerizacija fenola

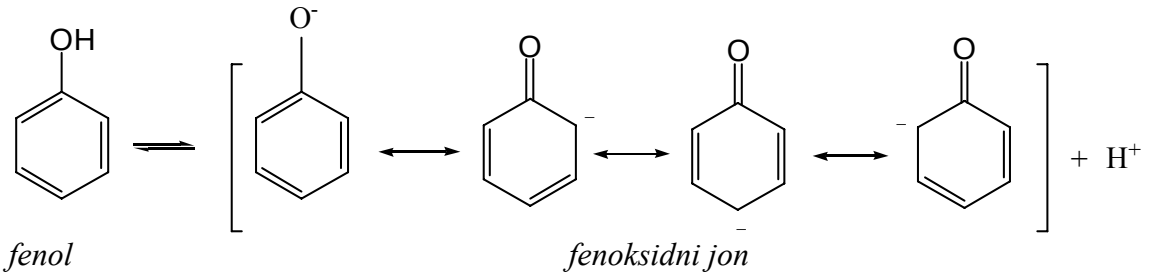
Fenoli i njihovi etri su vrlo rasprostranjeni u prirodi. Neki derivati imaju medicinsku i herbicidnu primenu, dok su drugi važni industrijski materijali.

Supstituisani fenoli nazivaju se fenoli, benzendioli ili benzentrioli. Ova jedinjenja se upotrebljavaju u fotografskoj industriji, industriji boja i štavljenja. Jedinjenja koja sadrže funkcionalne grupe karboksilnih ili sulfonskih kiselina zovu se hidroksibenzoeve ili hidroksibenzensulfonske kiseline. Mnogi fenoli imaju uobičajena imena: 1,2-benzendiol (katehol); 1,3-benzendiol (rezorcin); 1,4-benzendiol (hidrohinon); 1,2,3-benzentriol (pirogalol); 1,3,5-benzentriol (floroglucinol); 3-hidroksibenzoeva kiselina (m-hidroksibenzoeva kiselina); 4-hidroksibenzensulfonska kiselina) itd.

Fenil-etri se imenuju kao alkoksi-benzeni. Kao supstituent, C_6H_5O se zove fenoksi.

Kiselost fenola

Vrednosti pKa fenola su između 8 i 10. Iako su manje kiseli od karboksilnih kiselina (pKa=3-5), oni su kiseliji od alkohola (pKa=16-18). Uzrok je rezonancija: negativna šarža konjugovane baze, fenoksidnog anjona, stabilizovana je delokalizacijom u aromatičnom prstenu (slika 2.).



Slika 2. Kiselost fenola

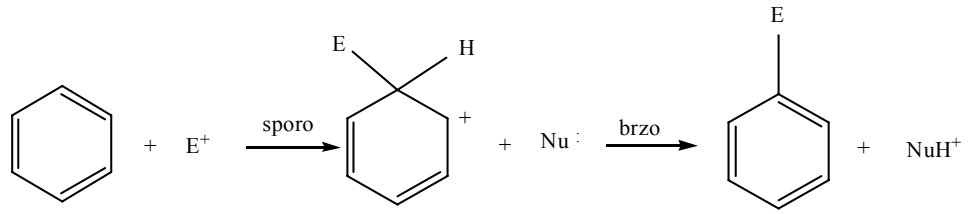
Na kiselost ovog sistema jako mogu uticati supstituenti na prstenu preko induktivnog, rezonantnog i sternog efekta. Npr. pKa 4-nitrobenzenola je 7,15, njegovog 2-izomera 7,22 a 3-izomera 8,39. Višestruko nitrovanje povećava kiselost do vrednosti karboksilnih kiselina ili čak mineralnih pa je pKa 2,4-dinitrobenzenola 4,09 a 2,4,6-trinitrobenzenola 0,25. Elektron-donorski supstituenti imaju suprotan efekat. Npr. 4-metil benzenol ima pKa 10,26. Kiseonik je u fenolima i odgovarajućim etrima takođe i slabo bazan pa njegovo protonovanje omogućava raskidanje etara.

Fenoli su aromatični enoli koji, samim tim, stupaju u reakcije tipične za hidroksidnu grupu i aromatično jezgro.

1. Hidroksidna grupa fenola stupa u reakcije ***protonovanja***, *Williams-onove etarske sinteze i esterifikacije*.

Fenoli se mogu protonovati jakim kiselinama uz nastajanje odgovarajućih feniloksonijum-jona pa je hidroksidna grupa, kao i kod alkohola, amfoterna. Međutim, baznost fenola je još manja nego kod alkohola zbog toga što su slobodni elektronski parovi kiseonika delokalizovani u benzenovom jezgru. pKa- vrednosti feniloksonijum--jona stoga su manje od pKa-vrednosti alkiloksonijum-jona (pKa metiloksonijum jona je -2,2 a feniloksonijum jona -6,7). Protonovani fenoli i njihovi derivati ne jonizuju u fenil-katjone zbog toga što su takvi joni suviše visoke energije. Vrlo je teško raskinuti vezu fenil-kiseonik u fenolima. Etarskom sintezom fenola se dobijaju alkoksibenzeni a esterifikacijom fenil-alkanoati.

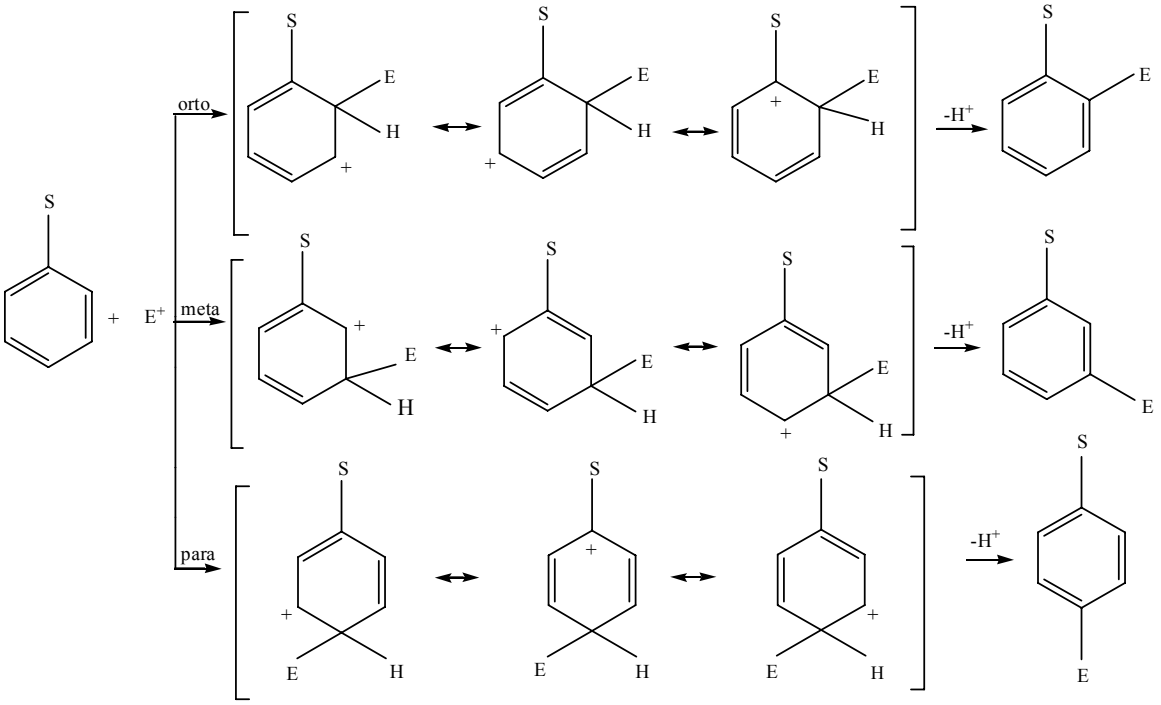
2. Aromatični prsten fenola je takođe centar reaktivnosti. Fenoli podležu *aromatičnim supstitucijama: nitrovanju (NO_2^+ elektrofil), halogenovanju (lako, bez katalizatora, višestruko halogenovanje),* ***sulfonovanju*** *(SO_3 elektrofil), acilovanju* u kojima se kao katalizatori koriste Lewis-ove kiseline. Opšti mehanizam aromatične supstitucije dat je na slici 3.



elektrofilna adicija *eliminacija*

(E^+-elektrofil, Nu-nukleofil)
Slika 3. Opšti mehanizam aromatične supstitucije

Supstituent koji je već na prstenu određuje položaj sledeće supstitucije. Aktivirajući supstituenti su o- i p- dirigujući a dezaktivirajući m-dirigujući. Kod orto i para položaja postoji po jedna struktura u kojoj je pozitivna šarža u susedstvu supstituenta tako da supstituent, bez obzira da li je za proces supstitucije povoljan ili nepovoljan, najjače deluje na orto i para položaje (slika 4.)



(S-supstituent, E^+-elektrofil)
Slika 4. Uticaj supstituenta na dalji tok supstitucije

Hidroksidna grupa, kao i amino i halogenska sa –I (induktivnim) i +R (rezonantnim) efektom je orto-para usmerivač zbog činjenice da rezonantni efekat predominira u odnosu na induktivni usled značajne delokalizacije pozitivne šarže preko supstituenta u intermedijarnom fenonijum-jonu. Energetski najpovoljnija je p-

supstitucija. OH grupa je i jako aktivirajuća pa je npr. brzina nitrovanja fenola 1000 puta veća od brzine nitrovanja benzena. Uglavnom, veliku rezonancionu stabilizaciju pokazuju svi supstituenti koji poseduju slobodan elektronski par na atomu direktno vezanom za aromatično jezgro. Za razliku od OH grupe, NO_2 grupa (-I, -R) je dezaktivirajuća ali se najveća elektronska gustina zadržava na m-položaju pa je grupa m-dirigujuća. Elektrofilni napad na para-položaj često dominira iz sternih razloga. Međutim, obično se dobijaju smeše nastale orto- i para-supstitucijom, a njihov sastav veoma zavisi od reagenasa i reakcionih uslova.

Pod baznim uslovima fenoli stupaju u elektrofilne supstitucije čak i sa veoma slabim elektrofilima, preko intermedijarnih fenoksidnih jona. Industrijski važna primena je reakcija sa formaldehidom, pri čemu dolazi do o- i p- hidroksimetilovanja.

Ako ima više supstituenata najjednostavniji slučaj ja kada svi supstituenti usmeravaju elektrofil prema istom položaju ako prostorni faktori to dozvoljavaju obzirom da je uticaj aditivan. U slučaju da orijentišu suprotno, preovladava uticaj grupe koja jače aktivira.

U tabeli 1. dato je delovanje i orijentacija nekih supstituenata u elektrofilnim aromatičnim supstitucijama.

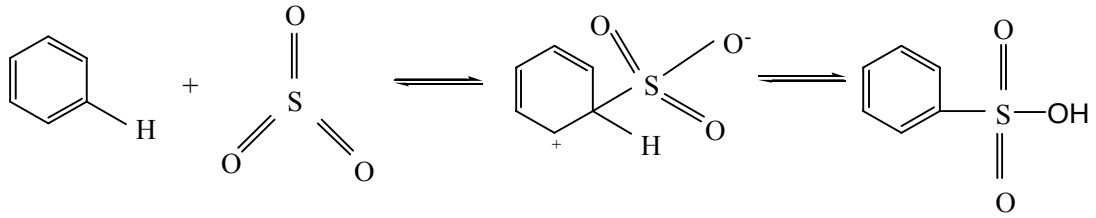
Tabela 1. Delovanje supstituenata na brzinu i orijentaciju elektrofilne aromatične supstitucije

Supstituent	**Delovanje**	**Orijentacija**
$-NR_2$,$-NH_2$, -OH, -O-, -OR	jako aktivira	o,p
-NCOR, -OCOR, -OR	aktivira	o,p
-R, -Ar	slabo aktivira	o,p
-X, $-CH_2X$	slabo dezaktivira	o,p
$-NO_2$, $-SO_3H$, -CN, $-NR_3^+$, $-SR_2^+$, $-CF_3$, -CO-, -COOH, -COR, -COOR	jako dezaktivira	m

Aromatično sulfonovanje

Koncentrovana sumporna kiselina ne reaguje s benzenom na sobnoj temperaturi. Direktno uvođenje sulfo-grupe u aromatični prsten obično se vrši zagrevanjem aromatičnog jedinjenja u višku reagensa za sulfonovanje. Zavisno od aktivnosti aromatičnog jedinjenja prema elektrofilnoj supstituciji, uslovi za sulfonovanje mogu široko varirati (od pušljive do 80% sumporne kiseline). Zbog jakog elektron privlačnog dejstva tri kiseonikova atoma, sumpor iz SO_3 je dovoljno elektrofilan da direktno

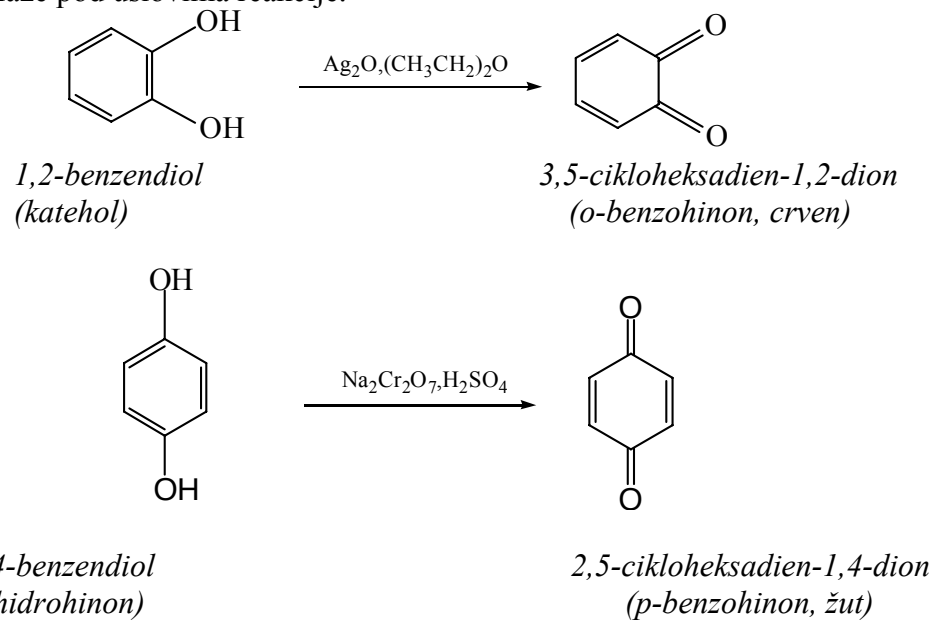
napadne benzen. Eliminacijom protona koja sledi dobija se sulfonovani proizvod, benzensulfonska kiselina (slika 5.).



Slika 5. Mehanizam aromatičnog sulfonovanja

Aromatično sulfonovanje je reverzibilno-zagrevanjem benzensulfonske kiseline razblaženom kiselinom menja se tok sulfonovanja u suprotnom smeru. Reverzibilnost sulfonovanja se može upotrebiti za kontrolu daljih aromatičnih supstitucija na prstenu: blokiran je ugljenikov atom za koji je vezan supstituent i elektrofili napadaju druga mesta na prstenu. Iz tog razloga se sulfonska grupa može uvesti i upotrebiti kao dirigujuća zaštitna grupa i zatim ukloniti desulfonovanjem. Sulfonovanje je važno za sintezu deterdženata i u proizvodnji boja (sulfonska grupa omogućava rastvorljivost organskih molekula u vodi). Korisni su sulfonil-hloridi (koriste se u sintezama), prekursori su sulfonamida od kojih su mnogi hemoterapeutski agensi kao što su sulfa-lekovi.

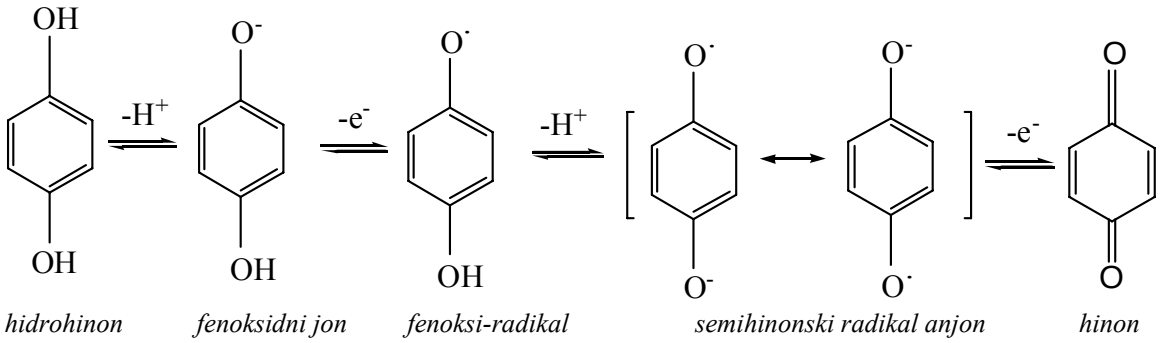
3. Fenoli se mogu ***oksidovati*** u karbonilne derivate. Za razliku od oksidacije alkohola, oksidacija benzenovog prstena se ne zaustavlja sve do faze nove klase cikličnih diketona, cikloheksadiendiona (benzohinona). 1,2- i 1,4- benzendioli (kateholi i hidrohinoni) se oksiduju do odgovarajućih diketona, 3,5-cikloheksadien-1,2-diona i 2,5-cikloheksadien-1,4-diona (o-benzohinona i p-benzohinona) različitim oksidacionim sredstvima (slika 6.). Prinosi mogu varirati ukoliko su nastali dioni reaktivni, kao što je 1,2-dion koji se delimično razlaže pod uslovima reakcije.



Slika 6. Oksidacija fenola

Čak se i jednostavni fenoli mogu oksidovati do diona. Drugi kiseonik se uvodi u C4 (para) položaj pomoću nekoliko oksidacionih sredstava. Specijalno sredstvo kojim se transformacija može izvršiti je kalijum-nitrozodisulfonat $^{\bullet}ON\left(SO_3^- K^+\right)_2$, radikalska reakciona vrsta poznata i kao Fremy-jeva so.

Cikloheksadiendioni i benzendioli u laboratorijskim uslovima i u prirodi služe kao redoks spreg. Redoks proces kojim se 1,4-benzendiol (hidrohinon) transformiše u 2,5-cikloheksadien-1,4-dion, i obratno, može se predstaviti nizom transfera protona i elektrona (slika 7.). Početnim deprotonovanjem nastaje fenoksidni jon, koji se jednoelektronskom oksidacijom transformiše u fenoksi radikal. Disocijacijom preostale OH grupe dobija se semihinonski radikalski anjon, a drugom jednoelektronskom oksidacijom nastaje benzohinon. Sve intermedijarne vrste što učestvuju u ovom nizu reakcija znatno su stabilizovane rezonancijom.



Slika 7. Mehanizam oksidacije hidrohinona

2,5-cikloheksadien-1,4-dioni (p-benzohinoni) podležu reverzibilnim redoks reakcijama pri čemu nastaju odgovarajući dioli; deluju kao reaktivni α,β-nezasićeni ketoni u konjugovanim adicijama (sa hlorovodonikom) i u Diels-Alder-ovim reakcija (cikoloadicione reakcije sa dienima). Do sličnog redoks procesa u prirodi dolazi u mnogim slučajevima. Priroda koristi hinon-dihidrohinonski redoks spreg u reverzibilnim oksidacionim reakcijama. Ovi procesi su bitni deo komplikovanog procesa iskorišćenja kiseonika u biohemijskim degradacijama. Važne grupe proizvoda koje se koriste u ovu svrhu zovu se ubihinoni čije je grupno ime i koenzim Q (CoQ). Ubihinoni su supstituisani 2,5-cikloheksadien-1,4-dionski (p-benzohinonski) derivati sa bočnim nizom od 2-metilbutadienskih jedinica. U prisustvu enzima CoQ se transformiše u svoj redukovani oblik QH_2 koji učestvuje u lančanim redoks reakcijama u prisustvu eletron-transportnih proteina-citohroma. Redukcija Fe^{3+} u Fe^{2+} u citohromu b pomoću QH_2 započinje nizom elektron-transfera gde je uključeno šest različitih proteina. Niz reakcija se završava redukcijom O_2 u vodu, adicijom 4 elektrona i protona.[1,2,3]

1.2. GVOŽĐE I BAKAR -OSOBINE

Gvožđe je tehnički najvažniji metal. Čini 5% Zemljine kore. Pojavljuje se u oksidnim, karbonatnim, silikatnim i sulfidnim rudama. Zastupljenost gvožđa je takođe velika u biosistemima gde ima veoma važnu ulogu: transport kiseonika i transfer elektrona. Elektronska konfiguracija atoma gvožđa u osnovnom stanju je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

U vodenim rastvorima najčešći oksidacioni brojevi su +2 i +3.

Najniži stepen oksidacije (0) se javlja u nekim kompleksnim jedinjenjima kao što je karbonil $Fe(CO)_5$.

Sa oksidacionim stanjem +4 vrlo retko se javlja i to samo u kompleksima.

Sa osidacionim stanjem +6 ferat jon FeO_4^{2-} koji je relativno stabilan u baznoj sredini ali se u kiseloj sredini raspada na Fe^{3+} i O_2 uz nešto ozona. Jako je oksidaciono sredstvo u kiseloj sredini (E^0=+1,9V) i ima tetraedarsku strukturu.

Sa oksidacionim stanjem +2 javlja se u mnogim solima, oksidu, hidroksidu, zatim u nekim kompleksima oktedarske strukture. Retki su tetraedarski kompleksi ($FeF_4^{2-}, FeCl_4^{2-}$). Jako je stabilan $Fe(CN)_6^{4-}$ ($\beta=10^{24}$) pa cijano kompleksi Fe(II) teško prave mešovite komplekse i samo se jedna CN grupa može zameniti drugim ligandom.

Sa oksidacionim stanjem +3 javlja se u halogenidima. Sa jodidima ne gradi soli jer ih Fe(III) oksiduje. Kompleksna jedinjenja Fe^{3+} brojnija su od Fe^{2+}. Većina ima oktaedarsku strukturu sa niskim i visokim spinom (često 5 liganada jedne vrste a šesti druge) ($FeF_6^{3-}, FeCl_6^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}$ odnosno $[FeF_5H_2O]^{2-}, [FeCl_5H_2O]^{2-}$. Poznati su i tetraedarski kompleksi $FeF_4^-, FeCl_4^-, FeBr_4^-$, trigonalni, kvadratno planarni, trigonalno bipiramidalni i pentagonalno bipiramidalni. Fe^{3+} jon je umereno jako oksidaciono sredstvo jednim delom i zbog stabilne elektronske konfiguracije ovog jona (do pola popunjena d orbitala).

U vodenim rastvorima Fe(III) jedinjenja nalazi se Fe^{3+} jon u obliku akva kompleksa $Fe(H_2O)_6^{3+}$ koji je prilično hidrolizovan (hidroliza počinje oko pH=1):

$$Fe^{3+} + H_2O \Leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+ \quad K_{hid.}=7{,}4\cdot 10^{-3}$$

Hidroliza Fe(III)-jona zavisi od vrste jonske sredine, temperature kao i prisustva drugih supstanci. Rezultati istraživanja pokazuju da su najvažnije hemijske vrste u hidrolizovanom rastvoru:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}, [FeOH]^{2+}, [Fe(OH)_2]^+ \; [Fe_2(OH)_2]^{4+} \; odnosno [Fe_2O]^{4+}$$

$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$-jon ima oktaedarsku strukturu dok $[FeOH]^{2+}$ i $[Fe(OH)_2]^+$, kompleksi koji nastaju deprotonovanjem Fe(III)-akva jona, imaju strukturu $[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}$ odnosno cis- ili trans- $[Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$.[4,5,6]

Bakar je verovatno najstariji poznati element. Posle gvožđa tehnički najvažiji metal. U prirodi se nalazi i elementaran ali se pretežno javlja u obliku sulfidnih ruda, oksida, hidroksid-karbonata. Zbog pozitivnog standardnog redoks potencijala ne rastvara se u kiselinama koje nemaju oksidaciono delovanje. Dužim stajanjem na vazduhu dobija se zelena patina (to može biti ili hidroksidkarbonat ili hidroksidsulfat ili hidroksidhlorid). Elektronska konfiguracija atoma bakra u osnovnom stanju je $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. Javlja se u oksidacionim stanjima +1, +2, +3.

Jedinjenjenja bakra su više ili manje jaka oksidaciona sredstva. Elementarni bakar teško prelazi u rastvor svojih jona. Lakše nastaju Cu^{2+} joni nego Cu^{+} zbog veće stabilnosti (energetski povoljnije) tako da su u vodenim rastvorima stabilna samo Cu(II) jedinjenja. Cu(I) jedinjenja se u vodi odmah disproporcioniraju na Cu(II) jedinjenja i elementarni bakar:

$$2Cu^{+} \Leftrightarrow Cu^{2+} + Cu_{(s)}$$

sa konstantom $K=1\cdot 10^{6}$ što znači da su Cu^{+} joni praktično kvantitativno disproporcionisani.

Sa oksidacionim stanjem +1 javlja se u oksidu, halogenidima, sulfidu, sulfatu, cijanidu i u nekim kompleksnim jedinjenjima (halogeno kompleksi CuX_3^{2-}, CuX_4^{3-}, amino kompleksi $Cu(NH_3)_2^{+}, Cu(NH_3)^{+}$. Cijano kompleksi pripadaju najstabilnijim kompleksima ($Cu(CN)_2^{-}, Cu(CN)_3^{2-}, Cu(CN)_4^{3-}$.

Sa oksidacionim stanjem +2 su najvažnija jedinjenja bakra. Mnogo je kompleksa Cu(II) jona najčešćeg koordinacionog broja 4 a strukture kvadratne ili nepravilnog tetraedra.

U vodenim rastvorima se javlja plavkasti $Cu(H_2O)_6^{2+}$. Ovaj kompleksni jon u vodenim rastvorima hidrolizuje (slabije od gvožđa):

$Cu(H_2O)_6^{2+} \Leftrightarrow CuOH(H_2O)_5^{+} + H^{+}$ odnosno $Cu^{2+} + H_2O \Leftrightarrow CuOH^{+} + H^{+}$ $K_{hid.}=1\cdot 10^{-7}$

Sa oksidacionim brojem +3 javlja se u heksafluoro kompleksima tipa CuF_6^{3-} i kao nestabilni kuprat $KCuO_{2(s)}$.[4]

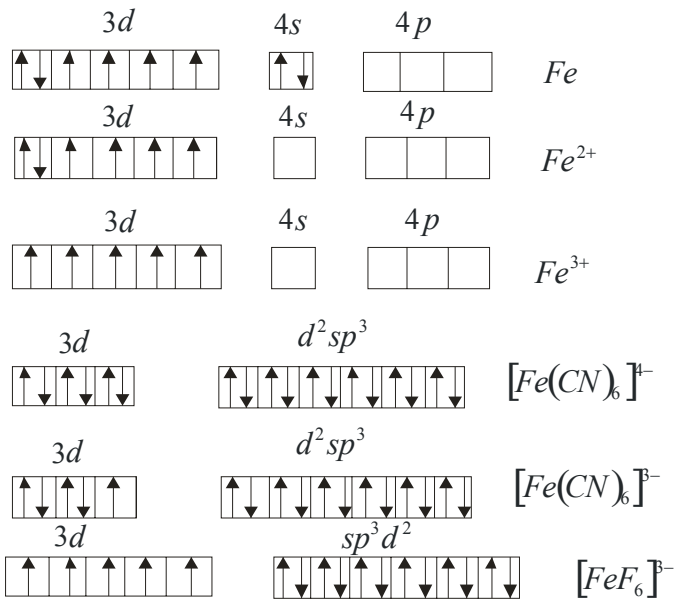
1.3. TEORIJE OBRAZOVANJA I SPEKTRI KOMPLEKSA

Veza između centralnog atoma i liganda u početku razvitka teorije kompleksnih jedinjenja bila je objašnjena, sa stanovišta ***Kosel-ove teorije***, elektrostatičkim kulonovim silama privlačenja metalnog jona i liganda.

Osnovi hemije kompleksnih jedinjenja postavio je švajcarski hemičar ***Werner teorijom koordinacije*** po kojoj atomi, posebno atomi metala mogu da vežu ili koordiniraju jone ili molekule u određenom broju i prostornom razmeštaju i tako prave kompleksna jedinjenja. Tu sposobnost atoma Werner je nazvao sporednom valencom.

Prvo objašnjenje nastanka koordinativne veze dao je Sidgwick u okviru ***Lewis-ove elektronske teorije valenca*:** veza u kompleksu nastaje podelom elektronskog para atoma donora s atomom akceptora.

Prema ***teoriji valentne veze Pauling-a***, koji je prvi primenio kvantnu teoriju za tumačenje koordinativne veze, ova veza nastaje tako što dolazi do hibridizacije slobodnih atomskih orbitala centralnog jona i nastajanja hibridnih orbitala koje se popunjavaju elektronskim parovima liganada. Na slici 8. prikazano je građenje kompleksa $[Fe(CN)_6]^{4-}, [Fe(CN)_6]^{3-}, [FeF_6]^{3-}$ primenom teorije valentne veze.



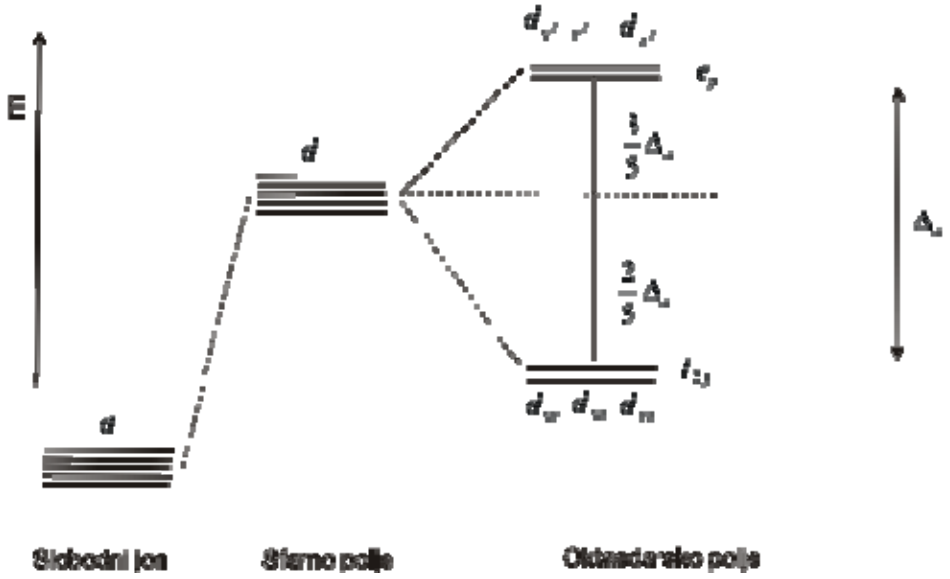
Slika 8 . Građenje $[Fe(CN)_6]^{4-}, [Fe(CN)_6]^{3-}, [FeF_6]^{3-}$ *kompleksa*

Sa slike se vidi da $[Fe(CN)_6]^{4-}$-jon nema nesparenih elektrona što ga čini dijamagnetikom; $[Fe(CN)_6]^{3-}$-jon ima jedan nesparen elektron što ga čini slabo

paramagnetičnim dok jon $[FeF_6]^{3-}$ poseduje pet nesparenih elektrona pa je jako paramagnetičan. Teorija valentne veze dobro objašnjava strukturu kao i magnetne osobine ali ne i apsorpcione spektre kompleksnih jedinjenja.

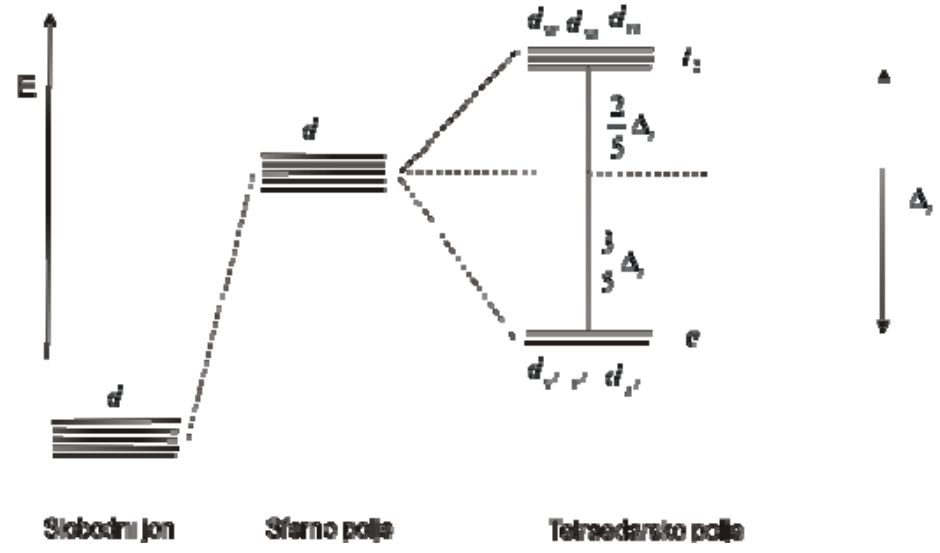
Osnova savremene teorije koordinativne veze i teorija koja je prva objasnila niskospinska i visokospinska stanja u kompleksu je *teorija kristalnog polja* (Bethe). Iz ove teorije razvila se teorija *ligandnog polja* a zatim je primenjena *teorija molekulskih orbitala.*

Po ***teoriji kristalnog polja***, kompleksno jedinjenje se predstavlja kao katjon metala okružen anjonima, slično jonima u kristalnoj rešetki. Elektronski oblak d-orbitala ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) raspodeljen je na poznat način s karakterističnim usmerenjima u prostoru. Kada bi se oko centralnog jona uspostavilo sferno elektrostatičko polje, ravnomerno raspoređenog negativnog naelektrisanja, na d-orbitale jona metala u centru sfere, delovala bi jednaka odbojna sila pa bi svima isto porasla energija u odnosu na energiju slobodnog jona. Međutim, ako se uspostavi elektrostatičko polje oktaedarske simetrije, gde su ligandi kao negativno nelektrisane tačke smeštene na vrhovima oktaedra, elektrostatičko polje s najjačim dejstvom duž koordinatnih osa, neće više ravnomerno delovati na sve d-orbitale centralnog jona. Najveći uticaj je na orbitale $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ a najmanji na d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. Elektroni u d-orbitalama odbijaju se od elektrona u ligandu pa d-orbitale metalnog jona u oktaedarskom elektrostatičkom polju imaju veću energiju nego što je imaju u slobodnom stanju. Međutim, kompleks nastoji postići minimum energije, pa se d-orbitale centralnog jona orijentišu prema ligandima tako da ukupno odbijanje među njima bude što manje. U oktedarskom kompleksu to se ostvaruje razmeštanjem dveju d-orbitala bliže ligandima i triju d-orbitala dalje od njih. Posledica razmeštanja orbitala je pojava dve vrste energetski neekvivalentnih orbitala: dve sa višom energijom $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ koje se prema Mulliken-u označavaju sa e_g i tri sa nižom energijom d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} označene kao t_{2g}. Na slici 9. šematski je prikazano cepanje d-orbitala u oktedarskom polju. Razlika u energiji nižeg e_g i višeg t_{2g} zove se rascep ili cepanje d-orbitala i označava se sa Δ_o. Cepanje nije simetrično u odnosu na zamišljeni nivo u sfernom polju. Povišenje energije 4 elektrona u e_g orbitalama mora biti jednako sniženju energije 6 elektrona u t_{2g} orbitalama.



Slika 9. Cepanje nivoa d-orbitala u oktedarskom kristalnom polju

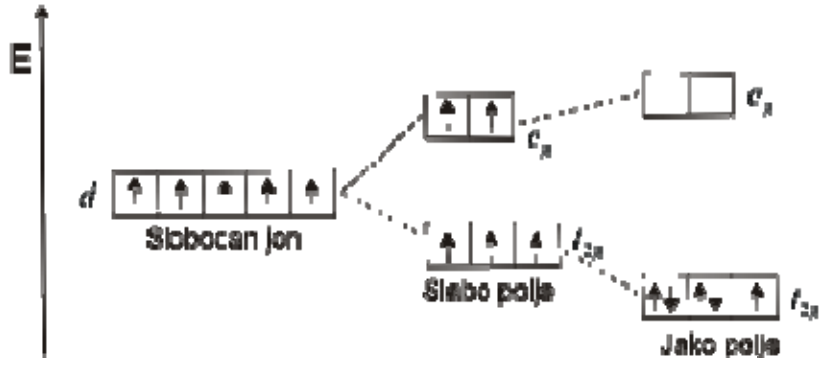
U tetraedarskom kristalnom polju (slika 10.), ligandi manje utiču na orbitale $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ nego na orbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}. Zbog toga prve čine niži a druge viši nivo cepanja tetraedrskim kristalnim poljem. Viši nivo ima oznaku t_2 i trostruko je degenerisan, a niži nivo s oznakom e je dvostruko degenerisan. Širina cepanja u tetredarskom kristalnom polju je Δ_t i manja je od Δ_o.



Slika 10. Cepanje nivoa d-orbitala u tetraedarskom kristalnom polju

Cepanje d-nivoa omogućava d-elektronima da zauzmu niži ili viši nivo. Prelaz elektrona iz nižeg u viši nivo predstavlja apsorpciju svetlosti u talasnom području koje odgovara energiji Δ_o odnosno Δ_t. Za veći broj kompleksa prelaznih metala prvog niza Δ_o iznosi 1 do 4 eV što odgovara svetlosti s talasnom dužinom 1000 do 330 nm. Prelaz elektrona uslovljen cepanjem d-nivoa ponajviše je uzrok boji kompleksa jer nastaje apsorpcijom u vidljivom području. Prema tome, velika širina cepanja stabilizuje elektrone u nižem nivou. Konfiguracije t_{2g} u oktaedarskom i e u tetraedarskom kompleksu su stabilnije što je širina cepanja veća odnosno d-elektroni najpre popunjavaju niži nivo i teško se pobuđuju u viši nivo. Ako je širina cepanja mala, onda nije potrebna velika energija za pobuđivanje elektrona.

Po ***teoriji ligandnog polja***, energija cepanja zavisi od jačine ligandnog polja. Ako je ligandno polje jako, to je veća energija cepanja, pa se elektroni raspoređuju u energetski niži nivo (konfiguracija sa sparenim elektronima-niskospinsko osnovno stanje) a ako je ligandno polje slabo, energija cepanja je mala i d-elektroni centralnog jona metala mogu da se rasporede u oba energetska nivoa, bez sparivanja elektrona (konfiguracija sa nesparenim elektronima-visokospinsko osnovno stanje). Za sparivanje elektrona potrebna je energija sparivanja (P). Drugim rečima, joni sa nepopunjenim d-orbitalama, daju sa ligandima slabog polja (Δ<P) visokospinske komplekse (ili paramagnetične) a sa ligandima jakog ligandnog polja (Δ>P) niskospinske komplekse (ili dijamagnetične). Na slici 11. prikazana su oba načina cepanja energetskih nivoa d-orbitala jona Fe^{3+} u slabom i jakom oktedarskom ligandnom polju.



Slika 11. Građenje niskospinskih i visokospinskih kompleksa Fe^{3+} jona

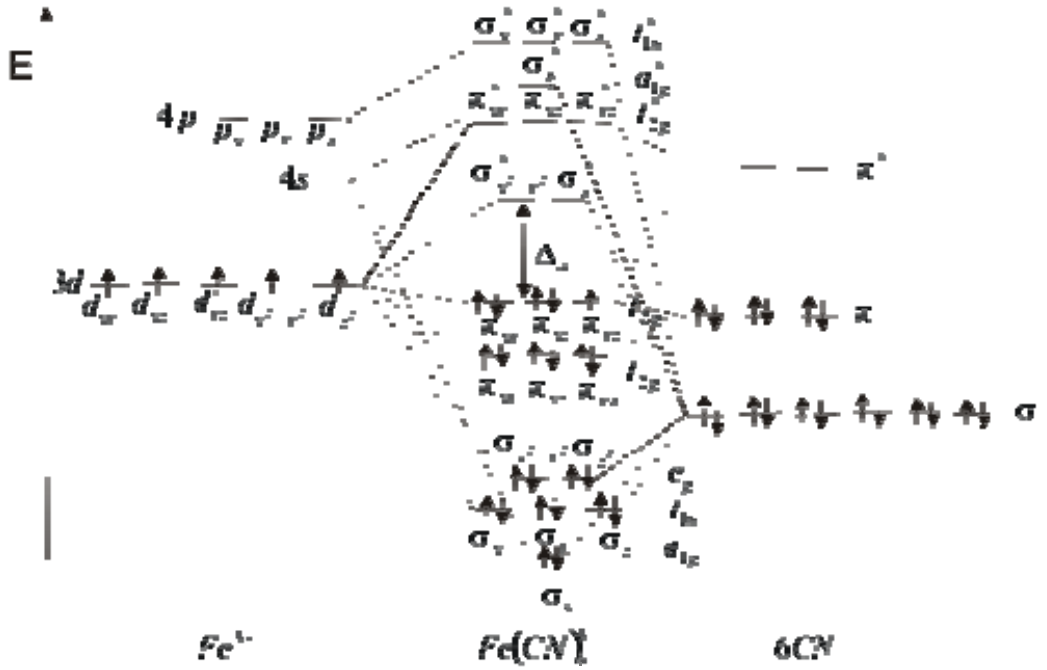
d-orbitale nižeg nivoa u oktaedarskom kompleksu, orbitale t_{2g}, popunjavaju se pojedinačno do konfiguracije t_{2g}^3 bez obzira na jačinu polja. Četvrti d-elektron zauzima orbitalu zavisno od širine cepanja. Ako je polje jako, nastavlja se popunjavanje t_{2g} orbitale sparivanjem elektrona a ako je polje slabije nastavlja se pojedinačno popunjavanje pa elektroni ulaze u e_g nivo. Dakle, popunjavanje orbitala elektronima d^4, d^5, d^6 i d^7 zavisi od jačine polja i mogu biti niskospinski ili visokospinski kompleksi.

Centralni metalni jon s konfiguracijom d^8, d^9 i d^{10} ima samo jednu vrednost elektronskog spina bez obzira na širinu cepanja u kristalnom polju.

Kao što je rečeno, širina cepanja zavisi od jačine kristalnog polja odnosno od prirode liganda. Fluoridni jon npr. uzrokuje malo cepanje i viokospinsko stanje. Suprotno tome, cijanidni jon uzrokuje jako cepanje i niskospinsko stanje (heksafluoroferat (III) je visokospinski a heksacijanoferat (III) je niskospinski kompleks). I heksaakva-kompleksi i heksafluoro-kompleksi uvek su visokospinski, a heksacijano-kompleksi uvek su niskospinski. Prema tome, neki ligandi daju slabo kristalno polje a neki jako. Međutim, širina cepanja zavisi takođe i od energije sparivanja, energije izmene d-elektrona i naelektrisanja jezgra centralnog jona. Ne može se zato pojedinom ligandu pripisati neka njemu pripadajuća stalna širina cepanja. Može se jedino utvrditi relativna veličina jačine cepanja: $J^- < Br^- < Cl^- < SCN^-$(vezan preko S)$< F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < SCN$ (vezan preko N)$< NH_3 <$ piridin $<$ etilendiamin $< SO_3^{2-} <$ α, α´-dipiridil $<$ o-fenantrolin $< NO_2^-$ (vezan preko N) $< CN^- < CO$. Do ovog niza došlo se na osnovu apsorpcionih spektara kompleksnih jedinjenja. Širina cepanja određuje se eksperimentalno iz onog područja apsorpcije svetlosti koje odgovara pobuđivanju elektrona s nivoa t_{2g} na e_g. Prema tome, u datom nizu liganda talasna dužina svetlosti koju kompleks apsorbuje pomera se od bliskog infracrvenog i crvenog dela spektra prema ljubičastom i ultraljubičastom tj. od većih prema manjim talasnim dužinama. Tako npr. heksaakva-nikal (II) jon je zelen jer je apsorpcija u crvenom i plavom području. Dodatak etilendiamina rastvoru soli nikla u vodi daje intenzivno modru boju koja potiče od tris(etilendiamin)nikal(II) jona a koji ima apsorpciju u zelenom i ultraljubičastom delu spektra odnosno u području većih energija. Zbog ovoga se niz i zove spektrohemijski niz liganda. Primećuje se da naelektrisanje nije ona osobina koja određuje mesto liganda u nizu. Niz se može približno opisati redosledom u kojem su halogenidi najslabiji ligandi, zatim ligandi s kiseonikom pa ligandi s azotovom donorskom funkcijom. Činjenica da naelektrisanje liganda nije bitno važno dokazuje da teorija kristalnog polja nije potpuna odnosno da treba uzeti u obzir u razmatranje i prekrivanje orbitala i kovalentni karakter veze.

Po ***molekulsko-orbitalnoj teoriji*** veza između centralnog jona metala i liganda nastaje na taj način što se preklope sve orbitale iste simetrije pri čemu se nagradi isti broj molekulskih orbitala od kojih polovina veznih a polovina antiveznih. Na slici 12. dat je energetski dijagram atomskih orbitala metala (Fe^{3+}), molekulskih orbitala liganda (CN^-) i kompleksnog jona $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Centralni jon metala ima devet orbitala: pet 3d, jednu 4s i tri 4p. Građenje σ veze u kompleksu oktaedarske strukture ostvaruje se prekrivanjem 6 σ-molekulskih orbitala CN^- jona sa atomskim orbitalama Fe^{3+}-jona iste simetrije. Preklapanjem orbitala liganda sa 4s orbitalom centralnog jona nastaje molekulska orbitala a_{1g} a preklapanjem sa 4p orbitalama nastaju tri molekulske orbitale čija simetrija nosi oznaku t_{1u}. Od pet 3d orbitala jedino se orbitale $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ preklapaju s orbitalama liganda dajući dve degenerisane orbitale sa oznakom simetrije e_g. Ovim vezivnim orbitalama pripadaju antivezivne orbitale a_{1g}^*, t_{1u}^* i e_g^*. Tako se dobija 6 molekulskih σ orbitala koje vežu 6 liganada oko centralnog jona. Međutim, jon CN^- ima popunjene molekulske π-orbitale kao i prazne antivezivne π^*-orbitale. Preklapanjem orbitala t_{2g} jona Fe^{3+} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) sa orbitalama jona CN^- nastaju tri niza molekulskih orbitala t_{2g}

simetrije: niskoenergetske t_{2g} koje su vezivne, više energetske t_{2g} koje su slabo vezivne i visoko t_{2g}^* energetske koje su antivezivne. Zbog jake destabilizacije orbitale e_g^* i stabilizacije orbitala t_{2g} (slabo veznih) toliko je porasla razlika u energiji (Δ_o) između njih da je došlo do sparivanja elektrona. Na ovaj način nastaju niskospinski kompleksi. Ukoliko bi cepanje polja bilo manje od energije sparivanja kao kod kompleksa $[FeF_6]^{3-}$, gde jon F^- daje slabo ligandno polje, ne bi došlo do sparivanja elektrona i na taj način bi nastali visokospinski kompleksi.



Slika 12. Dijagram energetskih nivoa molekulskih orbitala u kompleksnom jonu $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Posledica cepanja d-orbitala u ligandnom polju je postojanje apsorpcije elektromagnetnog zračenja od strane kompleksa i to uglavnom u vidljivom i ultraljubičastom delu spektra. Kod neorganskih kompleksa, karakteristične hromofore obuhvataju 4 tipa elektronskih prelaza:

1. Prelazi između d i f podnivoa centralnog jona. Ovo su d-d odnosno d-f i f-f prelazi. Boja neorganskih kompleksa potiče od ovih prelaza. Prelazi ovog tipa se javljaju u bliskoj ultraljubičastoj, vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti i daju apsorpcione trake malog intenziteta (molarna apsorptivnost 0,1-100).
2. ET (elektron-transfer) prelazi sa orbitala liganda na d orbitale centralnog jona. Ovi prelazi su u ultraljubičastoj oblasti i visokog su intenziteta (molarna apsorptivnost 1000-10000).
3. ET prelazi sa d orbitala centralnog jona na antivezivne orbitale liganda. Ovakav prelaz dovodi do unutarmolekulske oksidacije jona metala.
4. Elektronski prelazi sa jedne orbitale liganda na drugu. To su interligandni prelazi i obično se javljaju u dalekoj ultraljubičastoj oblasti.[4,7,8,9]

1.4. RAVNOTEŽE U KOMPLEKSIRAJUĆIM SREDINAMA

Reakcija kompleksiranja u rastvoru se može prikazati kao izmena solvatnih molekula ligandima:

$$M(H_2O)_n + L \Leftrightarrow M(H_2O)_{n-1}L + H_2O \tag{1}$$

gde su naelektrisanja, jednostavnosti radi, izostavljena.

Ako ligand L gradi u kompleksu ML_n samo jednu vezu, tada n predstavlja maksimalni koordinacioni broj jona metala a takvi ligandi se nazivaju monodentatni ligandi (H_2O, NH_3, C_2H_5OH, F^-, Cl^- i dr.). Ligandi koji sadrže dva ili više donorska atoma nazivaju se polidentatni ligandi i u takvim kompleksima koordinacioni broj nije jednak broju vezanih liganada. Kada se ostvari veza između jona metala i polidentatnog liganda, tako da se nagradi prstenasta struktura koja daje veću stabilnost kompleksa, nastaju helatni kompleksi. U sastav kompleksa može da ulazi jedna ili više vrsta liganada u kom slučaju je reč o mešovitim kompleksima. Kompleksi u kojima je jedan ligand molekul rastvarača a drugi pripada drugoj hemijskoj vrsti, ne mogu se svrstati u komplekse sa mešovitim ligandima. Upoređivanje stabilnosti kompleksa jednog metala sa različitim ligandima može se izvršiti kada je u pitanju isti rastvarač, bez poznavanja konstante stabilnosti solvo kompleksa. Kada je ligand polibazna kiselina, u stvaranju kompleksa može učestvovati samo deo kiselinskih grupa pa se u odnosu na preostale kiselinske grupe kompleks ponaša kao svojevrsna ″kiselina″ koja može da disosuje. U ovakvim slučajevima, kada je ligand delimično protonovan, tako da kompleks disocijacijom daje i vodonične jone, govori se o protonovanim ili ″kiselim″ kompleksima.

Kompleksi koji imaju više od jednog centralnog jona nazivaju se polinuklearni kompleksi (homonuklearni i heteronuklearni). Kompleks može biti neutralan, pozitivno ili negativno naelektrisan u zavisnosti od naelektrisanja centralnog jona i vezanih liganada. Kompleksi mogu da postoje u rastvoru i u čvrstom stanju.

Ako se na ravnotežu reakcije građenja kompleksa:

$$mM + nL \Leftrightarrow M_mL_n \tag{2}$$

primeni zakon o dejstvu masa, dobija se konstanta ravnoteže koja se naziva konstanta stabilnosti ili konstanta građenja kompleksa:

$$\beta = \frac{[M_mL_n]}{[M]^m[L]^n} \tag{3}$$

Ako se više liganada vezuje za jedan metalni jon i gradi komplekse sastava ML_n, njihovo ugrađivanje ide postupno po reakcijama:

$$M + L \Leftrightarrow ML$$
$$ML + L \Leftrightarrow ML_2 \qquad (4)$$
$$ML_{n-1} + \Leftrightarrow ML_n$$

Za svaki od nastalih kompleksa mogu se napisati odgovarajuće konstante stabilnosti koje se nazivaju pojedinačne, sukcesivne ili konsekutivne konstante stabilnosti K. Upoređivanjem brojnih vrednosti pojedinačnih konstanti stabilnosti sledi da se one uređuju po pravilu u nizu $K_1 > K_2 > K_3 \cdots > K_n$ ali postoje i izuzeci. Veza između kumulativne konstante stabilnosti β i sukcesivnih konstanti K data je izrazom:

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \cdots K_n = \prod_{i=1}^{n} K_i \qquad (5)$$

Reakcije u kojima jon metala reaguje sa protonovanim ligandom, uz izdvajanje H^+ iz liganda, mogu se prikazati jednačinom:

$$M + nHL \Leftrightarrow ML_n + nH^+ \qquad (6)$$

pa je:

$$^*\beta_n = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M][HL]^n} \quad \text{odnosno} \qquad (7)$$

$$^*\beta = \beta_n \cdot k^H \qquad (8)$$

gde je k^H konstanta disocijacije kiseline:

$$k_H = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \qquad (9)$$

Za reakcije zamene liganda L drugim ligandom X:

$$ML + X \Leftrightarrow MX + L \qquad (10)$$

konstanta ravnoteže jednaka je odnosu odgovarajućih konstanti stabilnosti:

$$^*K = \frac{K_{MX}}{K_{ML}} \qquad (11)$$

Za reakciju zamene centralnog jona metala nekim drugim metalom:

$$MeL + M \Leftrightarrow ML + Me \tag{12}$$

$$^{*}K = \frac{K_{ML}}{K_{MeL}} \tag{13}$$

Obrazovanje mononuklearnih mešovitih kompleksa sa ligandima L i Y može se predstaviti jednačinom:

$$M + nL + mY \Leftrightarrow ML_nY_m \tag{14}$$

$$\beta_{n,m} = \frac{[ML_nY_m]}{[M][L]^n[Y]^m} \tag{15}$$

Iz jednačine obrazovanja polinuklearnih kompleksa:

$$pM + qL \Leftrightarrow M_pL_q \tag{16}$$

sledi izraz za ukupnu konstantu stabilnosti:

$$\beta_{p,q} = \frac{[M_pL_q]}{[M]^p[L]^q} \tag{17}$$

Stanje kompleksa u rastvoru

Ispitivanje stanja kompleksa u rastvoru obuhvata određivanje sastava, konstante stabilnosti i termodinamičkih funkcija reakcije kompleksiranja. Pod sastavom kompleksa podrazumeva se odnos broja jona metala i liganda u kompleksu. Da bi sastav kompleksa bio dobro definisan, potrebno je znati:

- oksidaciono stanje metala i njegov hemijski oblik;
- vrste i hemijski oblik liganada koji ulaze u sastav kompleksa;
- rastvarač, odnosno sredinu u kojoj postoji odgovarajući kompleks.

Metal i njegov hemijski oblik

U većini slučajeva oksidaciono stanje metala je definisano osnovnim tipom jadinjenja koje se koristi za građenje kompleksa. U ovom slučaju radio se o metalima koji su, kao npr. Zn^{2+} isključivo u jednom oksidacionom stanju ili se mogu dobro definisati i održavati u toku procesa građenja kompleksa, kao u slučaju Co^{2+} i Co^{3+}. Međutim, kod pojedinih metala koji mogu da se nađu u većem broju valentnih stanja (Tc ili Ru) veoma

je važno tačno utvrditi oksidaciono stanje u kompleksu. Hemijski oblik metala može da se promeni u toku kompleksiranja u slučaju kada se metal nalazi u složenijem obliku jona (okso joni kao npr. kod WO_4^{2-} jona koji u procesu kompleksiranja npr. sa sirćetnom kiselinom gradi kompleks u kome se volfram nalazi u obliku WO_3).

Vrste liganda i njegov hemijski oblik

Ligandi su najčešće anjoni kao halogenidni joni, hidroksidni jon, cijanidni jon, tiocijanatni jon, anjoni oksi kiselina (nitrat, nitrit, sulfat, tiosulfat), zatim anjoni karbonskih kiselina (acetat, oksalat). Ligandi mogu biti i katjoni (javljaju se retko), kao NO^+ ili H^+ joni. Ligandi mogu biti i neutralni molekuli kao što su voda, amonijak, ugljenmonoksid, amini, fosfini i druga neorganska jedinjenja. Hemijski oblik liganda u pojedinim slučajevima se može lako odrediti kao npr. pri građenju sulfatnih i hloridnih kompleksa jer se ovi ligandi u rastvorima nalaze u obliku jona Cl^- i SO_4^{2-}. Međutim, ako je ligand slaba kiselina ili polibazna kiselina, određivanje tačnog hemijskog oblika je složenije. Ako je u pitanju polibazna kiselina onda može da postoji više vrsta anjona pa od pH rastvora zavisi da li će ligand biti jednobazni, dvobazni ili višebazni anjon te kiseline. U slučaju kada u sastav kompleksa ulazi anjon kiseline, proces građenja kompleksa može da se rasčlani na dva dela: disocijaciju kiseline i građenje kompleksa između metala i anjona kiseline.

Sredina u kojoj se obrazuje kompleks

Kompleksi mogu da se obrazuju u vodi, organskim i neorganskim rastvaračima, kao i u njihovim smešama. Uticaj rastvarača ogleda se preko uticaja dielektrične konstante na stabilnost kompleksa, pa prema tome i na mogućnost njegovog nastajanja. Tako, npr. u 75% metanolu postoji fluoridni kompleks AlF_6^{3-} dok u vodi egzistira AlF_4^- kompleks. Razlog je niža dielektrična konstanta 75% metanola (38,47) u odnosu na dielektričnu konstantu vode (78,36).

Druga mogućnost uticaja rastvarača na nastajanje kompleksa je preko solvatnih kompleksa. Ako je solvatni kompleks jači nego akvakompleks jednog metala, može izostati nastajanje kompleksa, odnosno, može nastati manje stabilan kompleks u odnosu na isti koji se gradi u vodenoj sredini.

Treća mogućnost uticaja rastvarača na obrazovanje kompleksa je interakcija sa ligandima, odnosno suzbijanje disocijacije liganda, što suštinski blokira odgovarajući atom u molekulu liganda preko koga se vrši uspostavljenje veze metal-ligand.

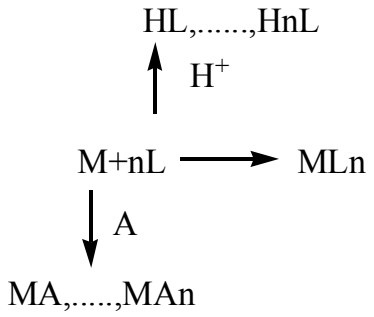
Drugi joni u sastavu kompleksnog jedinjenja

Izolovano kompleksno jedinjenje može u svom sastavu da ima i druge katjone sem centralnog jona metala, odnosno i druge anjone ili molekule pored liganda. Ti joni nisu koordinaciono vezani za centralni jon i nalaze se sa spoljne strane koordinacione sfere i uloga im je da obezbede elektroneutralnost izolovanog jedinjenja (npr. $(Cr(NH_3)_6)Cl_3$ i $K_3(Fe(CN)_6)$. U pojedinim okolnostima ti joni mogu da se nalaze delom vezani u kompleks a delom da dopunjavaju elektroneutralnost kompleksnog jedinjenja $(Cr(NH_3)Cl_2)Cl$. U čvrstom kompleksnom jedinjenju mogu da postoje molekuli koji potiču od rastvarača. U najvećem broju slučajeva to je kristalna voda odnosno kristalno vezani molekuli odgovarajućeg rastvarača. Ovi molekuli nisu koordinaciono ili na drugi način vezani za centralni jon metala sem u specifičnim slučajevima kompleksa sa mešovitim ligandima.[7,10]

1.4.1. PROTONOVANJE LIGANDA

Građenje kompleksa retko protiče kao izolovan proces, jer su u rastvoru obično prisutne i druge supstance koje mogu sporednim reakcijama istovremeno reagovati s jonom metala ili ligandom. Ove supstance mogu biti različite prirode, kao npr. H^+ i OH^- joni ili druge supstance (maskirajuća sredstva, konstituenti pufera, konstituenti elektrolita za održavanje konstantne jonske sile rastvora idr.). Sa H^+ jonom mogu reagovati mnogi ligandi a sa OH^- jonima mnogi metalni joni (hidrokso kompleksi).

Prisustvo bilo koje supstance koja može reagovati sa metalnim jonom ili ligandom dovodi do smanjenja koncentracije slobodnog metalnog jona ili liganda u rastvoru, a time i pomeranja ravnoteže u pravcu povećanja disocijacije kompleksa i prividnog smanjenja njegove stabilnosti. Kako se u praksi najčešće susreće uticaj H^+ jona koji reaguje sa ligandom L, i pri tome se grade protonovani oblici HL, H_2L, ...H_nL kao i uticaj drugih kompleksirajućih supstanci npr. A koji sa metalnim jonom gradi sukcesivne komplekse MA, MA_2, ..., MA_n ravnoteža se može prikazati šemom:



(18)

Protonovanje liganda se može predstaviti nizom uzastopnih reakcija sa pojedinačnim konstantama protonovanja:

$$H + L \Leftrightarrow HL \qquad K_1^H = \frac{[HL]}{[H][L]}$$

$$HL + H \Leftrightarrow H_2L \qquad K_2^H = \frac{[H_2L]}{[H][HL]} \tag{19}$$

$$H + H_{N-1}L \Leftrightarrow H_NL \qquad K_n^H = \frac{[H_NL]}{[H][H_{N-1}L]}$$

Ukupna odnosno kumulativna konstanta protonovanja data je kao:

$$\beta_n^H = K_1^H K_2^H .....K_n^H \qquad \text{(n=1,2,.....,N)} \tag{20}$$

Protonovanje liganda se može predstaviti kao kompleksiranje liganda vodoničnim jonom tako da se kod protonovanja liganda srednji ligandni broj naziva srednji protonski broj Z_H:

$$Z_H = \frac{C_H - [H] + [OH]}{C_L} \tag{21}$$

Na osnovu relacija za balans masa liganda i vodoničnih jona i koncentracije OH^- jona iz jonskog proizvoda vode, za srednji protonski broj dobija se:

$$Z_H = \frac{\sum_{n=1}^{N} n[H_nL]}{\sum_{n=0}^{N} [H_nL]} \tag{22}$$

Uvođenjem kumulativne konstante protonovanja β_n^H i označavajući $[H] = h$, dobija se funkcija formiranja slabe kiseline H_nL i kao takva se koristi za izračunavanje konstanti stabilnosti:

$$Z_H = \frac{\sum_{n=1}^{N} n\beta_n^H h^n}{1 + \sum_{n=1}^{N} \beta_n^H h^n} \tag{23}$$

Molski udeli prisutnih protonovanih vrsta:

$$\phi_i = \frac{[H^+]^i K_1 .....K_i}{1 + [H^+]K_1 + [H^+]^2 K_1K_2 + ...} \tag{24}$$

Uticaj sporednih reakcija na osnovni proces građenja kompleksa može se iskazati uvođenjem tzv. uslovnih ili prividnih konstanti stabilnosti:

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M'][L']^n} \tag{25}$$

gde je: $[M']$- prividna koncentracija slobodnog metalnog jona, odnosno ukupna koncentracija metalnog jona u svim njegovim oblicima koji nije reagovao sa L

$[L']$- prividna koncentracija slobodnog liganda, odnosno ukupna koncentracija liganda u svim njegovim oblicima u rastvoru, izuzev onog njegovog dela koji je reagovao sa M.

U dosadašnjem izlaganju u svim izrazima za odgovarajuće konstante stabilnosti korišćene su koncentracije odgovarajućih komponenata u sistemu, pa su ove konstante nazvane koncentracione konstante stabilnosti. Konstanta stabilnosti određena preko aktivnosti komponenata naziva se termodinamička konstanta stabilnosti:

$$\beta^0 = \frac{a_{M_m L_n}}{a_M^m a_L^n} \tag{26}$$

Kako su pri beskonačnom razblaženju koeficijenti aktivnosti jednaki jedinici, to je u ovom slučaju termodinamička konstanta stabilnosti jednaka koncentracionoj konstanti i naziva se konstanta stabilnosti pri jonskoj jačini nula i obeležava se sa β^0 ili β_n^0 odnosno K_n^0 ako se određuje pojedinačna konstanta stabilnosti. U svim ostalim slučajevima koncentraciona konstanta stabilnosti razlikuje se od termodinamičke. Iz tog razloga potrebno je pri definisanju vrednosti koncentracione konstante dati i odgovarajuću jonsku jačinu rastvora pri kojoj je vršeno merenje. Da bi se ovo postiglo obično se određivanja vrše u prisustvu velike koncentracije nekog inertnog elektrolita, koji u toku eksperimenta omogućava da jonska jačina bude praktično konstantna, a samim tim i koeficijenti aktivnosti. Elektrolit koji se upotrebljava za održavanje konstantne jonske jačine treba da bude inertan, tj. ne sme da reaguje sa komponentama kompleksa kao i sa samim kompleksom. Ove uslove zadovoljava samo mali broj supstanci i to kada su u pitanju određeni joni metala. Najpogodniji je $NaClO_4$ koji ili ne gradi komplekse ili su oni vrlo slabi. Ovo je naročito važno u slučajevima kada se ispituju slabi kompleksi. Ako su ispitivani kompleksi relativno stabilni onda kao inertne soli mogu da se koriste i one supstance koje sa posmatranim metalom grade slabe komplekse, pošto se u ovom slučaju njihovo kompleksirajuće dejstvo može zanemariti.

U literaturi navedeni podaci dati su u većini slučajeva kao koncentracione konstante stabilnosti za određenu jonsku jačinu rastvora i određenu temperaturu. Relativno je malo podataka za termodinamičke konstante stabilnosti. Razlog ovome je što

kod nestabilnih kompleksa nije moguće dobiti takvo razblaženje da bi jonske jačine rastvora odgovarale oblasti koncentracija u kojoj se može primeniti Debye-Huckel-ov zakon. Iz tog razloga koncentracije odgovarajućih komponeti su relativno visoke a i dodati inertni elektrolit mora da bude u znatno većoj koncentraciji od reagujućih komponenti, čime se još više udaljava iz pogodne koncentracione oblasti.[7,10,11]

1.4.2. SASTAV I KONSTANTA STABILNOSTI KOMPLEKSA

Obrazovanje kompleksa dovodi do izmene osobina rastvora (apsorbancije, elektrodnog potencijala, koeficijenta raspodele, intenziteta rasute svetlosti itd.). Prateći te promene u toku procesa obrazovanja kompleksa, može se odrediti sastav, konstanta stabilnosti i termodinamičke veličine. Obzirom na raznovrsnost sistema i veliki broj parametara podložnih merenju, danas postoji razrađen veliki broj metoda za određivanje sastava i konstanti stabilnosti.

U zavisnosti od upotrebljene tehnike merenja i načina obrade eksperimentalnih podataka u procesu proučavanja ravnoteža u kompleksirajućim sredinama, sve metode se mogu podeliti u dve grupe.

Prvu grupu čine tzv. Opšte metode, zasnovane na opštem prilazu posmatranja ravnoteže koje se mogu primeniti bez obzira da li se koncentracija komponenata određuje merenjem pH, provodljivosti, apsorbancije ili drugih veličina.

Drugu grupu čine metode obrade eksperimentalnih podataka koje koriste merenje specifičnih veličina uz korišćenje odgovarajuće tehnike.

Neke od navedenih tehnika merenja, kada se koriste za određivanje koncentracije neke od komponenta u rastvoru kompleksa, daju podatke koji se obrađuju prvom grupom metoda.

Spektrofotometrijske metode

Ove metode se pored potenciometrijskih najviše koriste pri proučavanju kompleksnih jedinjenja. Zasnivaju se na činjenici da pri građenju kompleksa dolazi do promene u apsorpcionim spektrima, što se u nekim slučajevima može i vizuelno utvrditi na osnovu promene boje kada je kompleksno jedinjenje obojeno. Mereći apsorbancu rastvora u funkciji od koncentracije jedne od komponenata kompleksa ili od odnosa koncentracija komponenata kompleksa, mogu se dobiti podaci iz kojih se može odrediti

sastav i konstanta stabilnosti kompleksa. Spektrofotometrijsko proučavanje kompleksa obuhvata:

➤snimanje apsorpcionih spektara konstituenata kompleksa i kompleksa i određivanje talasne dužine na kojoj spektar pokazuje maksimum apsorpcije λ_{max}. Merenje apsorbance rastvora u oblasti maksimalne apsorpcije omogućava dobijanje veoma pouzdanih podataka o sastavu kompleksa. Ukoliko komponente apsorbuju u istoj oblasti u kojoj apsorbuje i kompleks, onda se merenje vrši na talasnoj dužini gde je razlika u apsorbancama komponente i kompleksa najveća;

➤određivanje molarnog apsorpcionog koeficijenta a_k koji zavisi od prirode jedinjenja i funkcija je talasne dužine. Promene u λ_{max} i a_k ukazuju na pomeranje ravnoteže u proučavanom sistemu što može biti izazvano dodatnim reakcijama;

➤određivanje optimalnih uslova obrazovanja kompleksa (pH-sredine, koncentracije komponenata, vremenske stabilnosti kompleksa, uticaja rastvarača, uticaja temperature);

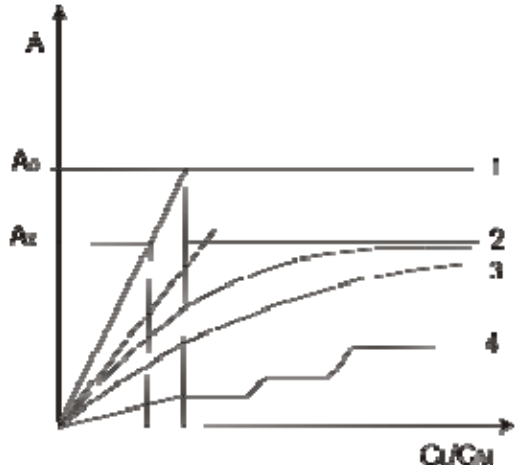
➤proveravanje važenja Lambert-Beer-ovog zakona odnosno linearne zavisnosti između apsorbance i koncentracije kompleksa;

➤izbor optimalne vrednosti apsorbance (u oblast 0,2 do 0,8) radi kvantitativnog određivanja.

Metoda molskih odnosa

Eksperimentalni postupak se sastoji u merenju apsorbance serije rastvora u kojima se koncentracija jedne komponente održava konstantnom (obično metala), a menja koncentracija druge komponente tako što se polazi od nižih koncentracija ka višim u odnosu na prvu komponentu. Apsorbanca rastvora meri se na određenoj talasnoj dužini i grafički predstavlja u zavisnosti od odnosa stehiometrijskih koncentracija liganda i metala : $A=f(C_L/C_M)$.

Krive zavisnosti mogu imati različite oblike (slika 13.). Ako se obrazuje samo jedan stabilan kompleks (kriva 1) onda apsorbanca rastvora raste linearno sa molskim odnosom i postaje konstantna što odgovara potpunom vezivanju jona metala u kompleks, te dalji dodatak liganda ne izaziva promene apsorbance. Tačka preloma krive određuje odnos metala i liganda u kompleksu.



Slika 13. Grafik funkcije $A=f(C_L/C_M)$-metoda molskih odnosa

Kada je disocijacija kompleksa mala dobija se kriva 2, a broj liganada u kompleksu određuje se iz preseka tangenti na početni i završni deo krive. Ako je disocijacija kompleksa jako velika, horizontalni deo krive se ne dostiže čak i ako je ligand u znatnom višku (kriva 3).

U slučaju obrazovanja većeg broja kompleksnih jedinjenja, kada su razlike konstanti stabilnosti dovoljno velike, javlja se veći broj prevoja odakle se dobija i stehiometrijski odnos metala i liganda u kompleksima.

Konstanta stabilnosti se može izračunati na dva načina:

➤ako se obrazuje kompleks tipa ML_n sa ligandom koji ili ne podleže disocijaciji ili je potpuno disosovan, molarni apsorpcioni koeficijent kompleksa a_k nalazi se iz grafika $A=f(C_L/C_M)$ za slučaj kada je ligand u višku po jednačini:

$$a_k = \frac{A_0}{[ML_n] \cdot b} \tag{27}$$

gde je A_0 apsorbanca koja odgovara horizontalnom delu krive a b debljina apsorpcionog sloja. Obzirom da je tada sav metal preveden u kompleks onda je $[ML_n] = C_M$. Kada se izračuna a_k onda se za bilo koju koncentraciju liganda u delu krive pre horizontalnog dela nalazi vrednost apsorbance i izračuna koncentracija kompleksa po jednačini:

$$[ML_n] = \frac{A}{a_k \cdot b} \tag{28}$$

Ravnotežne koncentracije metala i liganda su:

$$[M] = C_m - [ML_n] \tag{29}$$

$$[L] = C_L - n[ML_n] \tag{30}$$

Zamenom ravnotežnih koncentracija u jednačinu:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \tag{31}$$

dobija se izraz:

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{(C_m - [ML_n])(C_L - n[ML_n])^n} \tag{32}$$

Kada je ligand anjon slabe kiseline u obzir treba uzeti konstantu disocijacije kiseline kao i pH rastvora i njegova ravnotežna koncentracija tada je data izrazom:

$$[L] = \frac{k^H [HL]}{[H]} = \frac{k^H (C_L - n[ML_n])}{[H]} \tag{33}$$

Ako je ligand prilično disosovan tada je

$$[L] = \frac{C_L - n[ML_n]}{1 + [H]/k^H} \tag{34}$$

Za sve navedene slučajeve izračunavanje se vrši za nekoliko tačaka, a zatim nalazi srednja vrednost konstante β_n.

➤drugi način se zasniva na grafičkoj zavisnosti

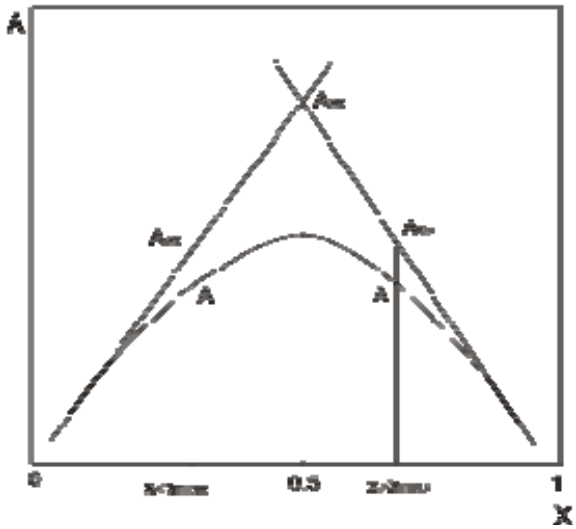
$$\log\frac{[ML_n]}{[M]} \Leftrightarrow \log\frac{A_x}{A_0 - A_x} = f(\log[L]), [L] \approx C_L \tag{35}$$

što važi za slučaj obrazovanja slabijih kompleksa, koja daje pravu čiji je nagib jednak broju vezanih liganada a odsečak na ordinati je $\log\beta_n$.

Jobb-ova metoda

Za određivanje sastava i konstante stabilnosti ovom metodom, pripremi se serija izomolarnih rastvora u kojima se varira molski odnos metala i liganda od 0 do 1 i meri apsorbanca na λ_{max}. Zavisnost A u funkciji od molskog udela metala ili liganda ima

karakterističan maksimum apsorbance (slika 14.) odnosno koncentracije kompleksa. Projekcija te tačke na apscisu daje molski odnos metal-ligand u kompleksu.



Slika 14. Jobb-ova kriva

Konstanta stabilnosti izračunava se povlačenjem tangenti kroz bočne grane krive i korišćenjem koordinata određenih tačaka na tangentama i krivoj bez poznavanja molarnog apsorpcionog koeficijenta kompleksa. Tačka preseka tangenti povučenih na bočne delove krive daju apsorbancu koju bi imao rastvor kada bi metal bio potpuno vezan u kompleks. Pre preseka tangenti, obrazovanje kompleksa je ograničeno koncentracijom liganda i apsorbance tačaka na početnom delu uzlazne linije su proporcionalne koncentraciji kompleksa, što je ekvivalentno ukupnoj koncentraciji liganda. Odnos dobijene apsorbance (A) i ekstrapolisane (A_{exp}) za istu vrednost x jednaka je molskom udelu jona metala u kompleksu kada je $x>x_{max}$, pa je :

$$a = \frac{A}{A_{\exp}} = \frac{p[ML_r]}{C_M} \tag{36}$$

i molskom udelu liganda u kompleksu kada je $x<x_{exp}$:

$$a = \frac{A}{A_{\exp}} = \frac{r[ML_r]}{C_L} \text{ za p=1} \tag{37}$$

$$[ML_r] = \frac{A}{A_{\exp}} C_M = aC_x \tag{38}$$

$$[ML_r] = \frac{A}{A_{\exp}} \cdot \frac{C_L}{r} = a\frac{C_L}{r} \tag{39}$$

Ako se množitelj odnosa apsorbanci označi sa C_x:
ako je $x>x_{max}$ onda je $C_x=C_M$
ako je $x<x_{max}$ onda je $C_x=C_L/r$
ako je $x=x_{max}$ onda je $C_x=C_M=C_L/r$
na osnovu ovoga:

$$[M] = C_M - \frac{A}{A_{\exp}} C_x = C_M - aC_x \tag{40}$$

$$[L] = C_L - r\frac{A}{A_{\exp}} C_x = C_m - rC_x \tag{41}$$

pa je ukupna konstanta stabilnosti

$$\beta_n = \frac{[ML_r]}{[M][L]^r} = \frac{\frac{A}{A_{\exp}} C_x}{\left[C_M - \frac{A}{A_{\exp}}\right]\left[C_L - r\frac{A}{A_{\exp}} C_x\right]} \quad \text{odnosno} \tag{42}$$

$$\beta_n = \frac{aC_x}{[C_M - aC_x][C_L - raC_x]^r} \tag{43}$$ [7,10]

1.5. KONSTANTA RAVNOTEŽE, TERMODINAMIČKI PARAMETRI REAKCIJE, SPONTANOST ODIGRAVANJA REAKCIJE

Hemijska reakcija, posmatrana kao konverzija reaktanata u proizvode u skladu sa stehiometrijskom jednačinom, ima za posledicu promenu sastava, preuređenje strukture i preraspodelu energije u sistemu u kome se odigrava. Odigravanje neke hemijske reakcije karakteriše se određenim pravcem promena reaktanata u proizvode kao i brzinom te promene.

U stanju ravnoteže, koncentracije svih učesnika u reakciji su konstantne. Na osnovu termodinamičkih karakteristika neke hemijske reakcije kao i vrednosti konstante ravnoteže može se doći do zaključka u kom pravcu će se reakcija spontano odigravati.

Spoljašnji uslovi utiču na konstantu ravnoteže odnosno na položaj ravnoteže tako da porast temperature pomera ravnotežu u smeru endotermne reakcije dok je egzotermna reakcija favorizovana snižavanjem temperature. Uticaj temperature na konstantu ravnoteže može se odrediti polazeći od jednačine:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \tag{44}$$

Diferenciranjem ove jednačine po temperaturi, preuređenjem i poređenjem sa Gibbs-Helmholtz-ovom jednačinom:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{45}$$

dolazi se do Van´t Hoff-ove jednačine:

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2} \tag{46}$$

U kratkom temperaturskom intervalu, u kome se može smatrati da je $\Delta H^0 = const.$ integraljenjem prethodne jednačine dobija se:

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + A \tag{47}$$

gde je A integraciona konstanta koja zapravo predstavlja $\frac{\Delta S^0}{R}$, tako da konačan oblik jednačine kojom je data zavisnost konstante ravnoteže od temperature glasi:

$$\ln K^0 = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{48}$$

Na osnovu grafičke zavisnosti lnK=f(1/T) mogu se odrediti ΔS^0 (R·odsečak prave) i ΔH^0 (-R·nagib prave). Za širi temperaturni interval mora se uzeti u obzir promena entalpije s temperaturom $\Delta H^0 = f(T)$.

Hemijska termodinamika pruža egzaktne odgovore na neka pitanja konverzije:

➤U sređenim sistemima postoji spontana težnja da pređu u stanje niže sređenosti, odnosno konačno u totalno nesređen sistem ($\Delta S>0$). Međutim, hemijska termodinamika ništa ne precizira u pogledu vremena u kom će se pomenuta spontana težnja ostvariti.

➤Hemijska termodinamika još preciznije definiše neophodan uslov za spontanu težnju prelaska sistema iz početnog u krajnje stanje, služeći se kriterijumom $\Delta G^0<0$. Reakcija je termodinamički moguća, odnosno spontana, ako je $\Delta H^0<0$ a $\Delta S^0>0$ jer je onda uvek $\Delta G^0<0$ i to je termodinamički najpovoljniji slučaj. Za $\Delta H^0>0$ i $\Delta S^0<0$, ΔG^0 je uvek pozitivno i to je termodinamički najnepovoljniji slučaj. Kada termodinamičke funkcije ΔH^0 i ΔS^0 imaju isti znak, znak ΔG^0 je određen relativnim odnosom entalpijskog i entropijskog člana u Gibbs-Helmholtz-ovoj jednačini, odnosno za termodinamički uslov ravnoteže presudan faktor postaje temperatura. Za egzotermne reakcije sa negativnom promenom entropije uslov $\Delta G^0<0$ biće ispunjen na nižim temperaturama kada je dominantan uticaj entalpijskog člana, dok za endotermne reakcije sa pozitivnom promenom entropije uslov $\Delta G^0<0$ biće ispunjen na višim temperaturama gde entropijski član postaje dominantan. Znači, kada promena entalpije i entropije za hemijsku reakciju

imaju isti znak, može se naći temperaturna oblast u kojoj je proces termodinamički moguć. Svakako da je od značaja znati temperature pri kojoj ΔG^0 menja znak od pozitivnog u negativan, iznad koje se reakcija dešava spontano. Ova temperatura se dobija izjednačavanjem ΔG^0 sa nulom u Gibbs-Helmholtz-ovoj jednačini odakle je $T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$. U slučaju da je $\Delta G^0>0$, ali brojna vrednost nije velika, to ne znači da reakcija ne teče već samo da je vrednost konstante K<1 i može se i u tom slučaju govoriti o reakcionom prinosu.

Međutim ni sa ovog aspekta termodinamika ne operiše s vremenom kao promenjivom. Termodinamici je nebitno da li će se spontana reakcija završiti trenutno, prema merilima naših čula ili se uopšte ne odigrava merljivom brzinom u poslednjih nekoliko milijardi godina.

➤Hemijska termodinamika ustanovljava još jedno važno obeležje konverzije, a to je, da u pogledu promene energije koja je prati, ukupna energija zavisi samo od početnog i krajnjeg stanja.[12,13,14,15]

1.5.1 TERMODINAMIČKE KARAKTERISTIKE PRELAZNOG STANJA

Po teoriji prelaznog stanja, koja se zasniva na kvantnoj mehanici, a za koju je najzaslužniji Eyring, molekuli pre nego što su u stanju da reaguju, moraju da načine aktivirani kompleks. Aktivirani kompleks $[AB]^*$ predstavlja konfiguraciju atoma koja energetski odgovara vrhu energetske barijere koja razdvaja reaktante od produkata reakcije. Aktiviranom kompleksu odgovara malo rastojanje δ duž reakcione koordinate (reakcionog puta) na vrhu energetske barijere. Aktivirani kompleks predstavlja skup atoma za koji se može uzeti da je sličan običnom molekulu, s tom razlikom što aktivirani kompleks poseduje jednu karakterističnu vibraciju ν u pogledu koje je nestabilan. Ova vibracija dovodi do disocijacije aktiviranog kompleksa u produkte reakcije. Dalje se smatra da je ova karakteristična vibracija ekvivalentna translatornom stepenu slobode koji dovodi do stvaranja produkata reakcije. Aktivirani kompleks je konfiguracija koja postoji kratko, koliko traje i bimolekulski sudar, odnosno približno koliko traje i jedna vibracija veze u molekulu. Današnje merne metode i tehnika nisu u stanju da dokažu postojanje aktiviranog kompleksa, pa ga treba smatrati hipotetičkom konfiguracijom, na kojoj se zasniva teorija prelaznog stanja. Površina potencijalne energije određuje sve dozvoljene sadržaje energije, do kojih dolazi za vreme odigravanja konverzije, u zavisnosti od uzajamnog rastojanja učesnika u reakciji. Tokom konverzije sistem može da ima bilo koji sadržaj energije, ali samo sa površine potencijalne energije. Najverovatnije je da će učesnici u reakciji u svakom trenutku konverzije slediti minimalni sadržaj energije. Između početnog i prelaznog stanja, aktivirani kompleks se može ravnopravno kretati u oba smera, ali samo jednosmerno od prelaznog ka krajnjem stanju, odnosno da aktivirani kompleks koji je postao proizvod, ne može više da se vrati u

reaktante. Iako se tokom napredovanja konverzije između reaktanata i proizvoda ne uspostavlja ravnotežno stanje, pretpostavlja se da se između aktiviranog kompleksa i reaktanata uspostavlja kvazi-ravnotežno stanje. Ravnotežnu koncentraciju aktiviranog kompleksa određuje koncentracija aktiviranog kompleksa nastalog samo iz reaktanata.

Na osnovu teorije prelaznog stanja, odigravanje neke hemijske reakcije može se predstaviti na sledeći način:

$$A + B \Leftrightarrow [AB]^* \rightarrow proizvodi \tag{49}$$

Koncentracija aktiviranog kompleksa $[AB]^*$ se može izraziti preko standardne konstante ravnoteže reakcije građenja aktiviranog kompleksa K^0. Dalje je brzina reakcije raspadanja aktiviranog kompleksa u produkte proporcionalana koncentraciji aktiviranog kompleksa i karakterističnoj vibraciji ν čime se dolazi do Eyring-ove jednačine:

$$k^* = \frac{k_B T}{h} \left(c_M^0\right)^{-\sum \nu} K^0 \tag{50}$$

gde je : k^*- konstanta brzine reakcije građenja aktiviranog kompleksa

$\frac{k_B T}{h}$ -karakteristična vibracija u pogledu koje je prelazno stanja nestabilno i koja se tretira kao klasična vibracija gde je k_B Boltzmann-ova a h Planck-ova konstanta;

K^0-standardna konstanta ravnoteže reakcije građenja aktiviranog kompleksa;

$\sum \nu$ -razlika broja molova aktiviranog kompleksa i reaktanata.

Aproksimacija kvazi ravnoteže reakcije (49) normalnom hemijskom ravnotežom dozvoljava da se prelazno stanje smatra termodinamički definisanim stanjem koga definišu odgovarajuće termodinamičke veličine što znači da važe uobičajene termodinamičke jednačine:

$$\Delta G^* = -RT \ln K^0 \tag{51}$$

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \left(\frac{\Delta H^*}{RT^2}\right)_p = \left(\frac{\Delta U^*}{RT^2}\right)_V \tag{52}$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad \text{odnosno} \quad \Delta A^* = \Delta U^* - T\Delta S^* \tag{53}$$

gde su ΔG^*(odnosno ΔA^*) promena Gibbs-ove (odnosno Helmholtz-ove) energije, ΔH^*(odnosno ΔU^*) promena standardne entalpije (odnosno unutrašnje energije) i ΔS^* promena standardne entropije reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa.

Daljim smenama u jednačinu (50) a za slučaj $\sum \nu = 1$ i logaritmovanjem dobijaju se izrazi:

$$\ln k^* = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad \text{odnosno} \tag{54}$$

$$\ln k^* = \ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta U^*}{RT} \tag{55}$$

Ukoliko bi se jednačine (54) i (55) usaglašavale sa eksperimentalnim podacima, podesnija je jednačina (54) jer se većina eksperimenata u hemijskoj kinetici obavlja pod izobarno-izotermskim uslovima (najčešće na standardnom pritisku). Međutim, činjenica je da je jednačina (55) bliža pretpostavljenom modelu stvaranja aktiviranog kompleksa. Naime, aktivirani kompleks sadrži višak potencijalne energije u odnosu na reaktante, što znači da se u suštini radi o porastu unutrašnje energije početnog stanja kada dospe u prelazno stanje pa je podesnije koristiti jednačinu (55). Ako se jednačina (55) logaritmuje, pa diferencira po temperaturi pretpostavljajući da su veličine ΔU^* i ΔS^* nezavisne od temperature dobija se:

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{\left(\Delta U^* + RT\right)}{RT^2} \tag{56}$$

ako se primeni uobičajena termodinamička veza između ΔH^* i ΔU^*:

$$\Delta U^* = \Delta H^* - p\Delta V = \Delta H^* - \sum \nu RT \tag{57}$$

smenom u jednačinu (56) dobija se:

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{\left(\Delta H^* + \left(1 - \sum \nu\right)RT\right)}{RT^2} = \frac{\left(\Delta H^* + mRT\right)}{RT^2} \tag{58}$$

gde je $m = 1 - \sum \nu$ molekularnost elementarne reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa. $\sum \nu$ je promena broja molova gasovitih učesnika u reakciji odakle sledi da je za reakcije

u rastvoru molekularnost elementarne reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa jednaka jedinici.

Pozivajući se na Arrhenius-ovu definiciju energije aktivacije hem. reakcije:

$$E_a = \left(RT^2\right)\left(\frac{d\ln k^*}{dT}\right) \tag{59}$$

a koristeći jednačinu (58) sledi veza između ΔH^* i E_a:

$$\Delta H^* = E_a - mRT \tag{60}$$

Promena standardne entropije stvaranja aktiviranog kompleksa ΔS^* računa se dalje iz jednačine (55), promena standardne Gibbs-ove energije stvaranja aktiviranog kompleksa ΔG^* iz jednačine (53) a pK vrednost nagrađenog kompleksa iz jednačine (51). [14,15,16]

1.6. HEMIJSKA KINETIKA

Da li će se reakcija, koja je termodinamički moguća, odigrati i kojom brzinom će dostići ravnotežno stanje nemoguće je odrediti iz termodinamičkih podataka. Vrlo često i za $\Delta G^0 << 0$ reakcija ne teče, a to znači da je nečim sprečena odnosno da postoji neka energetska barijera koja uslovljava hemijsku inertnost reaktanata. To je već domen kinetike reakcije, jer bez obzira što je ispunjen termodinamički uslov nije ispunjen kinetički uslov, brzina reakcije je mala. Ovo se obično rešava dodavanjem katalizatora ili povećanjem reakcione temperature ili i jednim i drugim. Osim toga, većina hemijskih reakcija se odvija preko niza stupnjeva; brzina svakog stupnja ponaosob, određena je strukturom i prirodom hemijske veze molekula reaktanata. Proučavanje brzine hemijske reakcije treba da omogući bolje poznavanje ponašanja i transformacija molekula tokom njihove hemijske promene kao i zavisnosti reakcione sposobnosti molekula od njihove elektronske strukture. Ovim pitanjima bavi se hemijska kinetika.

Za razliku od hemijske termodinamike, hemijska kinetika pokušava da nađe odgovore na pitanja zašto se na sobnoj temperaturi neka spontana reakcija odigra trenutno a neka druga, takođe spontana reakcija neće ni da krene. Za hemijsku kinetiku od bitnog značaja je upravo pronalaženje zavisnosti konverzije od vremena i objašnjenje načina ostvarenja konverzije na molekulskom nivou. Krajnje stanje konverzije u hemijskoj kinetici se izjednačava sa ravnotežnim stanjem kako ga definiše hemijska termodinamika.

Brzina hemijske reakcije može zavisiti od mnogo parametara kao što su koncentracija reagujućih supstanci, temperatura, prisustvo nekih drugih supstanci koje ne ulaze u stehiometrijsku jednačinu reakcije i naravno od prirode reagujućih supstanci. Brzina hemijske reakcije koja se odigrava na granici dveju faza zavisiće od površine obe faze kao i od brzine mešanja komponenti.

Prilikom eksperimentalnog određivanja brzine reakcije mora se meriti trenutna koncentracija nekog od učesnika u reakciji zbog čega se moraju koristiti metode koje ne zahtevaju vađenje uzorka iz reakcione smeše ili narušavanje koncentracionog uslova u smeši. Stoga su najviše u upotrebi fizičke metode za kontinuirano praćenje promene neke veličine koja je linearna funkcija koncentracije:

➢optička rotacija, kada je reaktant ili proizvod, optički aktivna supstanca;

➢apsorbanca, kada reaktant ili proizvod selektivno apsorbuje elektromagnetno zračenje u nekoj oblasti talasnih dužina;

➢dielektrična konstanta, ako je reaktant ili proizvod polarna supstanca;

➢provodljivost, ako je reaktant ili proizvod jonska vrsta;

➢pritisak, ako su reaktanti gasovi;

➢indeks prelamanja itd.

Ako nijedna od ovih veličina nije pogodna za merenje onda se obično postupa tako da se reakcija u nekom trenutku vremena zaustavi, bilo hlađenjem, bilo dodatkom neke supstance koja selektivno reaguje sa jednom od supstanci u reakcionoj smeši i na taj način je uklanja iz reakcije. Zatim se vrši hemijska analiza smeše i određuje koncentracija neke pogodne supstance.

Reakcije u gasnoj fazi odigravaju se pri sudaru molekula koji imaju dovoljno visoku energiju da savladaju energetsku barijeru kao i povoljnu geometrijsku orijentaciju. Ukoliko u sudaru ne dođe do reakcije, molekuli se udaljavaju jedan od drugog. Pošto je obično srednji slobodni put veliki, mala je verovatnoća da će se molekuli, koji su se jednom sudarili, sudariti opet. U rastvorima, molekuli se mogu sudariti veliki broj puta, budući da su okruženi molekulima rastvarača koji im ne dozvoljavaju razilaženje posle sudara. Na taj način, molekuli rastvarača grade ″kavez″ oko reagujućih molekula i primoravaju ih da ostanu određeno vreme jedan u blizini drugog. Vreme boravka u ″kavezu″ dva reagujuća molekula je oko 10^{-12} – 10^{-11}s, za koje vreme oni pretrpe i do 10^5 sudara pa je i verovatnoća da dođe do reakcije veća.

Kinetiku reakcija u rastvorima, određuju uglavnom sledeći procesi:

➢brzina kojom udaljeni molekuli prilaze jedan drugom i postaju susedi; to je brzina susretanja;

➤vreme koje molekuli provedu kao susedi pre nego što se raziđu; to je dužina trajanja susreta tokom koga se molekuli mogu sudariti više hiljada puta;

➤orijentacija molekula i energija aktivacije.

Reakcije u rastvorima se mogu odigravati tako da čim reagujući molekuli dođu u susedstvo jedan drugom dolazi do sudara i njihove hemijske transformacije. Kod veoma brzih reakcija (brzina između 10^9-10^{11} $dm^3mol^{-1}s^{-1}$) kao što su jonske reakcije (disocijacija kiselina i baza, reakcije neutralizacije, hidrolize jona i sl.) brzina reakcije zavisi samo od brzine difuzije molekula u rastvoru i to su difuziono kontrolisane reakcije. Brzina difuzije zavisi od prirode rastvarača, radijusa čestica, naelektrisanja jona.[14,15,16]

1.7. KINETIČKE METODE

Kinetičke metode analize, uprkos teškoćama koje uključuju merenja u jednom dinamičkom sistemu, imaju neke prednosti u odnosu na ravnotežne metode:

➤mogu se primeniti na širok spektar hemijskih reakcija kod kojih se ravnotežna merenja ne mogu primeniti zbog njihove sporosti;

➤sporiji reakcioni sistemi mogu dovesti do sporednih reakcija što generalno nije problem kod kinetičkih metoda analize;

➤nekvantitativne reakcije, kojima se ravnotežne metode ne mogu baviti, ne onemogućavaju primenu kinetičkih metoda na njih;

➤kinetičke metode imaju veći potencijal u analizi tragova zbog veće osetljivosti pogotovu kod katalitičkih reakcija;

➤kinetičke metode dozvoljavaju analizu smeša bliskih jedinjenja reakcijom sa zajedničkim reagensom pri različitim brzinama.

S druge strane, najozbiljniji nedostatak kinetičkih metoda je potreba za dobrom reproduktivnošću reakcionih uslova u svakom eksperimentalnom određivanju. Porast u razvoju kinetičkih metoda analize može se objasniti:

➤potrebom za analizom veoma malih količina supstanci u materijalima visoke čistoće, u biološkim uzorcima;

➤potrebom za boljim poznavanjem reakcionog mehanizma;

➤velikom prednošću u instrumentalnoj tehnici posebno na polju automatike i kompjuterizacije.

Kinetičke metode se klasifikuju prema različitim kriterijumima (primenjena metodologija, primenjena instrumentacija i tehnika rada) ali najbolja je podela na katalitiče i nekatalitičke metode data u tabeli 2.

Tabela 2. Klasifikacija kinetičkih metoda analize

Katalitičke	**Neenzimske (homogene)**	
	Prema vrsti reakcije	**Prema efektu supstance koja se analizira**
	Redoks reakcije *Hemiluminiscentne reakcije* *Reakcije kompleksiranja*	*Aktivatorni efekat* *Inhibitorni efekat* *Katalitičke titr*acije
	Enzimske	
	Homogene	*Heterogene*
	Elektrohemijske (homogene)	
Nekatalitičke	*Određivanje pojedinačnih vrsta* *Određivanje komponenata smeše*	

1.7.1. KATALITIČKE REAKCIJE

Najranija kinetička određivanja hemijskih vrsta zasnovana na njihovom katalitičkom efektu datiraju još od 1876. godine kada je Guyard predložio metodu određivanja vanadijuma, katalizatora u reakciji oksidacije anilina kalijum hloratom. Skoro 50 godina kasnije, Sandell i Kolthoff su otkrili katalitički efekat jodida na reakciju oksidacije As(III) sa Ce(IV) i postavili optimalne uslove određivanja jodida.

Najšire govoreći, katalizator se može definisati kao supstanca koja menja brzinu hemijske reakcije bez uticaja na njeno stanje ravnoteže. Prema definiciji Berzelius-a :

- katalizator se kontinualno regeneriše u nekom od stupnjeva, izlazi hemijski nepromenjen na kraju reakcije, ali fizički može biti izmenjen;

- male količine su često dovoljne da prouzrokuju napredovanje reakcije u znatnoj meri;

- nema uticaj na položaj ravnoteže kod povratnih reakcija (u istoj meri utiče na brzine obe reakcije) ali ubrzava dostizanje stanja ravnoteže.

Prema Mottol-i, katalizator je supstanca koja smanjuje energiju aktivacije hemijske reakcije bez uticaja na položaj ravnoteže.

Reakcije katalizovane nekom supstancom, koja se na bazi te reakcije može i odrediti kvantitativno, su poznate kao indikatorske reakcije.

Opšti mehanizam katalitičkih reakcija

Ako se posmatra reakcija:

$$A + B \rightarrow P + Y \tag{61}$$

dejstvo katalizatora C se može odvijati na dva različita načina:

➤građenjem kompleksa sa jednim od reaktanata npr. B

$$B + C \xleftrightarrow{brzo} BC \tag{62}$$
$$BC + A \rightarrow P + Y + C \tag{63}$$

➤reagovanjem sa jednim od reaktanata npr. A do proizvoda reakcije P i aktiviranog stanja katalizatora:

$$A + C \leftrightarrow P + C^* \tag{64}$$
$$C^* + B \xrightarrow{brzo} Y + C \tag{65}$$

Po prvom mehanizmu, gde katalizator ne menja oksidacione stanje, uglavnom se odvijaju reakcije oksidacije vodonik peroksidom u kiseloj sredini kao i metal-katalizovane reakcije razlaganja, supstitucije i hidrolize organskih i neorganskih supstanci. Reakcije u kojima učestvuje vodonik peroksid uglavnom su katalizovane jonima visokog oksidacionog stanja koji grade nestabilne perokso komplekse čijim razlaganjem nastaju radikali $HO^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$ koji zatim reaguju kao oksidansi u reakciji. Reakcije razlaganja, supstitucije i hidrolize su od velikog interesa pošto ih često katalizuju metali koji nemaju slobodne d-orbitale i koji su sa tog aspekta neaktivni katalizatori u redoks reakcijama. Njihova katalitička aktivnost leži u polarizacionom efektu na molekule supstrata ili u efektu orijentacije samog molekula katalizatora što čini reakciju mogućom. Građenje helata ili uopšte kompleksa između katalizatora i supstrata je od najvećeg značaja u takvim katalitičkim procesima.

Najveći broj katalitičkih reakcija se odvija po drugom mehanizmu, u kom građenje C^* uključuje promenu oksidacionog stanja katalizatora. Po pravilu, ove reakcije i metode zasnovane na njima su znatno osetljivije. Ovaj mehanizam je moguć ako su ispunjeni sledeći uslovi:

➤oksidoredukcioni potencijal katalizatora Ec mora biti pozitivniji od potencijala P/A redoks para i negativniji od potencijala B/Y para;

➤direktna interakcija između A i B mora biti termodinamički moguća a sa kinetičkog aspekta spora.

Ove redoks reakcije uključuju i organska i neorganska jedinjenja. Interakcije između katalizatora i nekog organskog jedinjenja (npr. amina ili fenola) generalno uključuju prethodno građenje kompleksa sa prenosom naelektrisanja između obe vrste, čija stabilnost direktno zavisi od pH sredine. S druge strane, neorganska jedinjenja interaguju sa katalizatorom mehanizmom prenosa elektrona i mogu proizvesti nestabilne intermedijere u nekim drugim stupnjevima reakcije.

Homogeno katalitičke reakcije

Ako se izuzmu enzimske i voltametrijske reakcije, homogeno katalitičke reakcije se mogu svrstati u tri glavne kategorije:

1. Opšte katalitičke reakcije
2. Landolt-ove reakcije
3. Oscilatorne reakcije

1. Prva grupa reakcija uključuje redoks i hemiluminiscentne reakcije i reakcije građenja kompleksa i izmene liganada.
   Najveći broj indikatorskih reakcija su po prirodi redoks reakcije i uključuju oksidanse kao što su H_2O_2, O_2 (obično atmosferski), BrO_3^-, ClO_3^-, IO_3^-, IO_4^-, $S_2O_8^{2-}$, Fe(III), Ce(IV), Ag(I) itd. i reduktore kao što su Sn(II), Fe(II), As(III), I^-, $S_2O_3^{2-}$ kao neorganske i amine, fenole, azo boje itd. kao organske. Katalizatori koji se određuju metodama zasnovanim na ovim reakcijama su metali visokog oksidacionog stanja koji imaju slobodne d-orbitale i koji mogu graditi koordinaciono jedinjenje sa jednom od komponenti indikatorske reakcije. To su uglavnom prelazni metali iz neke od sledećih grupa:

   - dvo i trovalentni (Fe, Mn, Cu, Co, Ni itd);
   - četvorovalentni (Zr, Hf, Th);
   - petovalentni (Nb, Ta, V);
   - šestovalentni (Mo, W) i
   - iz grupe platine (Pt, Os, Pd, Ru, Rh, Ir, Ag)

Anjonski katalizatori kao što su jodidi, nitrati i neki drugi određivani su , ali ređe, takođe na bazi ovog tipa reakcija.

Hemiluminiscentne reakcije su vrlo bliske redoks procesima i katalitički efekat se odražava kroz oslobađanje energije zračenja pri katalitičkoj oksidaciji luminola vodonik peroksidom u baznoj sredini. Katalizatori mogu biti metalni joni kao što su Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(III) i Mn(II) pri pH 10-11. Granica detekcije ovih metoda kreće se između 10^{-11} i 10^{-8} moldm^{-3}.

Reakcije građenja kompleksa i izmene liganada su reakcije skorijeg datuma i pružaju mogućnosti određivanja neprelaznih metala kao što su zemnoalkalni metali (pojedinačno ili u dvo i trokomponentnim smešama) kao i lantanoida, amonijaka itd.

2. Neke katalitičke reakcije uključuju duži ili kraći indukcioni period definisan kao interval između dodatka poslednjeg reaktanta (start katalitičke reakcije) i pojave reakcionog proizvoda. Fenomen je prvi proučavao Landolt u reakciji između jodata i sulfita u kiseloj sredini pri čemu, posle izvesnog indukcionog perioda, nastaje jod. Ovaj efekat, nazvan "Landolt-ov efekat" se javlja kod redoks reakcija koje uključuju halogene i ređe kod acido-baznih i reakcija kompleksiranja i može se predstaviti opštim mehanizmom:

$$A + B \xrightarrow{sporo} P \tag{66}$$

$$P + L \xrightarrow{brzo} Y \tag{67}$$

gde je L "Landolt-ov reagens". Ako se spora reakcija ubrzava dodatkom nekog katalizatora smanjuje se indukcioni period koji je istovremeno mera koncentracije katalizatora. Granica detekcije ovih metoda je između 0,1 i 1,0 μgml^{-1}. Wesz i Pntel su predložili jednu varijantu Landolt-ove reakcije za određivanje Mo, Cu i V, katalizatora u reakciji oksidacije jodida sa H_2O_2, BrO_3^- ili $S_2O_8^{2-}$ u prisustvu askorbinske kiseline ili tiosulfata kao Landolt-ovog reagensa.

3. Oscilatorne reakcije se obično primenjuju u objašnjenju bioloških procesa kao što su kontrakcije mišića ili deoba ćelija. Ova objašnjenja su bazirana na cikličnim, periodičnim promenama koncentracije nekog intermedijarnog proizvoda neke katalitičke reakcije što dalje utiče na brzinu katalitičke reakcije. Reakcije katalizovane metalnim jonima koji mogu izmeniti jedan elektron na potencijalu između 0,9 i 1,6 V, kao što je reakcija oksidacije ćilibarne, limunske ili malonske kiseline bromatom koju katalizuje Ce(IV), su tipični predstavnici oscilatornih reakcija:

$$Ce(III) + HBrO_3 \rightarrow Ce(IV) + proizvodi \tag{68}$$

$$Ce(IV) + malonskakiselina \rightarrow Ce(III) + proizvodi \tag{69}$$

Proces se prati fotometrijski ili potenciometrijski i manifestuje se periodičnim promenama koncentracije Ce(IV) što je posledica sledećeg tumačenja: druga reakcija daje bromidne jone, razlaganjem bromoderivata malonske kiseline, koji usporavaju prvu reakciju. Nastali bromidi se troše u reakciji

$$BrO_3^- + Br^- \rightarrow Br_2 \tag{70}$$

što onda usporava prvu reakciju, smanjuje koncentraciju Ce(IV) i katalitički ciklus je ometen. Kada koncentracija Ce(IV) dostigne svoju najmanju moguću vrednost, koncentracija bromida počinje naglo da opada, prva reakcija se značajno ubrzava, koncentracija Ce(IV) raste do vrednosti pri kojoj bromidi počinju naglo da rastu što u ponovnom ciklusu usporava prvu reakciju. Broj ciklusa u jedinici vremena ili recipročna vrednost vremena potrebnog da protekne celokupan broj ciklusa je proporcionalan početnoj koncentraciji reaktanta ili katalizatora.[16,17,18]

1.7.2. PRIMENA KINETIČKIH METODA ANALIZE ZA ODREĐIVANJE KATALIZATORA

Primena bilo koje kinetičke metode za određivanje koncentracije katalizatora podrazumeva grafičku zavisnost promene merene osobine u funkciji od vremena. Katalizator se određuje sa kalibracione prave dobijene odgovarajućom metodom za svaki pojedinačni slučaj.

Kinetičke metode se mogu podeliti prema kinetičkom redu indikatorske reakcije na:

- diferencijalne ili metode pseudo-nultog reda i
- integralne ili metode prvog, pseudo-prvog ili drugog reda.

Za obe metode se može primeniti tehnika tangensa, fiksnog vremena i fiksne koncentracije. Kao posebne metode mogu se navesti metode zasnovane na merenju indukcionog perioda kod Landolt-ovih reakcija kao i metode koje se primenjuju kod nekatalitičkih reakcija zasnovane na kinetičkim krivama. Diferencijalne i integralne metode se najčešće koriste za katalitičke reakcije.

Brzina katalitičke reakcije:

$$A + B \xrightarrow{C} P \tag{71}$$

je $$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][C]_0 + k_1[A] \tag{72}$$

ili $$v = \frac{d[P]}{dt} = k([A]_0 - [P])[C]_0 + k_1([A]_0 - [P]) \tag{73}$$

gde su k i k_1 konstante brzina katalitičke i nekatalitičke reakcije.

Diferencijalne metode

Ove metode obuhvataju reakcije pseudo-nultog reda na osnovu merenja na samom startu procesa odnosno kada se promene u koncentraciji reaktanata ili produkata mogu praktično zanemariti.

Metoda početne brzine. Kod ove metode se [P] može zanemariti u odnosu na $[A]_0$ u jednačini (73) pa integralni oblik jednačine za interval vremena od 0 do t je:

$$[P] = (k[A]_0[C]_0 + k_1[A]_0)t = k'[C]_0 t + k_1' t \tag{74}$$

Grafička zavisnost [P] (odnosno neke merene osobine proporcionalne [P]) u funkciji od vremena za različite koncentracije katalizatora daje prave linije. Metoda se još zove tangensna metoda zato što je nagib prave (brzina reakcije) funkcija samo koncentracije katalizatora:

$$v_0 = \frac{d[P]}{dt} = \tan\alpha \cong \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = k'[C]_0 + k_1' \tag{75}$$

Grafička zavisnost v_0 u funkciji od koncentracije katalizatora $[C]_0$ za seriju rastvora poznate koncentracije katalizatora daje pravu liniju nultog odsečka (ako je brzina nekatalitičke reakcije zanemarljiva) ili neke vrednosti odsečka (ako brzina nekatalitičke reakcije nije zanemarljiva).

Metoda fiksnog vremena. Metoda obuhvata merenje koncentracije reaktanta ili produkta u određenom, fiksiranom momentu od početka reakcije. Jednačina (75) može biti napisana u obliku:

$$\Delta[P] = \left(k'[C]_0 + k_1'\right)\Delta t = k'[C]_0\,\Delta t + k_1'\,\Delta t \tag{76}$$

ako je Δt=const., koncentracija katalizatora će biti direktno proporcionalna promeni koncentracije produkta P indikatorske reakcije. Grafička zavisnost $\Delta[P]$ u f-ji od $[C]_0$ daje pravu liniju nagiba $k'\Delta t$ i odsečka $k'_1\Delta t$. Dalje, ako je $k'_1 \approx 0$ onda je $\Delta[P] = k'\Delta t[C]_0 = k''[C]_0$ i kriva ima odsečak nula i polazi iz koordinatnog početka. Metoda je važeća za bilo koji interval vremena Δt za koji je t_1=0 što obezbeđuje da merenja nisu suviše daleko od starta reakcije.

Metoda fiksne koncentracije. Ova tehnika uključuje merenje potrebnog vremena za dostizanje prethodno zadate promene merene osobine u rastvoru koja je inače proporcionalna koncentraciji npr. proizvoda reakcije. Preuređenjem jednačine (76) dobija se:

$$\frac{1}{\Delta t} = \frac{k'[C]_0 + k_1'}{\Delta[P]} \tag{77}$$

ako je $\Delta[P]$=const. (uslov metode), grafička zavisnost $1/\Delta t$ u funkciji od $[C]_0$ daje pravu liniju nagiba $k'/\Delta[P]$ i odsečka $k_1'/\Delta[P]$. Ako je nekatalitička reakcija isuviše spora jednačina (77) se redukuje:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 \tag{78}$$

gde je $k'' = \frac{k'}{\Delta[P]}$ i kriva ima nulti odsečak. Praktično, metoda uključuje fiksiranje granice merenog parametra (npr. apsorbance) i merenje vremena potrebnog za dostizanje te vrednosti na seriji rastvora poznate koncentracije katalizatora.

Integralne metode

Kada je nemoguće zanemariti [P] u odnosu na $[A]_0$, jednačina (73) se integrali u određenom vremenskom intervalu $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = \left(k[C]_0 + k_1\right)\left(t_2 - t_1\right) \tag{79}$$

za t=0 (start reakcije)

$$\ln\frac{[A]_0}{[A]_0 - [P]} = \left(k[C]_0 + k_1\right)t \tag{80}$$

Ako se reakcija posmatra preko jednog od reaktanata (što nije uvek moguće), t_1 može biti različito od nule, a ako se prati preko produkta, pogodno je uzeti $t_1=0$ pa se može koristiti jednostavniji izraz (80). Ova jednačina je osnova tangensne metode, metode fiksnog vremena i metode fiksne koncentracije.

Tangensna metoda. Preuređenjem jednačine (80) dobija se jednačina:

$$\log\left([A]_0 - [P]\right) = \log[A]_0 - \frac{1}{2{,}303}\left(k[C]_0 + k_1\right)t \tag{81}$$

Grafička zavisnost $\log([A]_0-[P])$ u funkciji od vremena za različite koncentracije katalizatora daje pravu liniju s nagibom koji je funkcija koncentracije katalizatora i odsečkom koji je konstantan za fiksiranu početnu koncentraciju reaktanta A, $[A]_0$. Nagib ovih pravih u funkciji od koncentracije katalizatora daje kalibracionu pravu.

Metoda fiksnog vremena. Iz jednačine (79) ako je Δt=const. sledi:

$$\ln\frac{[A]_1}{[A]_2} = \Delta\left(\ln[A]\right) = k'[C]_0 + k_1' \tag{82}$$

gde je $k'=k\Delta t$, $k_1'=k_1\Delta t$. Grafička zavisnost $\Delta(\ln[A])$ u funkciji od $[C]_0$ za fiksiranu koncentraciju reaktanta A, $[A]_0$, daje kalibracionu pravu.

Metoda fiksne koncentracije. Ako je $\Delta[A]$=const. iz jednačine (79) sledi:

$$\frac{1}{\Delta t} = k''[C]_0 + k_1'' \tag{83}$$

gde je $k'' = \frac{k}{\Delta(\ln[A])}$ i $k_1'' = \frac{k_1}{\Delta(\ln[A])}$ (84)

Jednačina je podjednako važeća bez obzira da li se reakcija prati preko jednog od reaktanata ili preko produkata. Grafička zavisnost $1/\Delta t$ u funkciji od koncentracije katalizatora daje kalibracionu pravu. [16,17,18]

1.8. SULFONOVANI FENOLI KAO REAGENSI U ANALITIČKOJ HEMIJI

U literaturi postoji veliki broj analitičkih metoda za određivanje Fe(III) i Cu(II) u rastvoru kao i metoda u kojima se, kao organski reagensi, javljaju fenolna jedinjenja. Ovde će biti prikazane metode na osnovu kinetičkih merenja (tabela 3.) i na osnovu proučavanja reakcija kompleksiranja (tabele 4a., 4b., 4c. i 4d.) u kojima se kao indikatorske supstance odnosno ligandi javljaju sulfonovani produkti fenola kao i radovi u kojima su određivane konstante protonovanja sulfonovanih fenola (tabela 5.)

Tabela 3. Sulfonovani fenoli kao indikatorske supstance u kinetičkim metodama analize

Analit/ efekat	***Indikatorska reakcija/anal. metoda***	***Linarnost kalibracione prave/greška/LOD[a]***	***Uzorak***	***Ref***
J^-/kat.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata vodonik peroksidom, kis. sredina Spektrofotometrijski - 436,8 nm	10-200 $ngcm^{-3}$ 7,8-1,2% 1,88 $ngcm^{-3}$	min.vode zemljišta	19,20
Fe^{3+}/kat.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata vodonik peroksidom, kis. sredina Spektrofotometrijski - 436,8 nm	2,0-75,0 $ngcm^{-3}$ 7,2-0,5 % 0,16 $ngcm^{-3}$	pijaća voda prirodne vode	21
Cu^{2+}/kat.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata vodonik peroksidom, kis. Sredina Spektrofotometrijski - 436,8 nm	10-300 $ngcm^{-3}$ 6,8-0,5%, 1,8 $ngcm^{-3}$ 0,25-5 $ngcm^{-3}$, 4,7-0,4% sa 2,2`-dipiridilom kao aktivatorom	pijaća voda mleko bunarska voda	22,86
Cr^{6+}/kat.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata vodonik peroksidom, kis. sredina Spektrofotometrijski - 437 nm	0,25-15 $ngcm^{-3}$ <1,25% 0,024 $ngcm^{-3}$	rečna voda biljni uzorci	23
As^{3+}/kat.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata kalijum dihromatom	0,375-3,75 μgcm^{-3} 7,76-4,49 %	otpadne vode u ind.	24,25

	Spektrofotometrijski-436,8 nm	4,5-9,0 μgcm^{-3} 3,1-2,7%	kože	
Ni^{2+}/akt.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata kalijum dihromatom, As(III) katal. Spektrofotometrijski-436,8 nm	23,47-234,76 ngcm^{-3} 7,6-1%	pijaća voda	25,26
PO_4^{3-}/kat.	Oksidacija pirogalol-5-sulfonata vazdušnim kiseonikom, kis. sredina Spektrofotometrijski-437 nm	0,23-9,5 μgcm^{-3} <1,28% 0,031 μgcm^{-3}	vode zemljište	25, 27
Fe^{3+}/kat.	Oksidacija hromotropne kiseline[b] vodonik peroksidom Spektrofotometrijski-440 nm	11,2-167,6 ngcm^{-3} 1,9-1,3%	rečna i morska voda biološki materijali	28
Co^{2+} i Mn^{2+}/kat.	Oksidacija tirona[c] vodonik peroksidom; 2,2'-dipiridil aktivator	0,2 ngcm^{-3}		29
V/kat	Oksidacija hromotropne kiseline bromatom Spektrofotometrijski na 430 nm	5 ngcm^{-3} 2,5%		30
Cu^{2+}/kat.	Oksidacija hromotropne kiseline vodonik peroksidom Spektrofotometrijski na 430 nm	12,7-190,6 ngcm^{-3} 1-2%	Vode Biološki materijal	31

[a]granica detekcije (limit of detection)
[b] dinatrijumova so 4,5-dihidroksinaftalen-2,5-disulfonska kiselina
[c]1,2-dihidroksi-3,5-disulfonska kiselina

Tabela 4a. Sulfonovani fenoli kao ligandi u spektrofotometrijskim metodama analize

Ligand	***Metal***	***Metoda***	***Sastav M:L/ konst. stabilnosti***	***Kal.prava/ greška/LOD/uzorak***	***Ref***
Pirogalol-5-sulfonat	Mo(VI)	Spekt. 325 nm, kis. sredina Jobb-ova, Franck-Ostwald-ova, metoda molskih odnosa	1:2, I=0,1 $\log\beta_{sr}$=7,58 (Franck-Ostwald-ova) $\log\beta_{sr}$=7,76 (Jobb-ova)	0,96-9,60 μgcm^{-3} 2,56-0,92% čelici	32
Pirogalol-5-sulfonat	Fe(III)	Spekt. 680-700 nm Jobb-ova, rastvarač voda/etanol Harvey-Manning-ova metoda	2:1	0,56-3,36 μgcm^{-3} 1,92-0,54% min. vode	33
Pirogalol-5-sulfonat	Fe(III)	Spekt. na 700 nm Harvey-Manning-ova i metoda molskih odnosa i voltametrijski	1:2, pH=2,30 volt. $\log\beta_2$=5,08 spekt. $\log\beta_2$=6,31		34
Monosulf-onovani fenol	Fe(III)	Spekt. 450-510 nm	1:1, I=0,1 $\log\beta'$=3,87		35

		pH=3,4-3,5 Jobb-ova i Harvey-Manning-ova metoda	Jobb-ova metoda		
Sulfonovani 1-naftol	Fe(III)	Spekt. 550-620 nm, pH=3,3 Jobb-ova i Harvey-Manning-ova metoda	1:2, I=0,1 $\log\beta'$=6,11 Jobb-ova metoda		35
Sulfonovani rezorcin	Fe(III)	Spekt. 504 nm,pH=3,0-3,3		0,56-5,6 μgcm^{-3} 3,28-0,84% 0,45 μgcm^{-3} min. vode	36
Tiron	Fe(III) ukupno Fe	Spekt. na 667 nm SIA metoda[a]		Fe(III) 0,15-100 mgL^{-1}, 0,10 mgL^{-1}, 1,3% Fe(II) 0,30-80 mgL^{-1}, 0,15 mgL^{-1} 0,8%	37
Tiron	Fe(III) ukupno Fe	Spekt. na 635 nm SIA metoda[a]		0,002-0,026 $moldm^{-3}$ 0,4% slana voda	38

[a]SIA- sequential injection analysis

Tabela 4b. Sulfonovani fenoli kao ligandi u spektrofotometrijskim metodama analize

Ligand	***Metal***	***Metoda***	***Sastav M:L/ konst. stabilnosti***	***Kal.prava/ greška/LOD/uzorak***	***Ref.***
Tiron	Fe(III)	Spekt.	pH<5,6 1:1 5,7<pH<6,9 1:2, $\log\beta'$=13,12 pH>7 1:3, $\log\beta'$=8,85		39
Tiron	Fe(III) Fe(II)	Spekt. na 560 nm FIA tehnika[a]		$1,8\cdot10^{-5}$-$1,8\cdot10^{-4}$ $molL^{-1}$ 0,2% Fe(III) 0,7% ukupno Fe	40
Tiron	Fe(III)	Potenc. i spekt. pH=2-8	1:1;1:2;1:3; I=0,1		41
Tiron	Fe(III)	Kolorimetrijski	1:1, pH<5 1:2, pH=5,7-6,5 1:3, pH=7		42
Sulfosalicilna kiselina	Fe(III)	Spekt. 480-490 nm Jobb-ova metoda pH=3-4,5	1:1, $\beta=1,13\cdot10^{14}$ 1:2, $\beta=2,14\cdot10^{24}$ 1:3, $\beta=1,25\cdot10^{33}$	2-10 ppm	43

Tiron	Tb(III)	Spektrofluorim. na 317 i 546 nm pH=6,9		Fosfati kao inhibitor 0,005-30 mgL^{-1} 4,1 μgcm^{-3} 3,5%, urin	44
Tiron	Cu(II)	Spektrofluorim. na 294 i 350 nm pH=8,00		$5\cdot10^{-7}$-$1\cdot10^{-5}$ $molL^{-1}$; $3,83\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}$ vode i bronza	45
Tiron	Fe(III)	Spektrofluorim. na 312 i 341 nm pH=4,5		$5\cdot10^{-7}$-$6\cdot10^{-5}$ $molL^{-1}$ $2.8\cdot10^{-6}$ $molL^{-1}$	46
Tiron	Mo(VI)	Spekt. 315 nm pH=4	1:1, I=0,01 $logK'$=5,15	$1,6\cdot10^{-6}$-$2\cdot10^{-4}$ $molL^{-1}$ $8\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}$ 96-102% polimolibdofosfati	47

[a] FIA- flow injection analysis

Tabela 4c. Sulfonovani fenoli kao ligandi u spektrofotometrijskim metodama analize

Ligand	***Metal***	***Metoda***	***Sastav M:L/ konst. stabilnosti***	***Kal.prava/ greška/LOD/uzorak***	***Ref.***
Tiron	In(III)	Spekt.-metoda molskih odnosa pH=3,5	1:1, I=0,25-3,3		48
Tiron	W(VI)	Spekt. 215 i 312 nm pH=4,5	1:1	0,37-37 mgL^{-1} 0,18 mgL^{-1} 0,4%	49
Tiron	Mo(VI)	Spekt.	1:1, pH=4,9 1:2, pH=7	zemljište otpadni materijal	50
Tiron	Fe(III)	Spekt. i kondukt. 660-680 nm 558-568 nm 468-484 nm	1:1, pH=1,5-3,0 1:2, pH=5,8-6,8 1:3, pH=8,7-11,5		51
Tiron	In(III)	Spekt. i potenc.	1:1; 1:2; 1:3		52
Tiron	Fe(III)	Fotomet. 470 nm, bazna sredina		0,4-10 ppm 0,42-1,4%	53
Tiron	Be(II), Cu(II),	Potenciometrijski	log K(Al): 15,48;14,61;12,72		54

	Al(III)		log K(Cu):15,08;13,69 log K(Be):12,51;10,66		
Tiron	La, Ce,Pr, Nd,Sm,Gd,Tb, Dy, No,Y	Potenciometrijski	1:1; 1:2; 1:3, I=0,05-0,2 Redosled stabilnosti: Ho>Dy>Y>Tb>Gd>S>Nd>Pr>Ce>La		55
Tiron	Cu(II)	Spekt., kondukt., potenc., kis.sredina	1:1; $\log K_1$=14,21 1:2		56
Tiron, difenilguanidin	Ti(IV)	Spekt. 370-390 nm pH=5-6	1:2:3	4,8-48 µg/25 cm^3 4,8-0,8%	57
Tiron	Trovalentni lantanoidi sem La, Pr, Ce	Potenc.	1:1 1:2, I=0,5 Stabilnost raste s porastom atomskog broja		58
Tiron	Co(II)	Fotometrijski 340 nm pH=9,6	1:2	0,5-10 ppm 0,0154 µg/cm^3	59

Tabela 4d. Sulfonovani fenoli kao ligandi u spektrofotometrijskim metodama analize

Ligand	***Metal***	***Metoda***	***Sastav M:L/ konst. stabilnosti***	***Kal.prava/ greška/LOD/uzorak***	***Ref***
Tiron	In(III)	Spekt. na 310 nm, pH=5-6		0,37 µg/cm^3 legure Zn i Cd	60
Tiron	Ti(IV)	Spekt. na 420 nm pH=5,2-5,6		2-100µg/50cm^3 metali, legure, keramički materijal	61
Tiron i katehol	Ni(III)	Spekt.	1:1 helat, I=0,1 Sa kateholom $2{,}18\cdot10^9$ Sa tironom $2{,}53\cdot10^9$		62
Tiron i nitrilotriacetatna kiselina	Bi(III)	Potenc.	1:1 i 1:2 1:1:1 u prisustvu oba liganda		63
Tiron	V(IV)	Spekt. na 410 nm, pH=11 Amper.	1:2 Konst.razlaganja $K=2{,}1\cdot10^{-3}$, spekt. $K=1{,}8\cdot10^{-3}$, amper.	Spektr. $5\cdot10^{-5}$ $molL^{-1}$ Amp.$5\cdot10^{-7}$ $molL^{-1}$	64

Tiron	Ga(III)	Spekt. na 310 nm Jobb-ova, pH=3	helat,1:1, I=0,02-0,2 $K=1,07\cdot10^{-5}$-$3,04\cdot10^{-5}$		65
Tiron	B(III)	Spekt. na 306 nm pH=7,4-7,5	1:1		66
Tiron	CeO_2	Spekt. na 500 nm Jobb-ova i metoda molskih odnosa	1:3 $K=1,76\cdot10^{-4}$	4-60 ppm CeO_2	67
Tiron	U_3O_8	Spekt. na 373 nm pH=2-3,5		4-400 ppm U_3O_8	68
Tiron	Fe(III)	Spekt.	1:2 na 560 nm i pH=4,5 1:3 na 480 nm i pH=8	$C_{Fe}\leq24\mu gcm^{-3}$	69
Tiron	Mo(VI)	Pulsna voltametrija		0,01-21,0 $ngmL^{-1}$ 0,006 $ngmL^{-1}$ 1,3-0,9% pijaća i rečna voda, biljni materijal	70
Tiron i nitrilotriacetatna kiselina	Tb(III)	Spekt. Apsorpciona i emisiona		$1\cdot!0^{-7}$-$1\cdot!0^{-6}$ $moldm^{-3}$ 2%	71
Tiron	Cu(II)	Spekt. na 375 nm pH=6,1-6,9	1:2 $K=5,3\cdot10^{-6}$	10-160 ppm 2,94%	72

Tabela 5. Vrednosti konstanti protonovanja nekih sulfonovanih fenola

Ligand	***Elektrolit/jonska sila/temperatura***	***$logK_1$***	***$logK_2$***	***Ref.***
2,3-dihidroksibenzen sulfonska kiselina	KNO_3, 0,1 M, 25^0C	11,92	8,40	73
	KNO_3, 0,1 M, 20^0C	12,80	8,50	74
	KNO_3, 0,1 M, 30^0C	12,16	8,26	75
4,5-dihidroksibenzen--1,3-disulfonska kiselina	KCl, 0,1 M, 25^0C	11,96	7,46	76
	KCl, 0,1 M, 25^0C	11,93	7,41	77
	$NaClO_4$, 0,2 M, 25^0C	11,97	7,69	78
	$NaClO_4$, 0,2 M, 30^0C	11,97	7,69	79
	KNO_3, 0,1 M, 25^0C	11,65	7,45	73

4-monosulfo-1-naftol	KCl, 0,1 M, 25^0C	7,43		80

Eksperimentalni deo

2.1 PROGRAM EKSPERIMENTALNOG RADA:

Istraživanja u okviru proučavanja sistema: mono i disulfonovani hidrohinoni-joni metala imala su za cilj sledeće aktivnosti:

✔ **karakterizacija mono i disulfonovanog produkta hidrohinona:**

- praćenje vremenske stabilnosti vodenih rastvora ovih produkata;

- ispitivanje uticaja pH sredine na ponašanje ovih produkata;

- oksidacija u prisustvu vodonik peroksida;

- kompleksiranje s Fe(III);

-određivanje konstanti protonovanja.

✔ **proučavanje ravnoteža u kompleksirajućim sredinama mono i disulfonovani hidrohinon- Fe(III):**

-određivanje maksimuma apsorpcionog spektra;

- određivanje optimalnog rastvarača;

-ispitivanje uticaja pH sredine na reakciju građenja kompleksa;

-određivanje sastava i konstante stabilnosti kompleksa;

- određivanje termodinamičkih parametara reakcije kompleksiranja;

-razrada nove spektrofotometrijske metode za određivanje Fe(III) u rastvoru;

-ispitivanje tačnosti, reproduktivnosti i selektivnosti predložene metode;

-primena metode na realne uzorke.

✔ **ispitivanje katalitičkog efekta Fe(III) i Cu(II) jona na reakciju oksidacije mono i disulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini:**

-ispitivanje uticaja pH sredine i svakog pojedinačnog učesnika u reakciji na brzinu reakcije;

-određivanje reda reakcije u odnosu na svakog učesnika;

-postavljanje kinetičkih jednačina ispitivanih procesa;

-ispitivanje uticaja temperature na brzinu reakcije i izračunavanje konstanti brzina;

-određivanje termodinamičkih parametara reakcije građenja aktiviranog kompleksa;

-razrada metoda za određivanja ovih jona u rastvoru;

-izračunavanje granice detekcije;

-ispitivanje tačnosti, reproduktivnosti i selektivnosti predložene metode;

-primena metoda na realne uzorke.

Reakcije oksidacije i reakcije kompleksiranja praćene su spektrofotometrijski. Za obradu kinetičkih parametara primenjena je diferencijalna varijanta tangensne metode zbog linearne zavisnosti apsorbance sistema u toku prvih 8 minuta odigravanja reakcije.

2.2 APARATI:

- UV-VIS Spektrofotometar, Perkin Elmer Lambda 15 sa kvarcnim kivetama optičkog puta 10 cm za sva spektrofotometrijska merenja. Termostatiranje obezbeđeno spoljnim termostatom povezanim s kivetama duplih zidova čime je voda određene temperature stalno proticala kroz spoljni omotač kiveta i održavala potrebnu radnu temperature

- Automatski titrator Metrohm Dosimat 665

- Analitička vaga Mettler Toledo

- pH metar Tacussel Issis 20000

- dejonizator

- termostat

- automatske varijabilne pipete

2.3. REAGENSI:

- 2,5-dihidroksi-monosulfonska kiselina, kalijumova so ; $C_6H_5O_5SK$; Merck, p.a.
- 2,5-dihidroksi-1,4-benzendisulfonska kiselina, kalijumova so; $C_6H_4O_8S_2K_2$;Acros Organics, USA, p.a.
- H_2O_2, 30%, p.a. Merck
- $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, p.a. Merck
- $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, p.a. Merck

- $HClO_4$, p.a. Merck
- $NaClO_4$, p.a. Merck
- NaOH, p.a. Merck
- KOH, p.a. Merck
- etanol 95%, Zorka Pharma
- neorganske soli za praćenje selektivnosti

2.4. RASTVORI:

- Osnovni rastvor Fe(III) (c=0,5980 $moldm^{-3}$ za monosulfonovani hidrohinon i c=0,0605 $moldm^{-3}$ za disulfonovani hidrohinon kod merenja na bazi kompleksiranja i $c=1,05\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$ kod kinetičkih merenja) pripreman rastvaranjem soli u 0,1 $moldm^{-3}$ $HClO_4$. Rastvori standardizovani kompleksometrijski.[81]Radni rastvori stabilni duže vreme i čuvani u PVC posudama.

- Radni rastvori Fe(III) potrebnih koncentracija pravljeni na dan rada razblaživanjem osnovnog rastvora sa 0,1 $moldm^{-3}$ $HClO_4$ kod kompleksa, odnosno dejonizovanom vodom (električne provodljivosti do 0,1 μScm^{-1}) kod kinetičkih merenja.

- Osnovni rastvor Cu(II) ($c=0,96\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$) pravljen rastvaranjem soli u dejonizovanoj vodi. Rastvor standardizovan kompleksometrijski. [81] Rastvor stabilan duže vreme i čuvan u PVC posudi.

- Radni rastvori Cu(II) potrebnih koncentracija pravljeni na dan rada razblaživanjem osnovnog rastvora dejonizovanom vodom.

- Radni rastvori monosulfonovanog i disulfonovanog hidrohinona pravljeni na dan rada rastvaranjem potrebne mase soli u 0,1 $moldm^{-3}$ $HClO_4$ kod merenja na bazi kompleksiranja odnosno u dejonizovanoj vodi kod kinetičkih merenja.

- Radni rastvori H_2O_2 pravljeni na dan rada razblaživanjem 30% rastvora. Rastvor standardizovan permanganometrijski.[82]

- Radni rastvor $NaClO_4$ (c=1,50 $moldm^{-3}$) pravljen rastvaranjem potrebne mase soli u dejonizovanoj vodi.

- Osnovni rastvor $HClO_4$ (c=1,0 $moldm^{-3}$) pravljen razblaživanjem 70% kiseline dejonizovanom vodom i standardizovan potenciometrijski.[82] Radni rastvori pravljeni na dan rada razblaživanjem osnovnog.

- Titrival NaOH (c=0,1 $moldm^{-3}$)

- Titrival KOH (c=0,1 $moldm^{-3}$)

✔ Radni rastvori neorganskih soli za ispitivanje selektivnosti pravljeni rastvaranjem potrebne mase tih soli u dejonizovanoj void tako da koncentracija ispitivanog jona u sistemu može da bude i do 1000 puta veća od koncentracije jona koji se određuje.

Za održavanje inertne atmosfere i mešanja rastvora tokom titracije korišćen je azot prećišćavan propuštanjem kroz 10% NaOH a zatim kroz 10% H_2SO_4.

2.5. POSTUPAK RADA:

✔ metode na bazi kompleksiranja

Ispitivanja ravnoteža u navedenim kompleksirajućim sredinama su pokazala da se u vodenoj sredini kao konkurentna reakcija javlja oksidacija liganda (mono i disulfonovanog hidrohinona) Fe^{3+} jonima što je izbegnuto uvođenjem vodeno-etanolne sredine (80 zap.% etanola). U tom cilju je od ukupno 25,0 cm^3 sistema koji je sadržavao vodene rastvore metala, liganda, kiseline i elektrolita za održavanje konstantne jonske sile, 20,0 cm^3 je bio etanol. Radi održavanja potrebnog pH rastvora, radni rastvori metala i liganda su pravljeni u 0,10 $moldm^{-3}$ $HClO_4$ i ukupna zapremina vodenog dela smeše od 5,0 cm^3 obezbeđivana je dodatkom 0,10 $moldm^{-3}$ $HClO_4$. Pripremljeni rastvori su termostatirani i snimani apsorpcioni spektri 5 minuta od momenta dodatka metala. Kao referentni rastvor korišćen je 80% (zap.) rastvor etanola.

✔ metode na bazi kinetičkih merenja

Potrebne zapremine indikatorske supstance, oksidansa, kiseline i elektrolita za održavanje konstantne jonske sile rastvora (ukupna zapremina 15,0 cm^3) stavljane su u posebne krakove četverokrake posude i termostatirane do potrebne temperature. 1,5 minuta od momenta mešanja svih komponenti snimane su kinetičke krive, odnosno praćena promena apsorbance na zadatoj talasnoj dužini od vremena. Kao referentni rastvor korišćena je dejonizovana voda.

✔ potenciometrijske metode

Potenciometrijski je titrovano po 20,0 cm^3 2,50 $mmoldm^{-3}$ mono i disulfonske kiseline sa 100 $mmoldm^{-3}$ NaOH u 0,10 $moldm^{-3}$ NaCl u inertnoj atmosferi azota. Sistem za titraciju se sastoji od pH-metra, automatske birete za dodavanje titracionog sredstva, magnetne mešalice, suda za titraciju i sistema za uvođenje inertnog gasa (sistem ispiralica). Sud za titraciju je stakleni balon s dvostrukim zidovima između kojih protiče termostatirana voda ($25{,}0 \pm 0{,}1^0C$). U sud je uronjena kombinovana elektroda i cev za dovod azota. Sva merenja su vršena uz kontinualno propuštanje azota kroz rastvor uz stalno mešanje magnetnom mešalicom. Dodavanje titranta vršeno je automatskom biretom u najmanjim zapreminama od 0,002 cm^3.

Za obradu dobijenih podataka primenjeni kompjuterski programi: OriginPro 6.1, CorelDRAW 12, ChemDraw Ultra 7.0 i Hyperquad program za izračunavanje konstanti protonovanja.

2.6. PRIPREMA UZORAKA VOĆA I POVRĆA ZA ANALIZU SADRŽAJA Fe^{3+} i Cu^{2+}

- 50 g soka (uzorak I) isceđenog na sokovniku iz prethodno usitnjenog voća i povrća (cvekla, bela rotkva, jagoda i kupina) pripremani su po postupku suve mineralizacije uzorka[83]: uzorak se postepeno suši na peščanom kupatilu dok sva tečnost potpuno ne ispari, a zatim potpuno sagori u peći za žarenje u toku 24 sata na 450-500° C. Ohlađeni suvi ostatak se ovlaži s nekoliko kapi vode a zatim doda 1,00 cm^3 conc. HNO_3. Zatim se lagano zagreva dok se ne uklone azotovi oksidi. Postupak se ponovi još dva puta. Sadržaj se kvantitativno prenese u normalni sud kroz filter papir (zbog neznatnog nemineralizovanog ostatka) rastvorom HNO_3 (1:2). Talog se ispira i sud dopuni dejonizovanom vodom do zapremine od 50,0 cm^3 (uzorak II). Uzorci se čuvaju u PVC posuđu.

- U cilju određivanja Cu(II), feri joni, koji ometaju određivanje bakra, se iz pripremljenog uzorka soka odvajaju sledećim postupkom ekstrakcije: 50,0 cm^3 uzorka II, pripremljenog mineralizacijom soka, 500,0 cm^3 dietiletra i HCl do koncentracije od 6,00 $moldm^{-3}$ dodati u levak za odvajanje. Pri tome nagrađeno kompleksno jedinjenje $HFeCl_4$ mućkati u vremenu od 3 min. Odvojiti faze i vodeni deo dopuniti do 50,0 cm^3. Iz ovako pripremljenog uzorka (uzorak III) određivan sadržaj bakra. [84,85,86]

- Uzorci soka ceđene kupine i jagode (uzorak III) za određivanje Cu (II) kinetičkim metodama uparavani su na zapreminu od 25,0 cm^3. Za analizu je uzimano 10,0 cm^3 ovako pripremljenog uzorka. Primenjena je metoda standardnog dodatka.

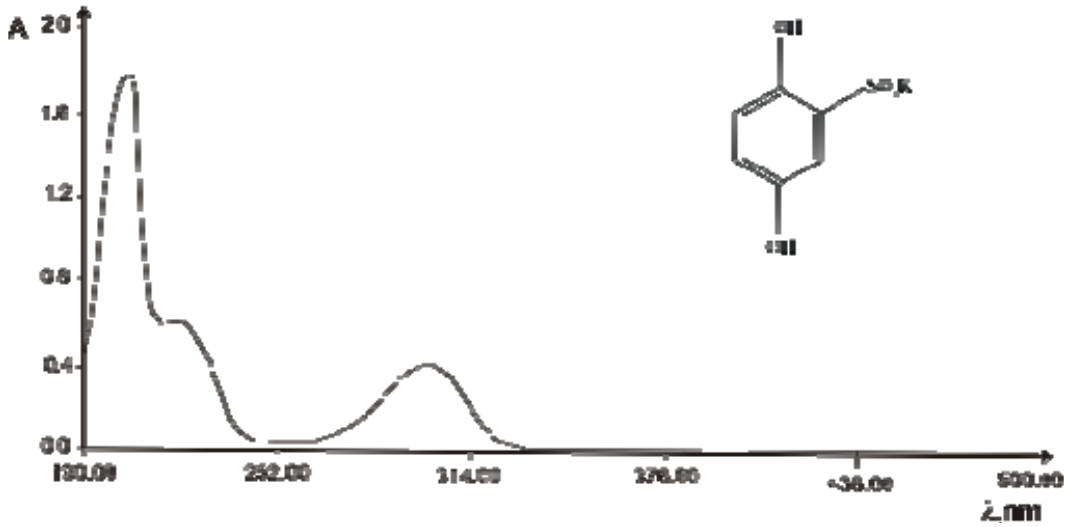
- Uzorci soka ceđene bele rotkve (uzorak II) za određivanje Fe(III) kod kinetičkih određivanja razblaživani su do zapremine od 250,0 cm^3. Za analizu je uzimano 0,2 cm^3 ovako pripremljenog uzorka. Primenjena je metoda kalibracione prave.

- Uzorci soka ceđene cvekle (uzorak II) za određivanje Fe(III) na bazi kompleksiranja uparavani su na zapreminu od 5,0 cm^3. Za analizu je uzimano 0,5 cm^3 ovako pripremljenog uzorka. Primenjena je metoda standardnog dodatka.

Rezultati i diskusija

3.1. MONOSULFONOVANI PRODUKT HIDROHINONA KARAKTERIZACIJA

Na slici 15. je prikazan apsorpcioni spektar vodenog rastvora kalijumove soli monosulfonovanog hidrohinona (u daljem tekstu KSHy) koncentracije $c=1{,}00\cdot10^{-5}$ $moldm^{-3}$, pH rastvora 5,76, praćen vremenski u toku dva sata. Na spektru se zapažaju apsorpcioni maksimumi na 203, 219 i 300 nm čiji se položaji i intenziteti ne menjaju s vremenom odnosno so je vremenski stabilna.



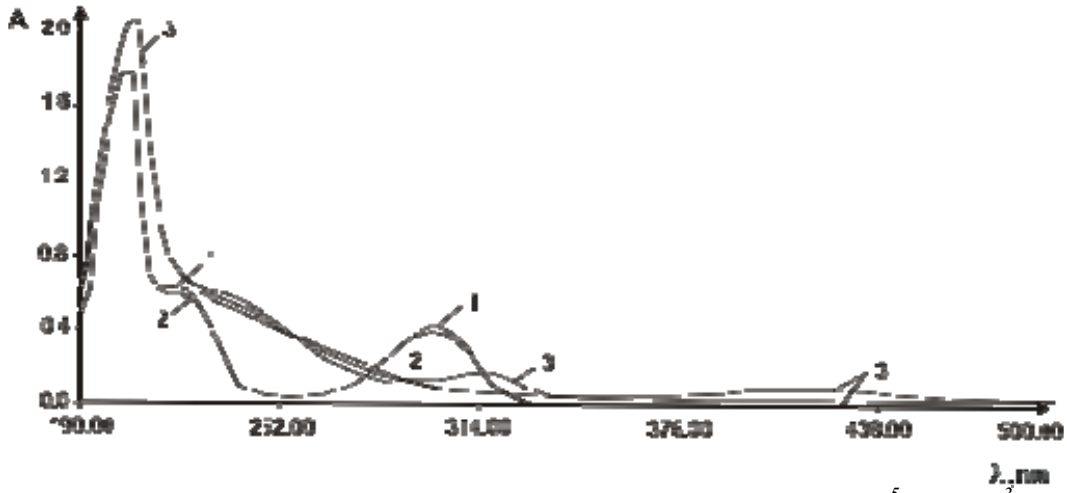
Slika 15. Apsorpcioni spektar vodenog rastvora KSHy $c=1{,}00\cdot10^{-5}$ $moldm^{-3}$; pH=5,76; t=20,0±0,1^{0}C.

Dodatkom rastvora $HClO_4$ c=0,10 $moldm^{-3}$ vodenom rastvoru soli $c=1{,}00\cdot10^{-5}$ $moldm^{-3}$ (pH=2,15) dolazi do blagog pada intenziteta apsorpcionih maksimuma (slika 16. kriva 2) kao posledica protonovanja u kiseloj sredini. Iz literature[87] je poznato da se, s obzirom na elektron-donorsko dejstvo hidroksidne grupe, u kiseloj sredini može očekivati protonovanje fenolnih jedinjenja na o- ili p- ugljenikovom atomu aromatičnog prstena ili na kiseonikovom atomu OH grupe što dovodi do stvaranja σ-kompleksa; π-kompleksa ili oksonijum jona.

Dodatkom 0,10 $moldm^{-3}$ KOH (pH=10,29, slika 16. kriva 3) zapažaju se evidentne promene u apsorpcionom spektru: batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma na 219 i 300 nm i pojava novog apsorpcionog maksimuma na 430 nm što je posledica oksidacije fenolnih jedinjenja vazdušnim kiseonikom u baznoj sredini [88, 89] čiji intenzitet tokom vremena raste dok na 319 nm opada. Pojava izobestičke tačke ide u prilog činjenici da se stvara nov, oksidacioni proizvod.

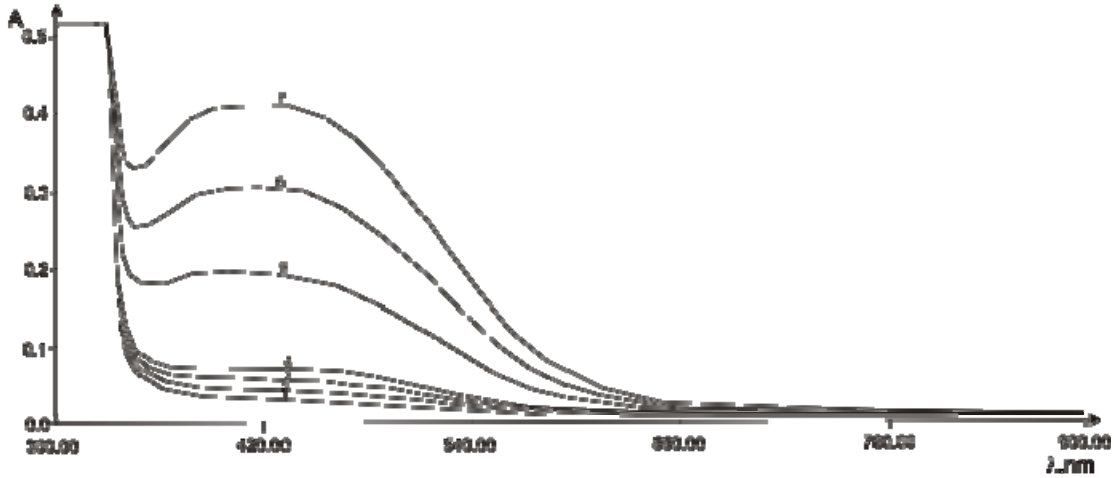
Kinetička i termodinamička proučavanja vazdušne oksidacije hidrohinona (velika negativna vrednost promene slobodne energije) pokazuju da se hidrohinon spontano

oksiduje vazdušnim kiseonikom na optimalnoj temperaturi od 20°C i pH=10,5 i prelazi u odgovarajući hinon. Smanjenje pH (9,3-10,5) smanjuje brzinu oksidacije dva puta.[90]



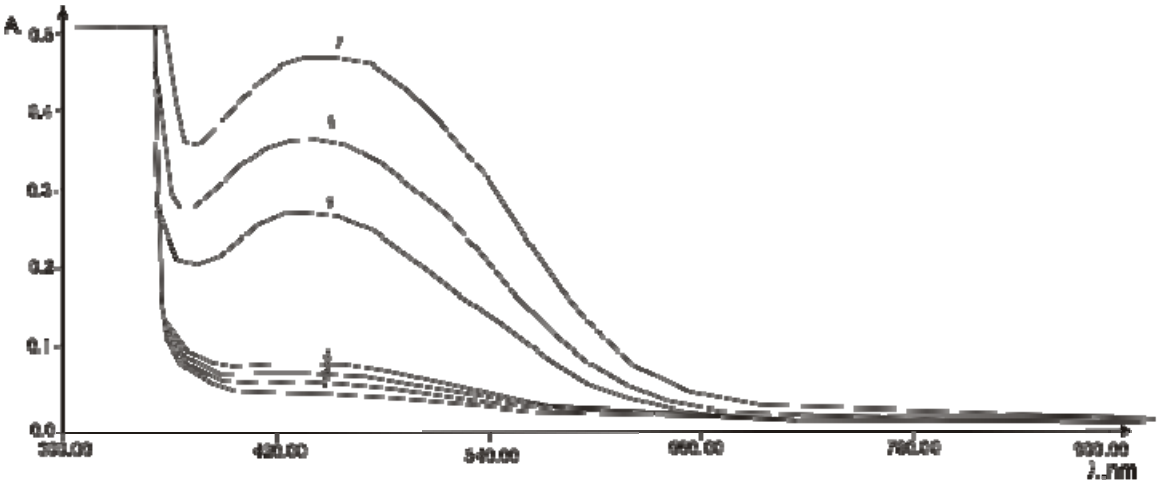
Slika 16. Apsorpcioni spektar vodenog rastvora KSHy c=1,00·10^{-5} moldm^{-3}; 1-pH=5,76; 2-pH=2,15; 3-pH=10,29-vremenski na 0,5 min; t=20,0±0,1^{0}C.

U kiseloj sredini fenolna jedinjenja pa i njihovi sulfonovani produkti mogu biti oksidovani nekim oksidacionim sredstvom. Na slici 17. krive 1,2,3,4 prikazan je apsorpcioni spektar sistema KSHy (c=4,00·10^{-3} moldm^{-3}) + H_2O_2 (c=2,67·10^{-2} moldm^{-3}) + $HClO_4$ (c=2,67·10^{-4} moldm^{-3}) praćen vremenski na 0,5 min i krive 5,6,7 isti sistem s dodatkom 14,9 ngcm^{-3} Fe(III). Zapaža se apsorpcioni maksimum na ≈420 nm koji potiče od oksidacije ove soli, čiji intenzitet raste tokom vremena. Takođe je očigledan i katalitički efekat Fe(III) jona.



Slika 17. Apsorpcioni spektri sistema: 1,2,3,4-KSHy (c=4,00·10^{-3} moldm^{-3}) + H_2O_2 (c=2,67·10^{-2} moldm^{-3}) + $HClO_4$ (c=2,67·10^{-4} moldm^{-3}) vremenski na 0,5 min; 5,6,7- KSHy (c=4,00·10^{-3} moldm^{-3}) + H_2O_2 (c=2,67·10^{-2} moldm^{-3}) + $HClO_4$ (c=2,67·10^{-4} moldm^{-3}) + Fe (III) (c=14,9 ngcm^{-3}) vremenski na 0,5 min; I=0,1 t=22,0±0,1^{0}C.

Isti, katalitički efekat, ali pri mikrogramskim koncentracijama, zapaža se pri dodatku Cu(II) jona sa apsorpcionim maksimumom na ≈440 nm (slika 18.).



Slika 18. Apsorpcioni spektri sistema: 1,2,3,4-KSHy (c=3,72·10^{-3} moldm^{-3}) + H_2O_2 (c=6,93·10^{-2} moldm^{-3}) + $HClO_4$ (c=4,00·10^{-5} moldm^{-3}) vremenski na 0,5 min; 5,6,7- KSHy (c=3,72·10^{-3} moldm^{-3}) + H_2O_2 (c=6,93·10^{-2} moldm^{-3}) + $HClO_4$ (c=4,00·10^{-5} moldm^{-3}) + Cu(II) (c=1,00 μgcm^{-3}) vremenski na 0,5 min; I=0,1 t=25,0±0,1^{0}C.

U literaturi je prisutno dosta radova koji su se bavili proučavanjem reakcija oksidacije hidrohinina različitim oksidacionim sredstvima: sa dihromatom u 50% etanolnoj sredini[91]; sa Np(VI) u perhloratnoj sredini[92]; sa vodonik peroksidom u prisustvu različitih katalizatora[93]: Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Mn^{2+} ; Cu^{2+} (kalibraciona prava u intervalu koncentracije od 5-100 ngcm^{-3})[94]; fosfati (osetljivost 0,5 μgcm^{-3})[95]; Cu^{2+} u prisustvu 2,2'-dipiridila kao aktivatora (osetljivost 2·10^{-5} μgcm^{-3} odnosno 2·10^{-5} μgcm^{-3})[96,97]; Cu^{2+} u prisustvu piridina kao aktivatora u različitim organskim rastvaračima (osetljivost 2·10^{-4} μgcm^{-3} u 20 zapr.% DMSO i 5·10^{-4} μgcm^{-3} u 30 zapr.% DMF)[98]; Cu^{2+} takođe u prisustvu piridina (osetljivost 0,5 ngcm^{-3})[99].

Oksidacija organskih supstrata smešom Fe(II)/H_2O_2 u kiseloj sredini poznata je pod nazivom Fenton-ova reakcija. Mehanizam je složen i tumačenja su različita i može se prikazati serijom radikalskih lančanih reakcija: [100]
- stvaranje hidroksi radikala:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \Rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \qquad (85)$$

- nastali Fe^{3+} joni mogu dalje reagovati sa H_2O_2 pri čemu nastaju hidroperoksi radikali:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \Rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \qquad (86)$$

- Fe^{2+} joni mogu biti regenerisani u reakciji Fe^{3+} sa organskim intermedijarnim radikalima:

$$Fe^{3+} + R^{\bullet} \Rightarrow Fe^{2+} + R^{+} \tag{87}$$

Takođe su dalje moguće i sledeće reakcije:

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \Rightarrow H_2O + H^{+} + O_2^{-} \tag{88}$$
$$O_2^{-} + Fe^{3+} \Rightarrow Fe^{2+} + O_2 \tag{89}$$
$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \tag{90}$$

Ukupna reakcija predstavlja zapravo razlaganje vodonik peroksida Fe(II) jonima:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{Fe(II)} 2H_2O + O_2 \tag{91}$$

Sistemi Fe(III)/H_2O_2 i Cu(II)/H_2O_2 zovu se reagensi Fenton-ovog tipa koji su takođe sposobni da oksiduju organske supstrate ali su često manje reaktivni od samog Fenton-ovog reagensa.

Reakcija katalitičkog raspada H_2O_2 u smeši sa solima bakra protiče analogno sistemu sa gvožđem prema reakcijama:[101]

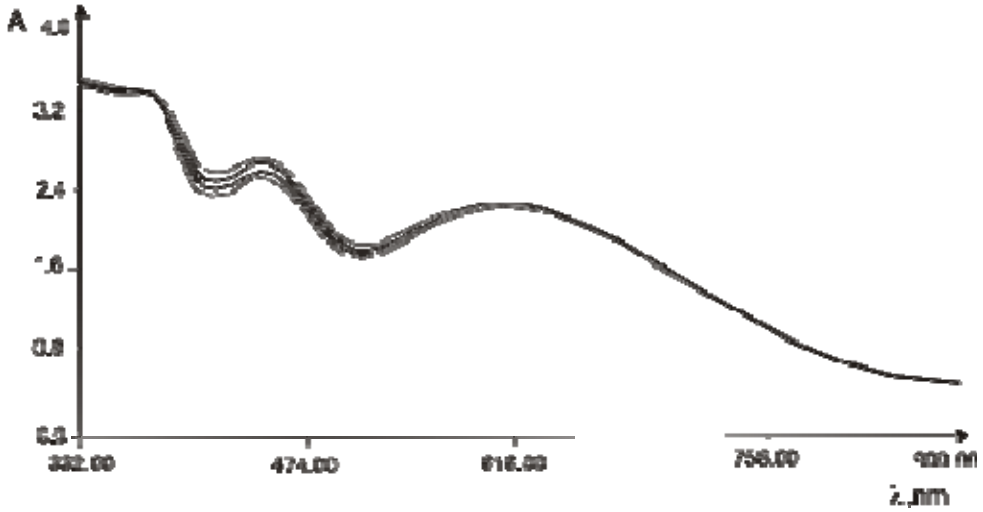
$$Cu^{2+} + H_2O_2 \Rightarrow Cu^{+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \tag{92}$$
$$Cu^{+} + H_2O_2 \Rightarrow Cu^{2+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \tag{93}$$

Neki autori smatraju da se mehanizam reakcija Fenton-ovog tipa odigrava preko nastajanja različitih kompleksnih vrsta:[102]

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \Rightarrow \left[\overset{III}{Fe}OOH\right]^{2+} + H^{+} \tag{94}$$
$$\left[\overset{III}{Fe}OOH\right]^{2+} \Rightarrow Fe^{2+} + OOH^{\bullet} \tag{95}$$
$$\left[\overset{III}{Fe}OOH\right]^{2+} \Rightarrow \left[\overset{IV}{Fe}O\right]^{2+} + OH^{\bullet} \tag{96}$$
$$\left[\overset{III}{Fe}OOH\right]^{2+} \Rightarrow \left[\overset{V}{Fe}O\right]^{3+} + OH^{-} \tag{97}$$

Pri dodatku većih koncentracija Fe(III) (mikrogramske količine) vodenom rastvoru KSHy dolazi do pojave indigo-plave boje. U vidljivom delu apsorpcionog spektra zapažaju se dva nova apsorpciona maksimuma, jedan na ≈440 nm, koji potiče od oksidacije KSHy i drugi na ≈600 nm koji potiče od kompleksiranja. Na slici 19. je dat

apsorpcioni spektar smeše KSHy+ Fe(III) (početne koncentracije $1{,}66\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$) u vodi kao rastvaraču praćeno vremenski na 0,5 min. Zapaža se porast absorbance na 440 nm vremenski znatno brže od porasta na 600 nm. S obzirom na to da se ne primećuje izobestička tačka, znači da reakcije idu paralelno, odnosno da se ne radi o oksidaciji nagrađenog kompleksa. Sledi zaključak da je voda nepogodan rastvarač za dalja ispitivanja.



Slika 19. Apsorpcioni spektar sistema KSHy + Fe(III), voda rastvarač. Početne koncentracije metala i liganda $1{,}66\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$; I=0,1 (regulisano rastvorom KCl); t=21,0±0,1^{0}C, vremenski na 0,5 min.

U literaturi je prisutno dosta podataka o kompleksima Fe(III) sa ligandima fenolnog tipa kao što je: fenol (sastav 1:1; logβ=7,6)[103,104]; supstituisani fenoli (suspstituenti CH_3, NO_2, Br, F, Cl, I, CHO, CN)[105-108]; pirokatehol (helat sastava 1:1)[109] kao i podataka o kompleksima hidrohinona sa različitim metalima: V(IV)[110] sastava 1:1; Cu(II) sastava 1:1, pK=8, I=0 u slabo kiseloj sredini[111]; polimerni helati sa Cu(II)[112]; Ti(IV)[113] u prisustvu oksalne kiseline $\left[TiO\left(C_2O_4\right)\left(C_6H_5O_2\right)_2\right]^{2-}$; Ti(IV) u 72,3% perhlornoj kiselini (M:L=1:2)[114]; Ti, W, Nb u vodenim rastvorima sumporne kiseline različitih koncentracija[115].

Zapaženi katalitički efekti Fe(III) i Cu(II) jona u reakciji oksidacije monosulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini pri konstantnoj jonskoj sili rastvora regulisanoj rastvorom $NaClO_4$ će u daljem delu rada biti iskorišćeni za razradu novih kinetičkih metoda određivanja ovih jona u rastvoru.

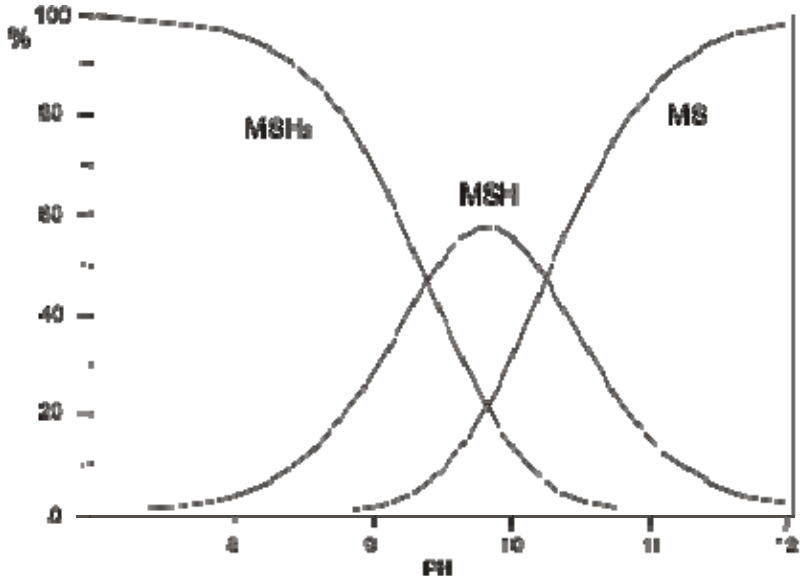
Reakcija građenja kompleksa iskorišćena je u daljem radu za razvoj nove spektrofotometrijske metode određivanja Fe(III) u rastvoru.

U okviru karakterizacije ovog produkta potenciometrijski su određene konstante protonovanja OH grupa .

Vodenom rastvoru K-soli monosulfonovanog hidrohinona c=2,50·10^{-3} moldm^{-3} zapremine 20,00 cm^3 dodata je hlorovodonična kiselina u cilju protonovanja liganda tako da je početna, ukupna koncentracija H^+ jona iznosila 6,26·10^{-3} moldm^{-3}. Rastvor je zatim titrovan rastvorom NaOH c=0,10 moldm^{-3} u različitim zapreminama od 0,002 do 0,050 cm^3 do pH=10,188.

Na osnovu izmerene vrednosti pH rastvora i ukupne (stehiometrijske) koncentracije vodoničnih jona i koncentracije liganda kao slabe kiseline, mogu se dobiti eksperimentalno određene vrednosti srednjeg protonskog broja Z_H^e po jednačini 21 (Poglavlje 1.4.1.) a na osnovu jednačine 23 (Poglavlje 1.4.1.) i izračunate vrednosti srednjeg protonskog broja Z_H^c. Izračunavanje konstanti protonovanja primenom programa Hyperguad se vrši tako što se zadaju početne aproksimacije konstanti protonovanja, β_n^0 pri čemu se za početno stanje, po definiciji, kada se ne obrazuje protonovana forma, uzima da je $\beta_0^H = K_0^H = 1$ a zatim se vrši prilagođavanje funkcije $Z_H^c = f(\beta n, h)$ tako da minimalno odstupa od vrednosti $Z_H^e = f(-\log h)$. Ovo prilagođavanje se vrši dok se ne dobije najbolje slaganje između Z_H^e i Z_H^c. Ako se ne postigne dobro slaganje u prvoj iteraciji postupak se ponavlja, s tim što se u svakoj narednoj iteraciji daju poboljšane vrednosti konstanti protonovanja. Na taj način su u petoj iteraciji određene konstante protonovanja ovog produkta $\log K_1$=9,39 i $\log K_2$=10,25 na 298K.

Na slici 20. je data kriva raspodele neprotonovanog produkta i njegovih protonovanih oblika kao molski udeo vrste u funkciji od pH.

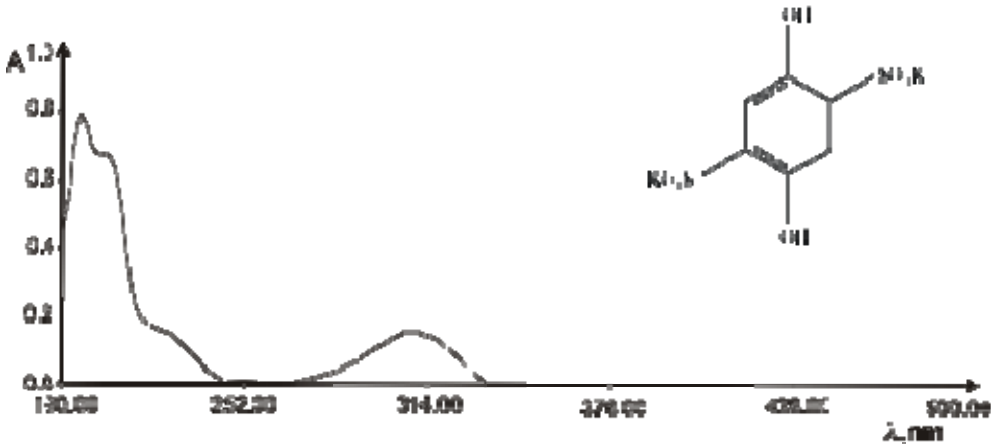


Slika 20. Krive raspodele monosulfonske kiseline i njenih protonovanih vrsta u funkciji od pH

3.2. DISULFONOVANI PRODUKT HIDROHINONA

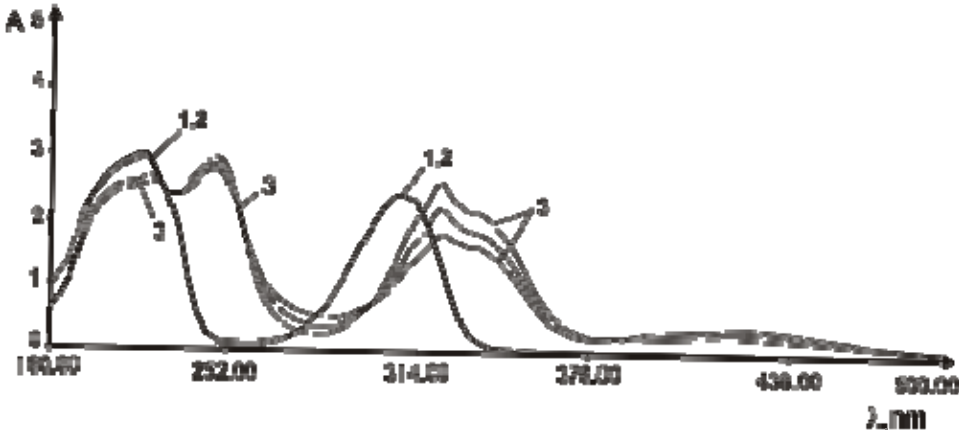
KARAKTERIZACIJA

Na slici 21. je prikazan apsorpcioni spektar vodenog rastvora kalijumove soli disulfonovanog hidrohinona (u daljem tekstu K_2S_2Hy) koncentracije c=6,00·10^{-7} moldm^{-3}, pH rastvora 5,28, praćen vremenski u toku dva sata. Na spektru se zapažaju apsorpcioni maksimumi na 196 nm, 204 nm, 224 nm i 309 nm. Položaj i intenzitet apsorpcionih maksimuma se ne menja tokom vremena što ukazuje na dobru vremensku stabilnost soli.



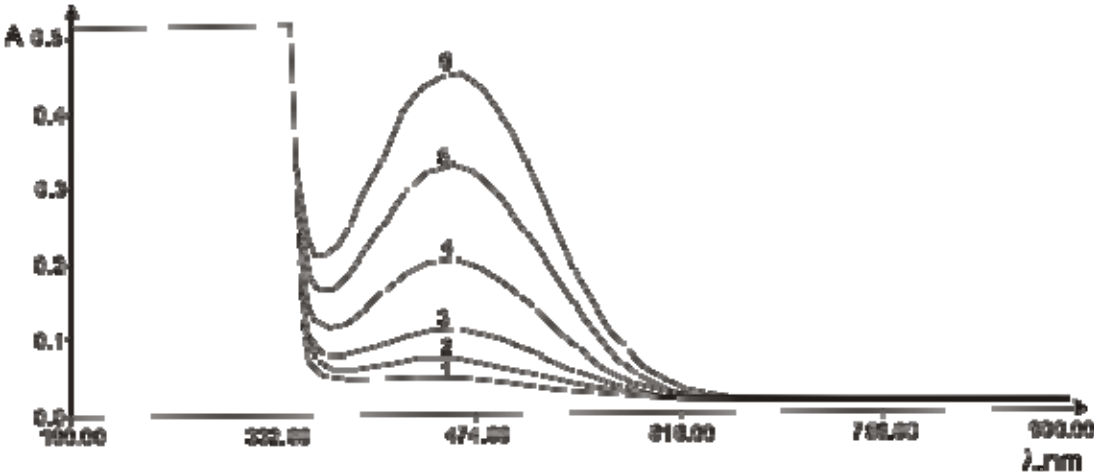
Slika 21. Apsorpcioni spektar vodenog rastvora K_2S_2Hy $c = 6{,}00 \cdot 10^{-7}\ moldm^{-3}$ pH=5,28; t=20,0±0,1^{o}C

Dodatkom 0,10 moldm^{-3} $HClO_4$ vodenom rastvoru soli c=5,00·10^{-5} moldm^{-3} (pH do 2,24) dolazi do blagog pada intenziteta apsorpcionih maksimuma na 196 nm i 224 nm (slika 22. kriva 2) kao posledica protonovanja u kiseloj sredini. Međutim, u baznoj sredini (pH=9,95) regulisanoj dodatkom 0,10 moldm^{-3} KOH pri koncentraciji K_2S_2Hy od c=5,00·10^{-5} moldm^{-3} (pri nižim koncentracijama efekat je manje uočljiv) rastvor se boji žuto (nov apsorpcioni maksimum na ≈430 nm čiji intenzitet vremenom raste) (slika 22. kriva 3).Takođe dolazi do pomeranja ostalih apsorpcionih maksimuma i pada intenziteta istih kao posledica oksidacije vazdušnim kiseonikom.



Slika 22. Apsorpcioni spektar vodenog rastvora K_2S_2Hy $c = 5{,}00 \cdot 10^{-5}$ $moldm^{-3}$
1-pH=5,28; 2-pH=2,24; 3-pH=9,95, vremenski na 0,5 min; t=20,0±0,1^oC

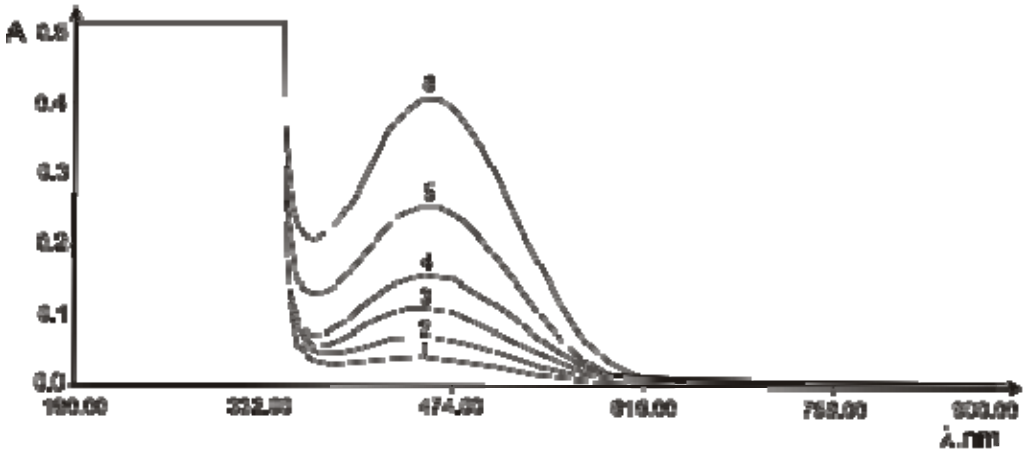
U kiseloj sredini fenolna jedinjenja pa i njihovi sulfonovani produkti mogu biti oksidovani nekim oksidacionim sredstvom. Na slici 23. krive 1,2,3 prikazan je apsorpcioni spektar sistema K_2S_2Hy (c=2,00·10^{-3} moldm^{-3}) +H_2O_2 (6,00·10^{-2} moldm^{-3}) praćen vremenski na 0,5 min i krive 4,5,6 istu reakciju sa dodatkom 18,7 ngcm^{-3} Fe(III). Zapaža se nov apsorpcioni maksimum na 450 nm koji potiče od oksidacije ove soli kao i katalitički efekat Fe(III) jona u reakciji oksidacije K_2S_2Hy vodonik peroksidom u kiseloj sredini pri konstantnoj jonskoj sili rastvora.



Slika 23. Apsorpcioni spektri sistema:
1,2,3- K_2S_2Hy (c=2,00·10^{-3} moldm^{-3}) + H_2O_2(6,00·10^{-2} moldm^{-3}) vremenski na 05 min;
4,5,6- K_2S_2Hy (c=2,00·10^{-3} moldm^{-3}) +H_2O_2(6,00·10^{-2} moldm^{-3})+Fe(III) (18,7 ngcm^{-3})

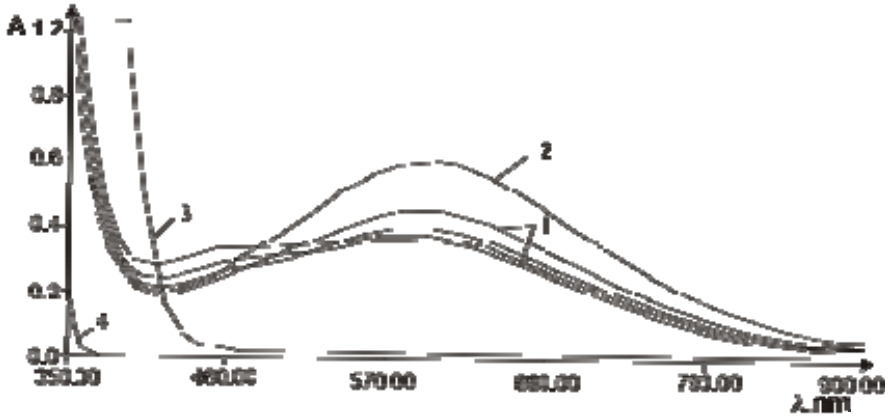
vremenski na 0,5 min; $HClO_4$ c=2,40·10^{-4} moldm^{-3}; I=0,1; t=22,0±0,1^{o}C

Isti, katalitički, efekat, ali pri mikrogramskim koncentracijama, zapaža se pri dodatku Cu(II) jona sa maksimumom apsorpcije na 450 nm (slika 24.).



Slika 24. Apsorpcioni spektri sistema:
1,2,3-K_2S_2Hy (c=2,67·10^{-3} moldm^{-3}) +H_2O_2 (2,67·10^{-2} moldm^{-3}) vremenski na 0,5 min;
4,5,6- K_2S_2Hy (c=2,67·10^{-3} moldm^{-3})+H_2O_2 (2,67·10^{-2} moldm^{-3})+
Cu(II) (8,47μgcm^{-3}) vremenski na 0,5 min; $HClO_4$ c=2,67·10^{-5} moldm^{-3}; I=0,1;
t=20,0±0,1^{o}C

Pri dodatku većih koncentracija Fe(III) (mikrogramske količine) vodenom rastvoru K_2S_2Hy dolazi do pojave indigo-plave boje što se na apsorpcionom spektru manifestuje pojavom apsorpcionog maksimuma na oko 600 nm. Na slici 25. dati su apsorpcioni spektri smeše Fe(III)-K_2S_2Hy u vodi kao rastvaraču praćeno vremenski (kriva1)($c_{Fe(III)} = c_{K_2S_2Hy} = 1{,}20 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$); u etanolu (80zap.%) (kriva 2) ($c_{Fe(III)} = c_{K_2S_2Hy} = 2{,}40 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$); apsorpcioni spektar vodenog rastvora $FeCl_3x6H_2O$ $c = 6{,}00 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$ (kriva 3) i apsorpcioni spektar vodenog rastvora K_2S_2Hy $c = 6{,}00 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$. Sa slike se zapaža da konstituenti kompleksa ne apsorbuju u oblasti u kojoj apsorbuje nagrađeni kompleks. Apsorpcioni spektar smeše Fe(III)-K_2S_2Hy u vodi istih koncentracija kao u etanolu nije bilo moguće snimiti (brzo se gubi boja) što ukazuje na činjenicu da je kompleks u vodi izuzetno nestabilan što se manifestuje padom apsorbance na 600 nm i pojavom apsorpcionog maksimuma na 450 nm (karakterističnom za oksidaciju) čiji intenzitet tokom vremena raste.



Slika 25. Apsorpcioni spektri:
1-Fe(III)-K_2S_2Hy u vodi vremenski ($c_{Fe(III)} = c_{K_2S_2Hy} = 1{,}20 \cdot 10^{-3}\ moldm^{-3}$;I=0,1);
2- Fe(III)-K_2S_2Hy u etanolu (80 zap.%) vremenski na 0,5 min
($c_{Fe(III)} = c_{K_2S_2Hy} = 2{,}40 \cdot 10^{-4}\ moldm^{-3}$;I=0,1);
3-$FeCl_3x6H_2O$ c=6,00·10^{-3} $moldm^{-3}$;4-K_2S_2Hy c=6,00·10^{-3} $moldm^{-3}$; t=20,0±0,1^oC

Zapaženi katalitički efekti Fe(III) i Cu(II) će u daljem delu rada biti iskorišćeni za razvoj novih kinetičkih metoda određivanja ovih jona u rastvoru.

Reakcija građenja kompleksa sa maksimumom apsorpcije na ~600 nm biće iskorišćena daljem radu za razvoj nove spektrofotometrijske metode određivanja Fe(III) u rastvoru.

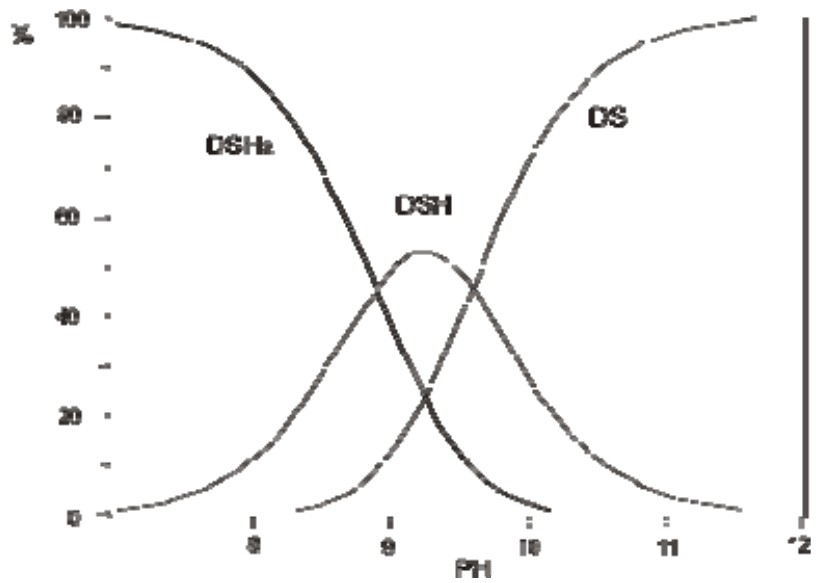
U okviru karakterizacije ovog produkta potenciometrijski su određene konstante protonovanja OH grupa .

Vodenom rastvoru K-soli disulfonovanog hidrohinona c=2,50·10^{-3} $moldm^{-3}$ zapremine 20,00 cm^3 dodata je hlorovodonična kiselina u cilju protonovanja liganda tako da je početna, ukupna koncentracija H^+ jona iznosila 6,26·10^{-3} $moldm^{-3}$. Rastvor je zatim titrovan rastvorom NaOH c=0,1 $moldm^{-3}$ u različitim zapreminama od 0,002 do 0,050 cm^3 do pH=9,327.

Na osnovu izmerene vrednosti pH rastvora i ukupne (stehiometrijske) koncentracije vodoničnih jona i koncentracije liganda kao slabe kiseline, mogu se dobiti eksperimentalno određene vrednosti srednjeg protonskog broja Z_H^e po jednačini 21 (Poglavlje 1.4.1) a na osnovu jednačine 23 (Poglavlje 1.4.1) i izračunate vrednosti srednjeg protonskog broja Z_H^c. Izračunavanje konstanti protonovanja primenom programa Hyperguad se vrši tako što se zadaju početne aproksimacije konstanti protonovnja, β_n^0 pri čemu se za početno stanje, po definiciji, kada se ne obrazuje protonovana forma, uzima da je $\beta_0^H = K_0^H = 1$ a zatim se vrši prilagođavanje funkcije

$Z_H^c = f(\beta n, h)$ tako da minimalno odstupa od vreednosti $Z_H^e = f(-\log h)$. Ovo prilagođavanje se vrši dok se ne dobije najbolje slaganje između Z_H^e i Z_H^c. Ako se ne postigne dobro slaganje u prvoj iteraciji postupak se ponavlja, s tim što se u svakoj narednoj iteraciji daju poboljšane vrednosti konstanti protonovanja. Na taj način su u četvrtoj iteraciji određene konstante protonovanja ovog produkta $\log K_1$=8,90 i $\log K_2$=9,60 na 298 K.

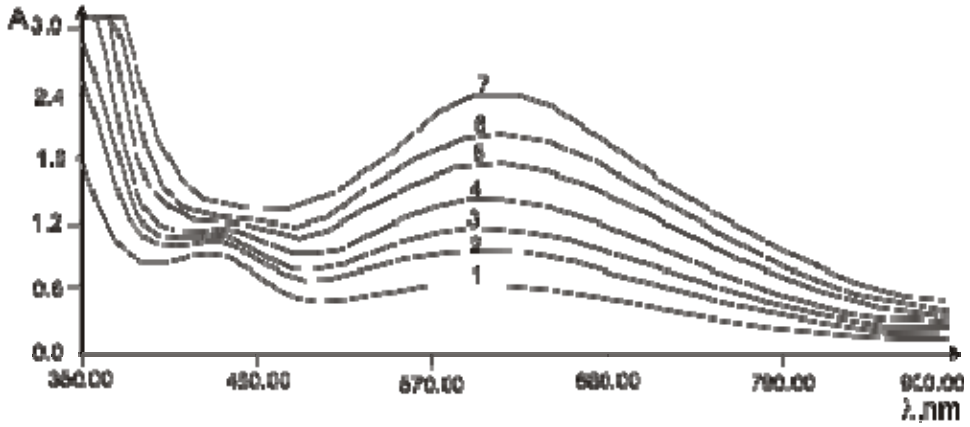
Na slici 26. je data kriva raspodele neprotonovanog produkta i njegovih protonovanih oblika kao molski udeo vrste u funkciji od pH.



Slika 26. Krive raspodele disulfonske kiseline i njenih protonovanih vrsta u funkciji od pH

3.3. ISPITIVANJE RAVNOTEŽA U KOMPLEKSIRAJUĆOJ SREDINI Fe(III)-KSHy

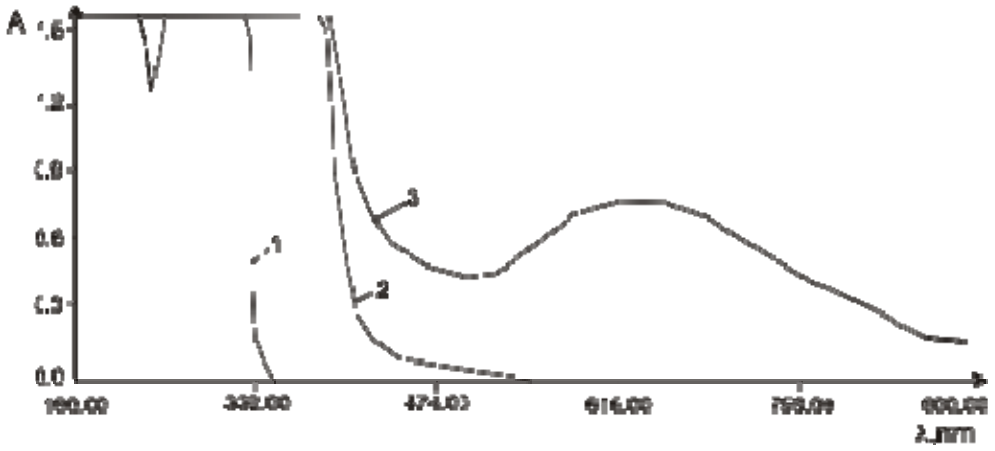
U postupku određivanja optimalnog rastvarača u kome bi se umanjila ili potpuno izbegla oksidacija kao konkurentna reakcija reakciji građenja kompleksa a u cilju dobijanja što osetljivije analitičke metode, snimani su apsorpcioni spektri smeše KSHy+Fe(III) u vodeno-alkoholnim sredinama različitog zapreminskog udela etanola pri konstantnoj jonskoj sili rastvora regulisanoj rastvorom KCl i prikazani na slici 27.



Slika 27. Apsorpcioni spektar sistema KSHy + Fe(III). Početne koncentracije $6{,}66\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$; I=0,1; t=21,0±0,1^{0}C. 1-rastvarač $H_2O+C_2H_5OH$ (80:20 zap.); 2-70:30; 3-60:40; 4-50:50; 5-40:60; 6-30:70; 7-20:80.

Sa slike se zapaža da sa smanjenjem sadržaja vode raste apsorbanca kompleksa na ≈600 nm a opada intenzitet apsorpcione trake na ≈430 nm koja potiče od produkata oksidacije KSHy. U 80 zap.% etanolu izostaje apsorpciona traka od oksidacije pa se može reći da reaktanti potpuno "idu" u kompleks. U daljem toku ispitivanja korišćena je ova vodeno-alkoholna sredina. Na slici 28. dati su apsorpcioni spektri kompleksa i konstituenata kompleksa iz čega se vidi da metal i ligand ne apsorbuju u oblasti u kojoj apsorbuje kompleks.

Raniji radovi pokazuju da stabilnost npr. kompleksa Ti(IV)-katehol[116] raste u seriji primenjenih rastvarača: voda < dimetilformamid < dioksan < metil alkohol < etil alkohol < propil alkohol < izo-propil alkohol < aceton. Takođe u radovima koji se bave proučavanjem uticaja sredine na stabilnost koordinacionih jedinjenja govori se o linearnoj zavisnosti termodinamičke konstante stabilnosti kompleksa $[Fe(tiron)]^-$ [117] i molskog udela etanola u smeši etanol-voda odnosno recipročne vrednosti dielektrične konstante rastvarača. Do istih rezultata došlo se i pri proučavanju kompleksa $[In(tiron)]^-$.[118]

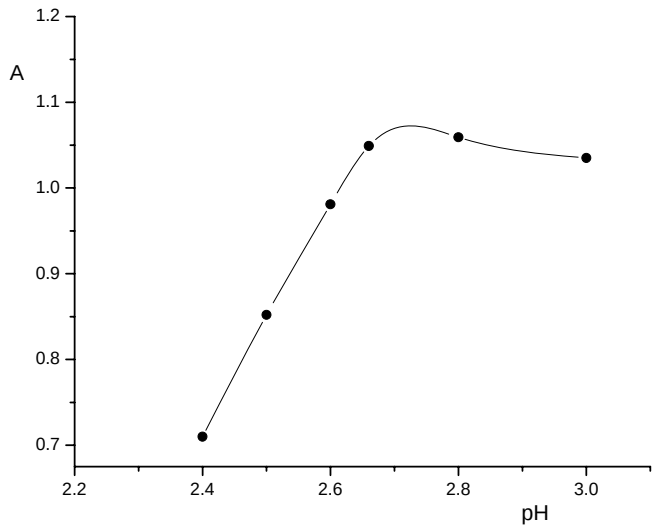


Slika 28. Apsorpcioni spektri:1-KSHy ($c=2,00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$);
2-Fe(III) ($c=2,00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$);
3-KSHy+Fe(III) ($c_{KSHy}=c_{Fe(III)}= 2,00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$)
u 80% zap. etanolu; I=0,1; t=21,0±0,1^{0}C

U postupku određivanja optimalnog elektrolita za održavanje konstantne jonske sile rastvora zapaženo je da apsorbanca raste za oko 60% kada se umesto KCl koristi $NaClO_4$ iz razloga inertnosti perhloratnog jona prema kompleksiranju. U daljem postupku korišćen je rastvor $NaClO_4$ za održavanje konstantne jonske sile rastvora.

Praćenjem vremenske stabilnosti nagrađenog kompleksa u toku 1 sata zapaža se pad absorbance na λ_{max} za oko 1% bez izmena u položaju apsorpcionih traka što ne ometa postupak daljeg ispitivanja nagrađenog kompleksa.

Uticaj pH sredine (regulisan dodavanjem 1,0 $moldm^{-3}$ $HClO_4$ i 0,1 $moldm^{-3}$ KOH) ispitan je snimanjem apsorpcionih spektara sistema KSHy+Fe(III) ($c_{KSHy}=c_{Fe(III)}=$ $1,92\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$) pri različitim pH vrednostima. Na slici 29. data je zavisnost A na λ_{max} u funkciji od pH sa koje se zapaža da najveću apsorbancu ima rastvor na pH=2,80 (osnovni sistem bez dodatka kiseline ili baze). U kiselijoj sredini opada apsorbanca bez izmena u položaju apsorpcionih traka dok je dodatak baze praćen izmenama u spektru (opadanje apsorbance i pomeranje apsorpcionog maksimuma). (Prilog, tabela 1.)

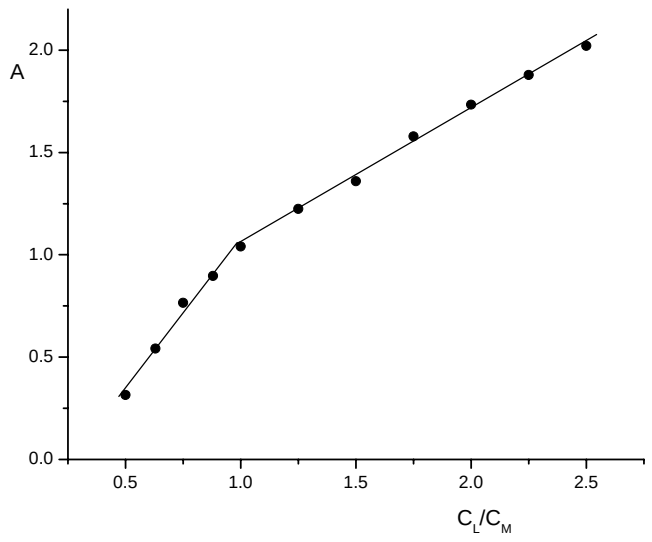


Slika 29. Zavisnost absorbance kompleksa od pH sredine na λ_{max}.
$c_{KSHy}=c_{Fe(III)}= 1,92\cdot10^{-3}$ moldm^{-3}, I=0,1; t=20,0±0,1^{0}C.

Na osnovu uticaja pH na reakciju formiranja kompleksa, neki autori[34] tumače mogući mehanizam kompleksiranja preko sulfo grupe kod kompleksa Fe(III)-sulfonovani pirogalol. Početni porast apsorbance kompleksa sa porastom pH dovode u vezu sa povećenom disocijaciojom sulfo grupe do neke maksimalne apsorbance pri pH optimalnom za proučavanje kompleksa. Dalji porast pH vodi opadanju apsorbance što je, po autorima, posledica razgradnje odnosno disocijacije kompleksa ili formiranja kompleksa nekog drugog sastava. Drugi autori[42] koji su kolorimetrijski proučavali sistem Fe(III)-tiron, smatraju da je promena broja liganada koji se vezuju za metal takođe funkcija koncentracije vodoničnih jona i da građenje tri vrste kompleksa: pH<5 tamno plavi kompleks; 5,7<pH<6,5 ljubičasti i na pH=7 crveni kompleks, ide preko kiseonika iz OH grupe pri čemu se grade stabilni helati. U prilog njihovoj pretpostavci ide činjenica da analogni reagens- katehol, koji se u strukturi razlikuje od tirona odsustvom sulfo grupa u 3,5 položaju, takođe gradi crveni kompleksni jon FeL_3^{3-} i plavu so $FeL_2Na\cdot H_2O$ gde je veza metal-ligand svakako jedino moguća preko kiseonika OH grupe.

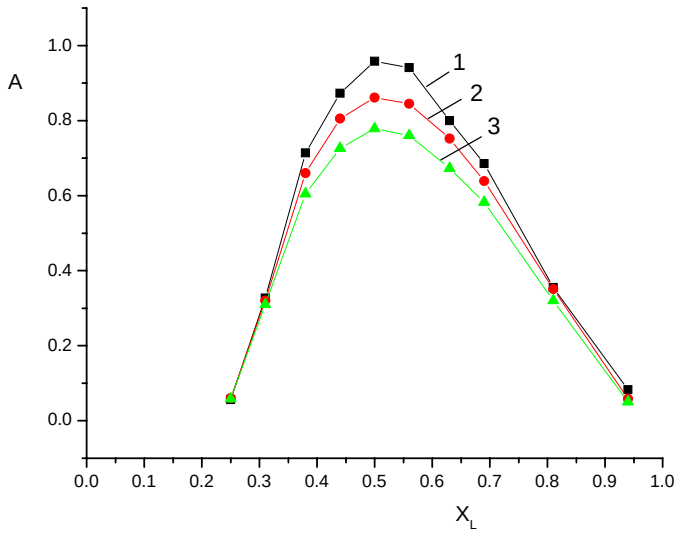
Sastav nagrađenog kompleksa određen je metodom molskog odnosa i Jobb-ovom metodom. Kod obe metode pH rastvora je bio niži (pH=2,35±0,05) nego što je pH rastvora sa maksimalnom apsorpcijom iz prethodne zavisnosti. Razlog tome je odabrana tehnika rada (Poglavlje 2.5.) koja obezbeđuje najbolju moguću reproduktivnost merenja.

Na slici 30. je data zavisnost apsorbance kompleksa u funkciji od odnosa c_L/c_M (metoda molskih odnosa). Koncentracija Fe(III) je održavana konstantnom $1,92\cdot10^{-3}$ moldm^{-3} a koncentracija KSHy je varirana od $0,96\cdot10^{-3}$ moldm^{-3} do $4,8\cdot10^{-3}$ moldm^{-3}. Sa slike se zapaža da se gradi kompleks sastava 1:1. Oblik zavisnosti ukazuje na građenje nestabilnog kompleksa jer i posle sastava 1:1, s daljim povećanjem koncentracije liganda apsorbanca i dalje raste. Vrednosti λ i A u Prilogu, tabela 2.



Slika 30. Zavisnost apsorbance kompleksa od c_L/c_M.
$c_{Fe(III)}$= 1,92·10^{-3} moldm^{-3}; c_{KSHy}=0,96·10^{-3} moldm^{-3} – 4,8·10^{-3} moldm^{-3},
I=0,1; t=20,0±0,1^{0}C; λ=642,4 nm.

Na slici 31. je data zavisnost apsorbance kompleksa od udela liganda na 642,4 nm na tri temperature (Jobb-ova kriva). Snimani su apsorpcioni spektri rastvora u kojima je variran odnos metala i liganda ali tako da je u dobijenoj seriji rastvora zbir stehiometrijskih koncentracija metala i liganda konstantan i iznosi 3,84·10^{-3} moldm^{-3}. Vrednosti λ i A u Prilogu, tabele 3 i 4 . Presek tangenti povučenih na bočne strane krive daje sastav nagrađenog kompleksa (1:1) a asimetričnost i zaobljenost krivih ukazuje na građenje kompleksa manje stabilnosti.



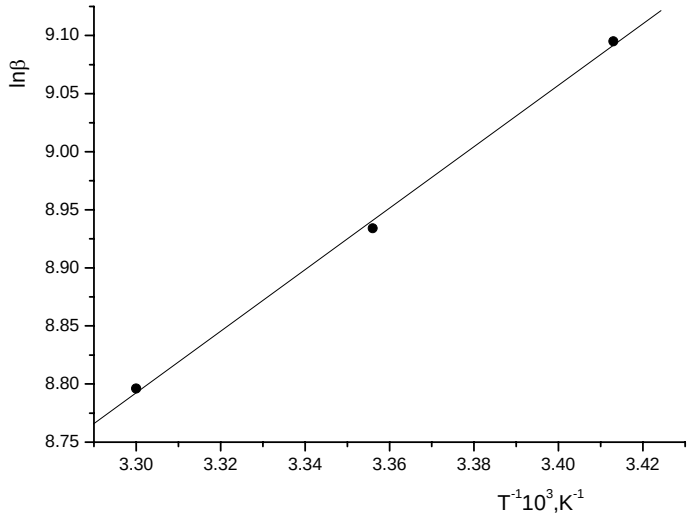
Slika 31. Zavisnost apsorbance kompleksa od X_L. $C_{Fe(III)}$+C_{KSHy}= 3,84·10^{-3} moldm^{-3};
I=0,1; λ=642,4 nm; 1- t=20,0^{0}C; 2- t=25,0^{0}C; 3- t=30,0^{0}C (±0,1^{0}C)

Opadanje apsorbance s povećanjem temperature ukazuje na egzoterman proces. Iz dobijenih podataka sa Jobb-ovih krivih a na osnovu jednačine (42) (Poglavlje 1.4.2.), izračunate su uslovne konstante stabilnosti kompleksa i date u tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti uslovnih konstanti stabilnosti kompleksa na različitim temperaturama

	293 K	298 K	303 K
$\log\beta'$	3,95±0,01	3,88±0,02	3,82±0,01

U cilju određivanja termodinamičkih parametara reakcije kompleksiranja na slici 32. data je zavisnost lnβ u funkciji od 1/T. Na osnovu jednačine (48) (Poglavlje 1.5.) a iz odsečka i nagiba dobijene prave, izračunati su termodinamički parametri reakcije građenja kompleksa dati u tabeli 7.



Slika 32. Zavisnost lnβ u funkciji od 1/T

Tabela 7. Termodinamički parametri reakcije građenja kompleksa između Fe(III) i KSHy na 298 K

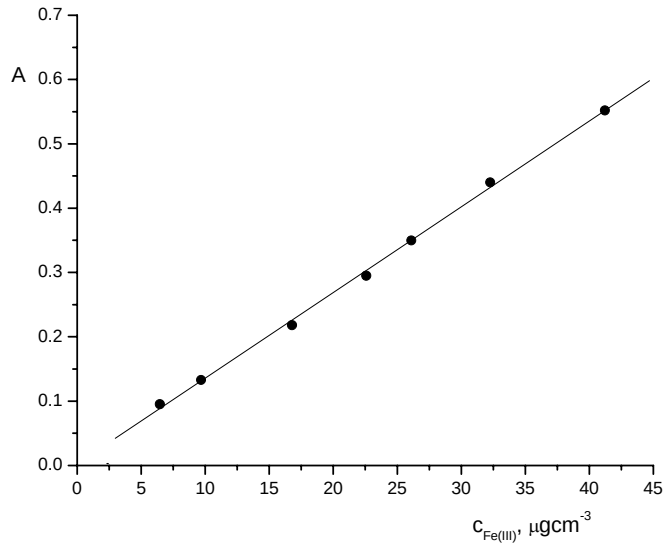
ΔH^0 ($kJmol^{-1}$)	ΔS^0 ($JK^{-1}mol^{-1}$)	ΔG^0 ($kJmol^{-1)}$
-22,00	0,49	-22,13

Dobijeni rezultati odgovaraju termodinamički najpovoljnijem slučaju u kontekstu spontanosti reakcije ($\Delta H^0<0$, $\Delta S^0>0$ i $\Delta G^0<0$).

Reakcija građenja kompleksa između Fe(III) i KSHy u vodeno-alkoholnoj sredini, iskorišćena je za razradu nove spektrofotometrijske metode određivanja Fe(III) u rastvoru. U cilju određivanja koncentracije liganda sa maksimumom apsorpcije kompleksa pri nekoj koncentraciji Fe(III), snimani su apsorpcioni spektri smeša u kojima je povećavana koncentracija liganda od $0{,}80\cdot10^{-2}$ do $1{,}2\cdot10^{-2}$ moldm^{-3} a koncentracija Fe(III) od 32 μgcm^{-3} držana konstantnom. Apsorbanca na λ_{max} se bitno ne menja a pri većim koncentracijama ligand se ne rastvara. Za dalji rad, a u cilju konstruisanja kalibracione prave, koncentracija liganda od $0{,}80\cdot10^{-2}$ moldm^{-3} držana je konstantnom a varirana je koncentracija Fe(III). Na slici 33. je data kalibraciona prava linearna u oblasti koncentracije Fe(III) od 6,45 do 41,2 μgcm^{-3} sa jednačinom prave:

$$A = (0{,}00245 \pm 0{,}00568) + (0{,}01332 \pm 0{,}00023)c_{Fe(III)}\left(\mu gcm^{-3}\right) \tag{98}$$

R=0,99927; $S_{x/y}$=0,00689; N=7



Slika 33. Kalibraciona prava; $c_L = 0{,}80\cdot10^{-2}\,moldm^{-3}$ *; I=0,1; pH=2,35; t=20,0*$\pm0{,}1^oC$

Granica detekcije metode:[119]

$$LOD = \frac{3S_{x/y}}{m} = 1{,}55\mu gcm^{-3}; \tag{99}$$

gde je:
$S_{x/y}$-standardna devijacija fitovanja kalibracione prave
m-analitička osetljivost metode (nagib kalibracione prave)

Tačnost i preciznost određivanja Fe(III) u rastvoru ovom metodom za tri koncentracije u pet ponovljenih merenja data je u tabeli 8.

Tabela 8. Tačnost i preciznost određivanja Fe(III) predloženom spektrofotometrijskom metodom

μ μgcm^{-3}	**$\bar{x}$ μgcm^{-3}**	**S μgcm^{-3}**	**S($\bar{x}$) μgcm^{-3}**	**RSD %**	**E μgcm^{-3}**	**"Recovery"**
6,45	6,62	0,33	0,15	4,99	0,42	102,6
16,8	16,6	0,34	0,15	2,03	0,42	98,8
41,2	40,7	0,38	0,17	0,92	0,47	98,8

Gde je:
μ - odmerena odnosno tačna vrednost koncentracije
$\bar{x}$ - nađena vrednost koncentracije (srednja vrednost pet merenja)
S – standardna devijacija pojedinačnog merenja, $S = \sqrt{\frac{\sum (d_i)^2}{n-1}}$, gde je $di = \bar{x} - x_i$, x_i - pojedinačno merenje, n-broj merenja. Data jednačina važi za ograničen broj merenja gde je $(n-1)$ broj stepeni slobode
S($\bar{x}$)- standardna devijacije srednje vrednosti ($S(\bar{x}) = \frac{S}{\sqrt{n}}$)
RSD- relativna standardna devijacija ili koeficijent varijacije CV ($RSD = \frac{S \cdot 100}{\bar{x}}$)

E- granica odnosno područje oko srednje vrednosti $\bar{x}$ unutar kojeg možemo s određenim stepenom verovatnoće α očekivati da će se nalaziti tačna vrednost μ ($E = t_{\alpha k} \cdot S(\bar{x})$ za α=0,95, k=n-1, t=2,775). U slučaju odsustva sistematske greške $\mu = \bar{x} \pm t \cdot S\bar{x}$.

"Recovery"- ($\frac{\bar{x}}{\mu} 100$) [120,121]

U cilju određivanja selektivnosti predložene spektrofotometrijske metode, ispitan je uticaj nekih katjona i anjona na određivanje Fe(III) jona. Snimani su apsorpcioni spektri kompleksa pri koncentraciji Fe(III) od 22,6 μgcm^{-3} (ostali uslovi kao na kalibracionoj pravoj) sa dodatkom stranog jona sve do odnosa koji ometa određivanje ispitivanog jona. Rezultati su dati u tabeli 9.

Tabela 9. Uticaj stranih jona na određivanje Fe(III) u rastvoru predloženom spektrofotometrijskom metodom

q	**jon**
10^2	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, NO_3^{-}, Br^{-}, Ca^{2+}$
10	$Zn^{2+}, SCN^{-}, CO_3^{2-}, F^{-}, Pb^{2+}, CH_3COO^{-}$
1	$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, J^{-}$
ometaju	$Al^{3+}, Ba^{2+}, Cr_2O_7^{2-}$

q-odnos koncentracije stranog jona i Fe(III) pri kom strani jon ne ometa određivanje Fe(III)

Al^{3+} jon prisutan u odnosu 1:1 smanjuje apsorbancu kompleksa; $Cr_2O_7^{2=}$ povećava apsorbancu a u prisustvu Ba^{2+} pada talog.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje Fe(III) jona u uzorku soka cеđene cvekle. Uzorak je pripremljen po uputstvu datom u Poglavlju 2.6. Primenjena je metoda standardnog dodatka u tri ponavljanja. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 10.

Tabela 10. Određivanje sadržaja Fe(III) u soku cvekle predloženom spektrofotometrijskom metodom

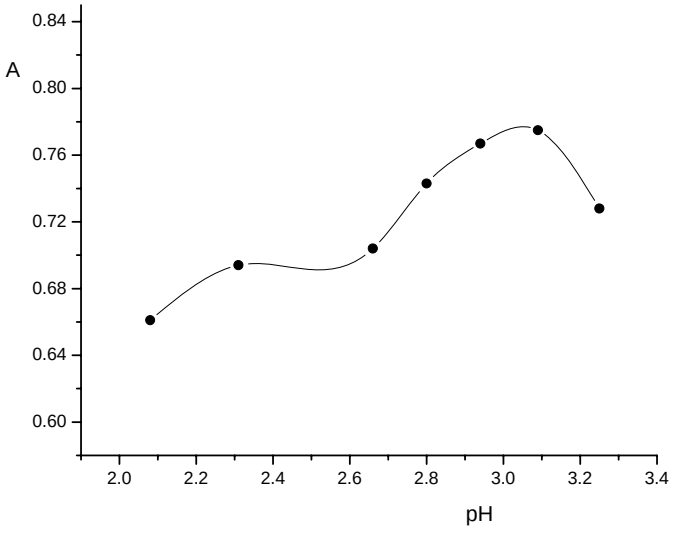
Standardni dodatak µgcm^{-3}	Određeno spektrofotometrijskom metodom, $\bar{x}$ µgcm^{-3}	Određeno AAS metodom, µ* µgcm^{-3}	"Recovery",%
24,2	4,75±0,15	4,52	105,1

*referentna vrednost

3.4. ISPITIVANJE RAVNOTEŽA U KOMPLEKSIRAJUĆOJ SREDINI Fe(III)-K_2S_2Hy

Iz razloga poređenja vrednosti konstanti stabilnosti nagrađenih kompleksa Fe(III) sa mono i disulfonovanim produktom hidrohinona, za dalja ispitivanja sistema Fe(III)-K_2S_2Hy, odabran je rastvarač 80 zap.% etanol, kao i u slučaju proučavanja kompleksa Fe(III)-KSHy. U Poglavlju 3.2. je rečeno da u ovakvoj sredini ne dolazi do pojave apsorpcionog maksimuma koji potiče od oksidacije.

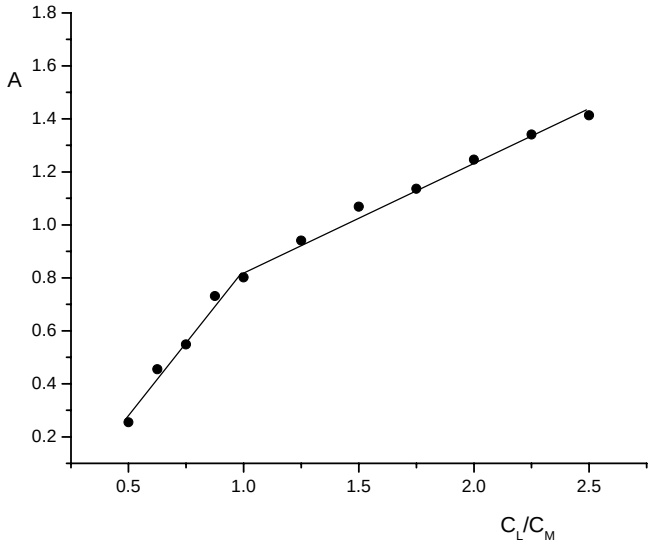
U daljem delu ispitivanja proučavan je uticaj pH sredine na reakciju građenja kompleksa. Snimani su apsorpcioni spektri sistema Fe(III)-K_2S_2Hy ($c_{Fe(III)} = c_{K_2S_2Hy} = 2{,}40 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$) različite pH vrednosti što je regulisano dodatkom 1,0 moldm^{-3} $HClO_4$ i 0,1 moldm^{-3} KOH (Prilog, tabela 5). Na slici 34. data je zavisnost A na λ_{max} u funkciji od pH. Sa slike se zapaža da najveću apsorbancu ima osnovni sistem, pH=3,09, odnosno da se pri dodatku baze i kiseline znatno smanjuje apsorbanca na λ_{max}.



Slika 34. Zavisnost apsorbance kompleksa od pH sredine;
$c_{Fe(III)} = c_{K_2S_2Hy} = 2{,}40 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$; *I=0,1; t=20,0*±0,1^o*C.*

Sastav nagrađenog kompleksa određen je metodom molskog odnosa i Jobb-ovom metodom. Na slici 35. data je zavisnost apsorbance kompleksa od odnosa C_L/C_M (Prilog, tabela 6). Koncentracija Fe(III) je održavana konstantnom (c=2,50·10^{-4} moldm^{-3}) a koncentracija K_2S_2Hy je varirana od 1,25-6,2·10^{-4} moldm^{-3} (pH rastvora 2,57±0,03). Sistem je kiseliji od osnovnog sistema zbog odabrane tehnike rada (Poglavlje 2.5.) a koja omogućuje najbolju moguću reproduktivnost merenja. Sa grafičke zavisnosti se zapaža da

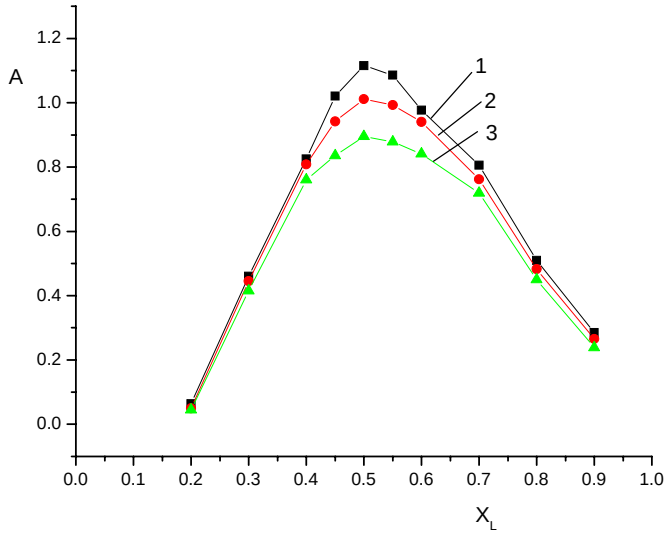
nastaje kompleks sastava 1:1 i da je kompleks prilično nestabilan (posle odnosa 1:1 apsorbanca i dalje raste sa porastom koncentracije liganda).



Slika 35. Zavisnost apsorbance kompleksa od C_L/C_M; $c_{Fe(III)} = 2{,}50 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$; $c_{K_2S_2Hy}$ od 1,25 do $6{,}2 \cdot 10^{-4} moldm^{-3}$; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C.

Na slici 36. data je zavisnost apsorbance kompleksa od udela liganda na 600 nm (Jobb-ova kriva) na 20° , 25° i 30° C. Snimani su apsorpcioni spektri rastvora u kojima je variran odnos metala i liganda tako da je u dobijenoj seriji rastvora zbir stehiometrijskih koncentracija metala i liganda konstantan i iznosi $6{,}24 \cdot 10^{-4}$ moldm^{-3} (Prilog, tabele 7 i 8). Presek tangenti na bočne strane krive daje sastav nagrađenog kompleksa (1:1) a izgled krive (asimetričnost i zaobljenost vrha) takođe ukazuje na građenje manje stabilnog kompleksa.

Opadanje apsorbance s povećanjem temperature ukazuje na egzoterman proces. Iz dobijenih podataka sa Jobb-ovih krivih a na osnovu jednačine (42) (Poglavlje 1.4.2.), izračunate su uslovne konstante stabilnosti kompleksa i date u tabeli 11.

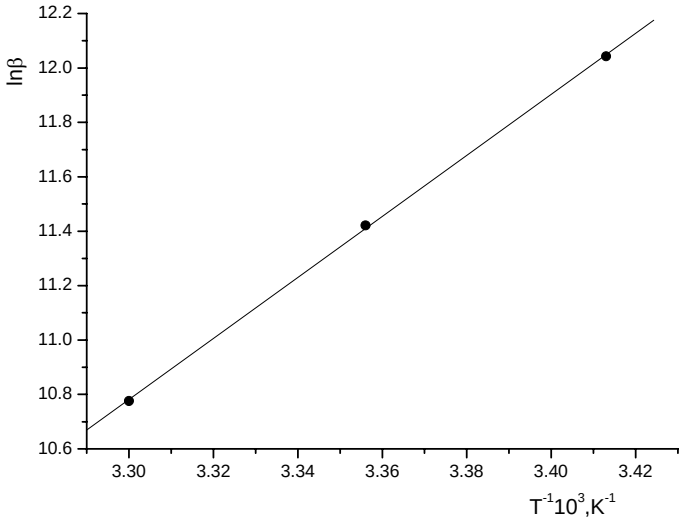


Slika 36. Zavisnost apsorbance kompleksa od X_L. $c_{Fe(III)}$+ $c_{K_2S_2Hy}$ = $6{,}24\cdot10^{-4}$ moldm^{-3}; I=0,1; λ=600 nm; 1- t=20,0^0 C; 2- t=25,0^0 C; 3- t=30,0^0 C (±0,1^{0}C)

Tabela 11. Vrednosti uslovnih konstanti stabilnosti kompleksa na različitim temperaturama

	293 K	298 K	303 K
$\log\beta'$	5,23±0,02	4,96±0,03	4,68±0,03

U cilju određivanja termodinamičkih parametara reakcije kompleksiranja na slici 37. data je zavisnost lnβ u funkciji od 1/T. Na osnovu jednačine 48 (Poglavlje 1.5.) a iz odsečka i nagiba dobijene prave, izračunati su termodinamički parametri reakcije građenja kompleksa dati u tabeli 12.



Slika 37. Zavisnost lnβ u funkciji od 1/T

Tabela 12. Termodinamički parametri reakcije građenja kompleksa između Fe(III) i K_2S_2Hy na 298 K

ΔH^0 ($kJmol^{-1}$)	ΔS^0 ($JK^{-1}mol^{-1}$)	ΔG^0 ($kJmol^{-1)}$
-93,21	-217,84	-28,29

Dobijeni rezultati odgovaraju slučaju kada je $\Delta H^0<0$, $\Delta S^0<0$ i $\Delta G^0<0$ odnosno slučaju kada je entalpijski član dominantan u proceni spontanosti reakcije i kada i pri negativnim vrednostima promene entropije reakcija je spontana na nižim temperaturama.

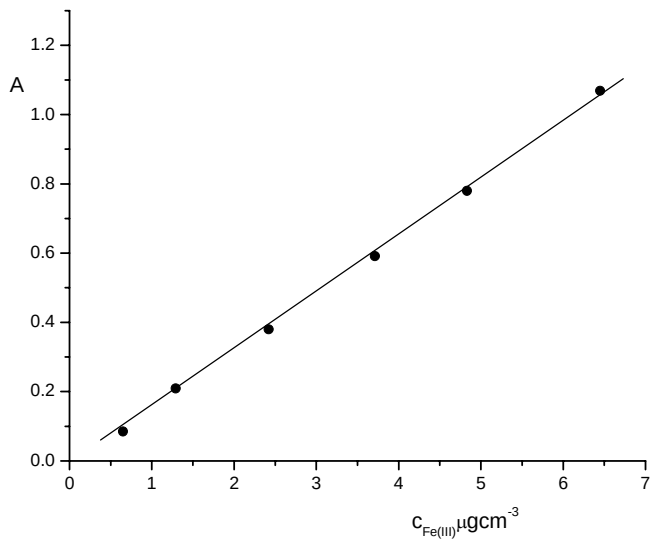
Poređenjem vrednosti termodinamičkih parametara reakcije građenja kompleksa Fe(III)-monosulfonovani hidrohinon (tabela 7.) sa vrednostima termodinamičkih parametara reakcije građenja kompleksa Fe(III)-disulfonovani hidrohinon (tabela 12.) zapaža se znatno veća promena entalpije kod disulfonovanog proizvoda što ukazuje na jaču vezu metal-ligand (a što potvrđuje i vrednost $\log \beta'$) što ima potvrdu u proučavanju kompleksa npr. La sa kateholom i tironom gde se pokazuje da uvođenjem sulfo grupe kao supstituenta raste stabilnost kompleksa. Dalje, poznato je da je veće povećanje neuređenosti sistema usled oslobađanja molekula rastvarača iz $Me(H_2O)_n^{m+}$ nego što je smanjenje usled građenja veze metal-ligand. Negativna vrednost promene entropije kod disulfonovanog proizvoda verovatno se može pripisati dodatnoj uređenosti sistema zbog simetričnosti molekula i mogućnosti građenja vodoničnih veza između molekula rastvarača i još jedne prisutne sulfo grupe.

Reakcija građenja kompleksa između Fe(III) i K_2S_2Hy iskorišćena je za razradu nove spektrofotometrijske metode određivanja Fe(III) u rastvoru. U tu svrhu snimani su apsorpcioni spektri rastvora u kojima je koncentracija liganda bila konstantna i iznosila $3{,}12\cdot10^{-3}$ moldm^{-3} a koncentracija metala varirana. Optimalna koncentracija liganda određena je tako što je pri stalnoj koncentraciji metala povećavana koncentracija liganda i snimani apsorpcioni spektri do momenta kada se sa daljim povećanjem koncentracije liganda ne menja apsorbanca kompleksa. Izbor optimalne koncentracije liganda takođe je uslovljen i rastvorljivošću liganda u 0,10 moldm^{-3} $HClO_4$ odnosno činjenicom da se pri većim koncentracijama ligand ne rastvara. Na ovaj način je postignut odnos C_M:C_L od 1:270 do 1:27 (u intervalu linearnosti kalibracione prave) što zadovoljava uslov primene kompleksa u analitičke svrhe (veliki višak liganda).

Na slici 38. data je kalibraciona prava linearna u oblasti koncentracije Fe(III) od 0,65 do 6,5 μgcm^{-3} sa jednačinom prave:

$$A = (-0{,}02086 \pm 0{,}00834) + (0{,}1674 \pm 0{,}00219)c_{Fe(III)}\left(\mu gcm^{-3}\right) \qquad (100)$$

R=0,99966; $S_{x/y}$=0,0108; N=6



Slika 38. Kalibraciona prava; $c_L = 3{,}12\cdot10^{-3}\,moldm^{-3}$*; I=0,1; pH=2,60; t=20,0*$\pm 0{,}1^{o}C$

Granica detekcije metode:[119]

$$LOD = \frac{3S_{x/\ y}}{m} = 0{,}19\mu gcm^{-3}; \qquad (101)$$

gde je:
$S_{x/y}$-standardna devijacija fitovanja kalibracione prave
m-analitička osetljivost metode (nagib kalibracione prave)

Tačnost i preciznost određivanja Fe(III) u rastvoru ovom metodom za tri koncentracije u pet ponovljenih merenja data je u tabeli 13.

*Tabela 13. Tačnost i preciznost određivanja Fe(III) predloženom spektrofotometrijskom metodom**

μ μgcm^{-3}	**$\bar{x}$ μgcm^{-3}**	**S μgcm^{-3}**	**S$\bar{x}$ μgcm^{-3}**	**RSD %**	**E μgcm^{-3}**	**"Recovery" %**
0,65	0,63	0,03	0,02	5,28	0,04	96,9
2,42	2,40	0,05	0,03	2,04	0,06	99,2
6,45	6,52	0,06	0,03	0,95	0,08	101,1

*objašnjenje veličina u Poglavlju 3.3

U cilju određivanja selektivnosti predložene spektrofotometrijske metode, ispitan je uticaj nekih katjona i anjona na određivanje Fe(III) jona. Snimani su apsorpcioni spektri kompleksa pri koncentraciji Fe(III) od 2,42 μgcm^{-3} (ostali uslovi kao na kalibracionoj pravoj) sa dodatkom stranog jona sve do odnosa koji ometa određivanje ispitivanog jona. Rezultati su dati u tabeli 14.

Tabela 14. Uticaj stranih jona na određivanje Fe(III) u rastvoru predloženom spektrofotometrijskom metodom

q	**jon**
10^2	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, NO_3^{-}, Br^{-}, CH_3COO^{-}$
10	$Ca^{2+}, Zn^{2+}, SCN^{-}, CO_3^{2-}, F^{-}, Pb^{2+}$
1	$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, J^{-}$
ometaju	$Al^{3+}, Ba^{2+}, Cr_2O_7^{2-}$

q-odnos koncentracije stranog jona i Fe(III) pri kom strani jon ne ometa određivanje Fe(III)

Al^{3+} jon prisutan u odnosu 1:1 smanjuje apsorbancu kompleksa; $Cr_2O_7^{2=}$ povećava apsorbancu a u prisustvu Ba^{2+} pada talog.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje Fe(III) jona u uzorku soka cеđene cvekle. Uzorak je pripremljen po uputstvu datom u Poglavlju 2.6. Primenjena je metoda standardnog dodatka u tri ponavljanja. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 15.

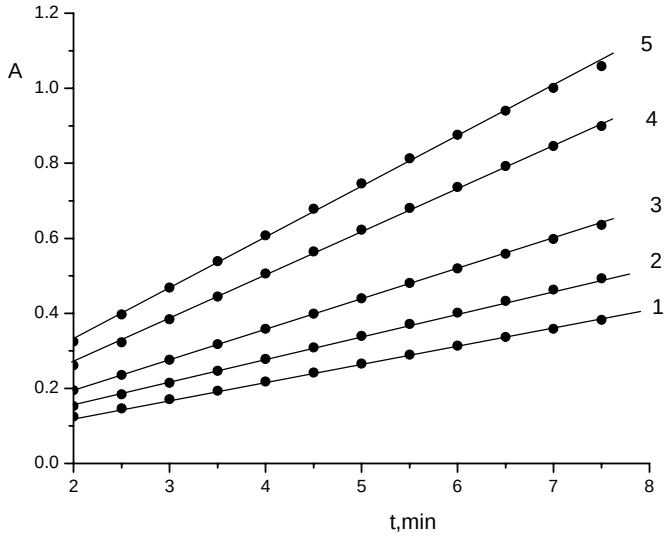
Tabela 15. Određivanje sadržaja Fe(III) u soku cvekle predloženom spektrofotometrijskom metodom

Standardni dodatak μgcm^{-3}	Određeno spektrofotometrijskom metodom, $\bar{x}$ μgcm^{-3}	Određeno AAS metodom, μ^* μgcm^{-3}	"Recovery" %
2,42	4,15±0,15	4,52	91,8

*referentna vrednost

3.5. KATALITIČKA OKSIDACIJA MONOSULFONOVANOG HIDROHINONA KINETIČKO ODREĐIVANJE Fe(III)

Kao što je u Poglavlju 3.1. rečeno, monosulfonovani produkt hidrohinona se oksiduje vodonik peroksidom u kiseloj sredini. Reakciju katalizuju nanogramske količine Fe(III). Na slici 39. prikazana je zavisnost apsorbance sistema u funkciji od vremena za različite koncentracije Fe(III). Očigledna je linearna zavisnost u toku prvih 8 minuta reakcije što omogućuje primenu diferencijalne varijante tangensne metode za obradu kinetičkih podataka po kojoj je tangens ugla kinetičke krive prema apscisi proporcionalan brzini reakcije. Takođe se zapaža da se reakcija ubrzava s povećanjem koncentracije Fe(III) što omogućuje razradu kinetičke metode za određivanje ovog jona u rastvoru.



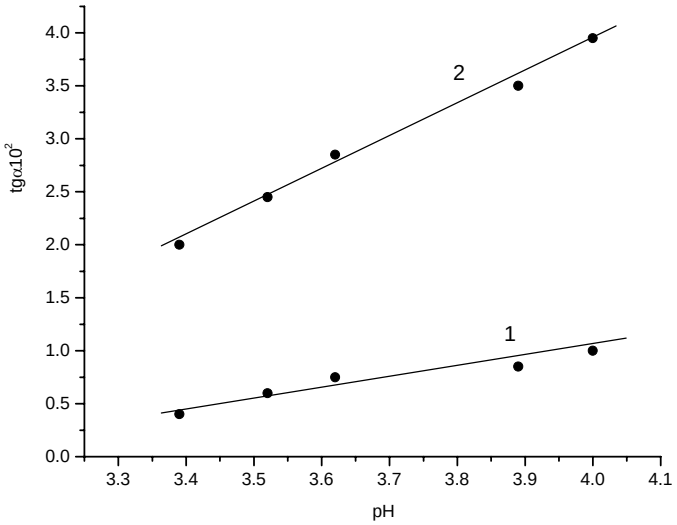
Slika 39. Zavisnost apsorbance rastvora od vremena pri različitim koncentracijama Fe(III). Početne koncentracije: KSHy-1,60·10^{-2} moldm^{-3}; H_2O_2-0,10 moldm^{-3}; $HClO_4$-5,33·10^{-4} moldm^{-3}; Fe(III) ngcm^{-3} 1)18,7; 2)26,1; 3)37,3; 4)48,5; 5)56,0; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=420 nm

U cilju razrade što osetljivije metode za određivanje Fe(III), određeni su optimalni uslovi odigravanja reakcije praćenjem zavisnosti brzine reakcije (tgα) nekatalitičke i katalitičke reakcije od pH sredine, koncentracije oksidansa (H_2O_2) i koncentracije indikatorske supstance (KSHy).

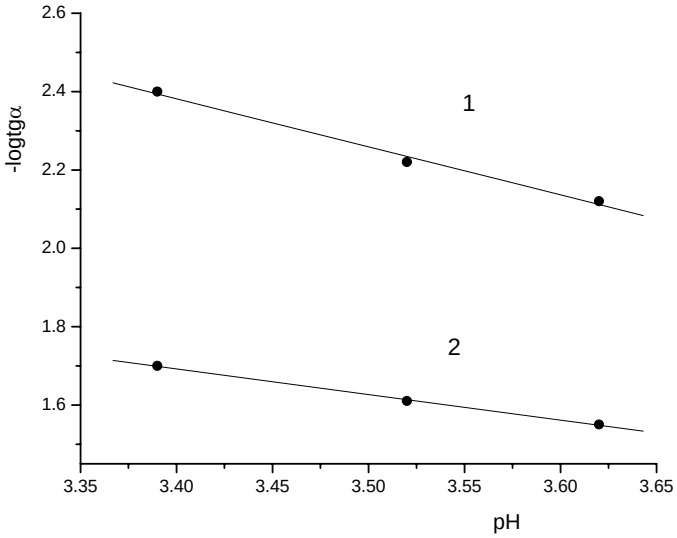
Uticaj pH sredine na brzinu nekatalitičke i katalitičke reakcije u intervalu pH od 3,39-4,00 dat je na slici 40. Za optimalno pH za dalji rad odabrano je pH=3,50.

U cilju određivanja reda nekatalitičke i katalitičke reakcije u odnosu na koncentraciju H_3O^+ jona određena je zavisnost –logtgα od pH za obe reakcije (slika 41.)

u intervalu pH od 3,39 do3,62. Nagib prave 1 je red nekatalitičke reakcije i iznosi –1,2 a nagib prave 2 je red katalitičke reakcije i iznosi –0,7.



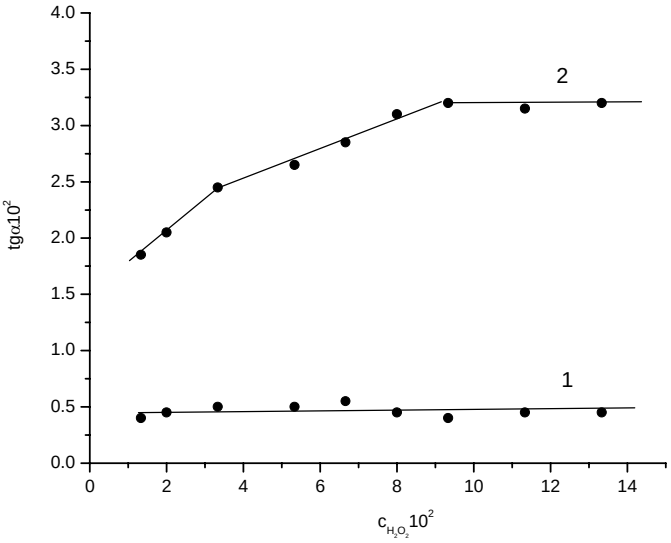
Slika 40. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od pH sredine. Početne koncentracije: KSHy-4,00 ·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,67·10^{-2} moldm^{-3}; Fe(III)-14,9 ngcm^{-3}; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=420 nm



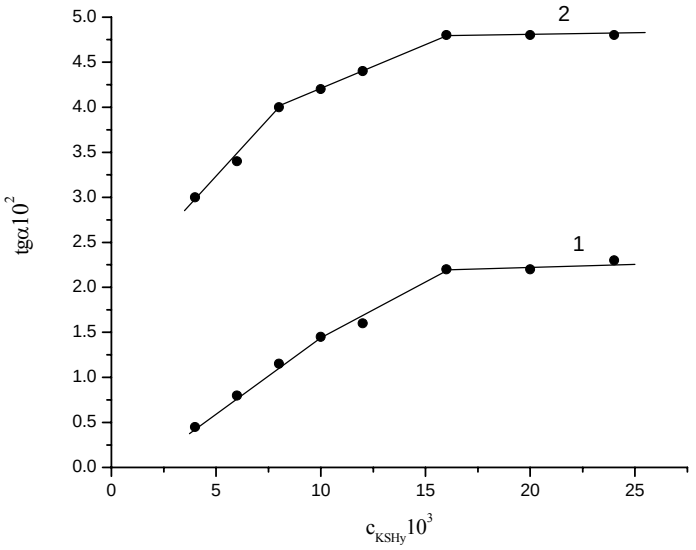
Slika 41. Zavisnost -logtgα od pH sredine za nekatalitičku (1) i katalitičku reakciju (2). Početne koncentracije: KSHy-4,00·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,67·10^{-2} moldm^{-3}; Fe(III)-14,9 ngcm^{-3}; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=420 nm

Na slici 42. data je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije vodonik peroksida. Sa slike se vidi da brzina katalitičke reakcije blago raste s povećanjem koncentracije peroksida u intervalu koncentracije od 1,33 do $9{,}33\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$ do momenta kad dostiže zasićenje pa je u intervalu koncentracije od 9,33 do $13{,}3\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$ reakcija nultog reda. Nekatalitička reakcija je nultog reda u celom ispitivanom intervalu koncentracije peroksida od 1,33 do $13{,}3\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$. Optimalna koncentracija peroksida za dalji rad je $11{,}3\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$.

Na slici 43. data je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije indikatorske supstance. Obe zavisnosti pokazuju porast brzine reakcije s povećanjem koncentracije KSH_y do koncentracije od $16{,}00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$ i nadalje zasićenje kod obe reakcije tako da su reakcije nultog reda u intervalu koncentracije KSH_y od 16,00 do $24{,}00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$.Za dalji rad odabrana je koncentracija od $20{,}00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$.



Slika 42. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije H_2O_2. Početne koncentracije: KSHy-$4{,}00\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$; Fe(III)-14,9 $ngcm^{-3}$; pH=3,50; I=0,1; t=20,0±0,1^oC; λ=420 nm



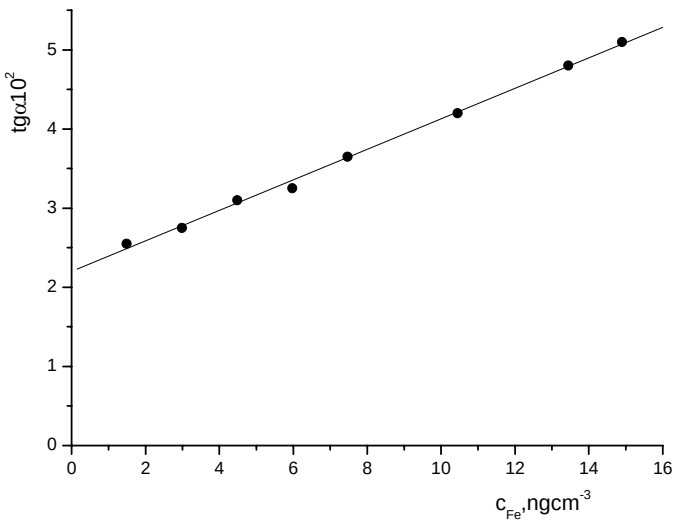
Slika 43. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije KSHy. Početne koncentracije: H_2O_2-11,33·10^{-2} moldm^{-3}; Fe(III)-14,9 ngcm^{-3}; pH=3,50; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=420 nm

Pri prethodno određenim optimalnim uslovima odigravanja reakcije oksidacije monosulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u prisustvu Fe(III) kao katalizatora:

$c_{KSHy} = 2{,}00 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$; $c_{H_2O_2} = 11{,}33 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$; $c_{H_3O^+} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$;

$I = 0{,}1$; $t = 20{,}0 \pm 0{,}1^o C$

praćena je zavisnost brzine reakcije od koncentracije Fe(III) (slika 44.). Dobijena kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Fe(III) od 1,49 do 14,9 ngcm^{-3} i može poslužiti za određivanje Fe(III) u rastvoru.



Slika 44. Zavisnost brzine katalitičke reakcije od koncentracije Fe(III). Početne koncentracije: KSHy=2,00·10^{-2} moldm^{-3}; H_2O_2=11,33·10^{-2} moldm^{-3}; pH=3,50; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=420 nm.

Primenom kompjuterskog programa OriginPro 6.1 dobijena je jednačina kalibracione prave na 20°C za interval koncentracije Fe(III) od 1,49 do 14,9 ngcm^{-3}:

$$tg\alpha = (2{,}20045 \pm 0{,}03705)\cdot 10^{-2} + (0{,}19278 \pm 0{,}00416)\cdot 10^{-2}\, c_{Fe(III)}\left(ngcm^{-3}\right) \qquad (102)$$

R=0,99861; $S_{x/y}$=5,368·10^{-4}; N=6

Granica detekcije metode:[119,122,123]

$$LOD_1 = \frac{3S_b}{m} = 1{,}03 \text{ ngcm}^{-3} ; \qquad (103)$$

$$LOD_2 = \frac{3S_{x/y}}{m} = 0{,}84 \text{ ngcm}^{-3} ; \qquad (104)$$

gde je:
S_b-standardna devijacija analitičkog signala (tgα) nekatalitičke reakcije, odnosno sistema bez određivane supstance;
$S_{x/y}$-standardna devijacija fitovanja kalibracione prave
m-analitička osetljivost metode (nagib kalibracione prave)

U cilju određivanja tačnosti i preciznosti određivanja Fe(III) predloženom kinetičkom metodom, određivana je brzina reakcije za tri koncentracije Fe(III) u pet ponavljanja. Korišćenjem jednačine kalibracione prave i statističkom obradom rezultata merenja dobijeni su rezultati dati u tabeli 16.

*Tabela 16. Tačnost i preciznost određivanja Fe(III) predloženom kinetičkom metodom**

μ ngcm^{-3}	**$\bar{x}$ ngcm^{-3}**	**S ngcm^{-3}**	**S$\bar{x}$ ngcm^{-3}**	**RSD %**	**E ngcm^{-3}**	**"Recovery" %**
1,49	1,65	0,14	0,06	8,61	0,18	110,7
7,47	7,10	0,30	0,13	4,17	0,82	95,1
14,9	15,3	0,47	0,21	3,05	0,58	102,7

*objašnjenje veličina u Poglavlju 3.3

Na osnovu prethodno datih zavisnosti brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije oksidacije monosulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini, a na osnovu kojih je određen red reakcije u odnosu na svakog učesnika u reakciji, mogu se postaviti kinetičke jednačine:

1. nekatalitička reakcija

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-1,2} \tag{105}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 2{,}40 - 4{,}07 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 1{,}33 - 13{,}3 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

$KSHy = 1{,}60 - 2{,}40 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

2. katalitička reakcija

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,7} \cdot c_{Fe_{(III)}} \tag{106}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 2{,}40 - 4{,}07 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 9{,}33 - 13{,}3 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

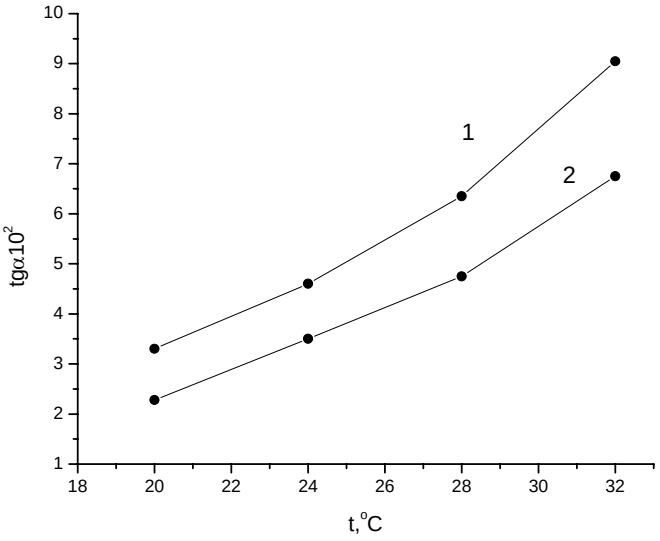
$KSHy = 1{,}60 - 2{,}40 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

gde je: $\frac{dc}{dt}$ - promena koncentracije nagrađenog oksidacionog proizvoda s vremenom

k_o – uslovna konstanta brzine nekatalitičke reakcije

k - uslovna konstanta brzine katalitičke reakcije

Na slici 45. data je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od temperature u intervalu od 20 do 32°C. Zapaža se da s povećanjem temperature rastu brzine obe reakcije. Pri višim temperaturama krivi se kinetička kriva katalitičke reakcije.



Slika 45. Zavisnost brzine katalitičke (1) i nekatalitičke reakcije (2) od temperature. Početne koncentracije: KSHy=2,00·10^{-2} moldm^{-3}; H_2O_2=11,3·10^{-2} moldm^{-3}; Fe(III)=5,97 ngcm^{-3}; pH=3,5; I=0,1; λ=420 nm

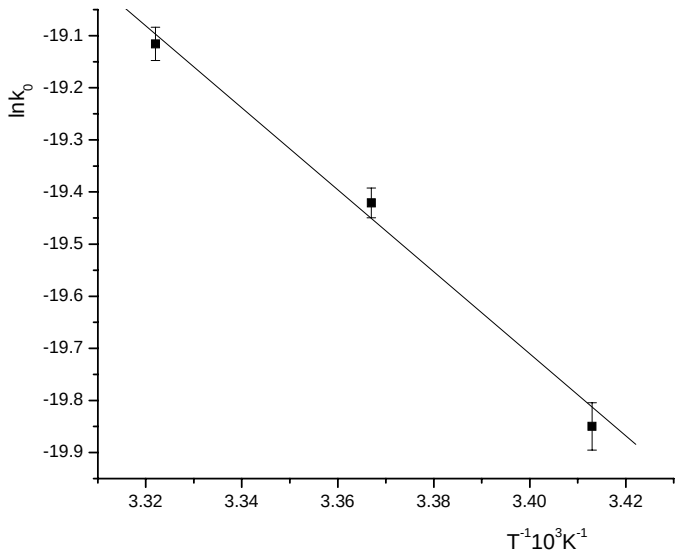
Uslovne konstante brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije u intervalu temperature od 293-301 K, izračunate na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina, jednačine (105) i (106), date su u tabeli 17.

Tabela 17. Uslovne konstante brzina nekatalitičke (k_0) i katalitičke reakcije(k) na različitim temperaturama

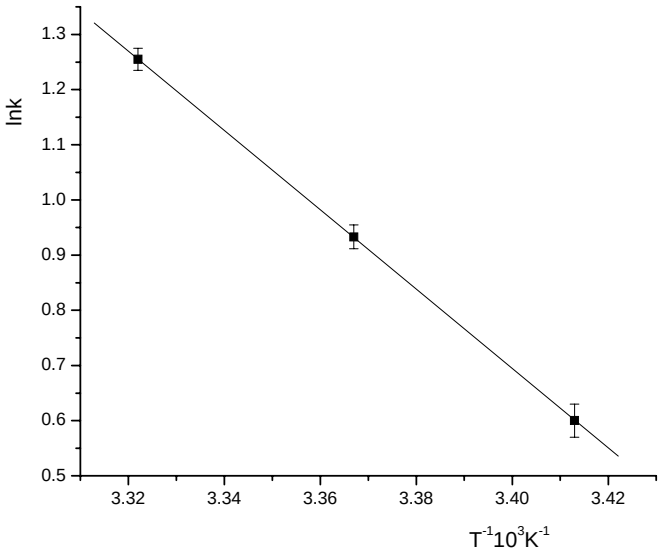
T(K)	$\mathbf{k_o}\cdot 10^9$(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}	**k**(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}
293	2,4±0,1	1,82±0,05
297	3,7±0,1	2,54±0,05
301	5,0±0,2	3,51±0,07

gde je n-ukupni red reakcije

Iz grafičke zavisnosti logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije u funkciji od recipročne vrednosti temperature a na osnovu Arenijusove jednačine, integralni oblik jednačine (59) (Poglavlje 1.5.1.) dobijene su prave, prikazane na slikama 46. i 47. iz čijih nagiba se može izračunati energija aktivacije aktiviranog kompleksa Ea^*.



Slika 46. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature



Slika 47. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine katalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature

Vrednosti izračunatih termodinamičkih funkcija reakcije građenja aktiviranog kompleksa date su tabeli 18. k_0 i k na 298 K su izračunate iz odgovarajućih jednačina pravih a iz grafičke zavisnosti $\ln k_0$ odnosno $\ln k = f(1/T)$ (slike 46. i 47).

*Tabela 18. Termodinamičke funkcije reakcije građenja aktiviranog kompleksa na 298K**

Reakcija	Ea^* ($kJmol^{-1}$)	ΔH^* ($kJmol^{-1}$)	ΔS^* ($JK^{-1}mol^{-1}$)	ΔG^* ($kJmol^{-1}$)	pK^*
Nekatalitička	67,10	64,62	-189,14	120,99	21,21
Katalitička	59,84	57,37	-19,70	63,24	11,08

*objašnjenje veličina u Poglavlju 1.5.1.

Iz dobijenih rezultata zapaža se smanjenje energije aktivacije reakcije u prisustvu katalizatora kao i povećanje entropije sistema.

Mahanizam iste reakcije koja protiče bez katalizatora i u njegovom prisustvu bitno se razlikuje. Poređenje ovih mehanizama ne može se postići samo upoređivanjem njihovih energija aktivacije. Smanjenje energija aktivacije reakcije, iako se javlja opredeljućim, nije jedini faktor koji doprinosi povećanju brzine reakcije.

Saglasno teoriji aktiviranog kompleksa predeksponencijalni član A određen je veličinom entropije aktivacije. Veličina entropije aktivacije daje važnu informaciju o mehanizmu katalitičkih reakcija i strukturi aktiviranog kompleksa. Velika negativna vrednost je karakteristična za reakcije koje protiču kroz aktivirani kompleks koji uključuje istovremeno molekule oba reaktanta i aktivni centar katalizatora. U takvom aktiviranom kompleksu, stvaranje novih i raskidanje veza u polaznim molekulima (reaktantima) protiče istovremeno. Za ove reakcije se kaže da protiču po asocijativnom mehanizmu.

Nasuprot prethodno navedenom, za reakcije kod kojih građenju aktiviranog kompleksa prethodi raskidanje veza u molekulu polaznih supstancija (reaktanata), karakteristična je pozitivna vrednost entropije. Mehanizam opisanih reakcija naziva se disocijativni.[124,125]

U cilju određivanja selektivnosti predložene metode ispitan je uticaj većeg broja stranih jona na brzinu reakcije oksidacije monosulfonovanog hidrohinona u prisustvu Fe(III) kao katalizatora pri njegovoj stalnoj koncentraciji od 7,47 $ngcm^{-3}$. Rezultati ispitivanja selektivnosti dati su tabeli 19.

Tabela 19. Uticaj stranih jona na određivanje Fe(III) u rastvoru predloženom kinetičkom metodom

q	jon
10^2	$CH_3COO^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Br^-, Mn^{2+}, Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, PO_4^{3-}, Cr_2O_7^{2-},$
10	$HPO_4^{2-}, HCO_3^-, Zn^{2+}, Cu^{2+}, NH_4^+, WO_4^{2-}, SCN^-, F^-, J^-, Co^{2+}$
1	Ni^{2+}, Hg^{2+}
ometaju	$C_2O_4^{2-}, citrat$

q-odnos koncentracije stranog jona i Fe(III) pri kom strani jon ne ometa određivanje Fe(III)

Oksalati i citrati pri odnosu 1:1 usporavaju reakciju oksidacije.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje Fe(III) jona u uzorku soka cеđene bele rotkve. Uzorak je pripremljen po uputstvu datom u Poglavlju 2.6. Gvožđe je određivano direktno metodom kalibracione prave. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 20.

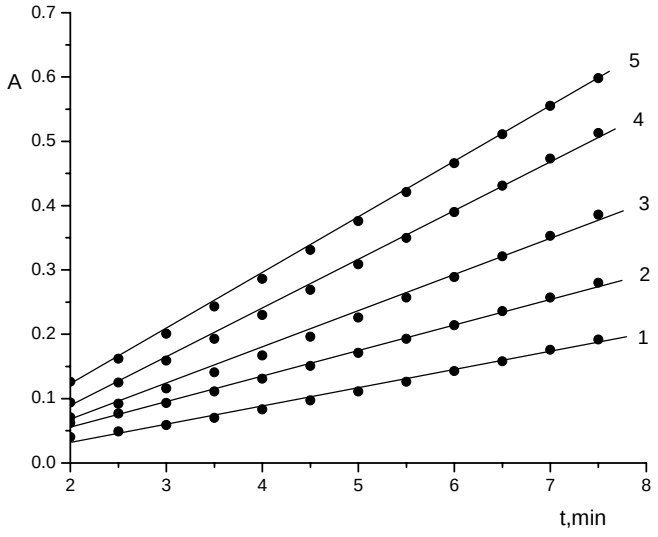
Tabela 20. Određivanje sadržaja Fe(III) u soku bele rotkve predloženom kinetičkom metodom

Određeno kinetičkom metodom, $\bar{x}$ µgcm^{-3}	Određeno AAS metodom, µ* µgcm^{-3}	"Recovery" %
2,72±0,09	2,60	104,6

*referentna vrednost

3.6. KATALITIČKA OKSIDACIJA DISULFONOVANOG HIDROHINONA KINETIČKO ODREĐIVANJE Fe(III)

Reakciju oksidacije disulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini katalizuju nanogramske količine Fe(III) (Poglavlje 3.2.). Zavisnost apsorbance sistema u funkciji od vremena za različite koncentracije Fe(III) data je na slici 48. Zapaža se povećanje brzine reakcije s povećanjem koncentracije Fe(III) što omogućuje razradu analitičke metode za određivanje ovog jona u rastvoru kao i linearna zavisnost u toku prvih 8 minuta odigravanja reakcije što omogućuje primenu diferencijalne varijante tangensne metode za obradu kinetičkih podataka.



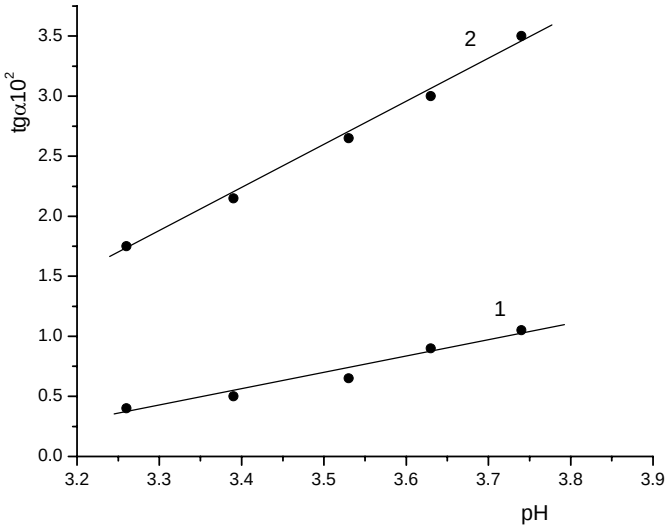
Slika 48. Zavisnost apsorbance rastvora od vremena pri različitim koncentracijama Fe(III). Početne koncentracije: K_2S_2Hy-3,00·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-6,67·10^{-2} moldm^{-3}; $HClO_4$-1,33·10^{-4} moldm^{-3}; Fe(III) ngcm^{-3} 1)3,7; 2)11,2; 3)18,7; 4)37,3; 5)44,8; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ=450 nm

Praćenjem zavisnosti brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od pH sredine, koncentracije indikatorske supstance i koncentracije oksidansa izvršena je optimizacija uslova odigravanja reakcije a u cilju razrade što osetljivije metode za određivanje Fe(III).

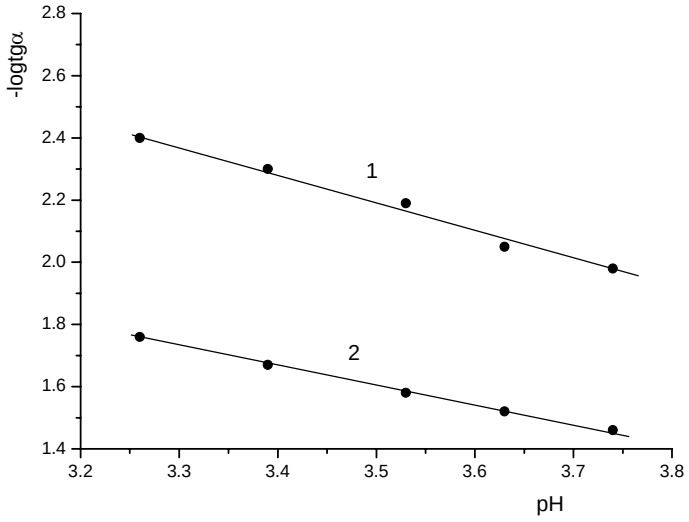
Na slici 49. data je zavisnost brzine obe reakcije od pH sredine. Za optimalno pH za dalji rad odabrano je pH=3,39. Iz zavisnosti -logtgα u funkciji od pH (slika 50.) određen je red za obe reakcije u intervalu pH od 3,26-3,74. Nagib prave 1 je red nekatalitičke reakcije i iznosi –0,9 a nagib prave 2 je red katalitičke reakcije i iznosi –0,6.

Praćenjem zavisnosti brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije H_2O_2 u intervalu koncentracije od 2,67 do $6{,}66\cdot10^{-2}$ moldm^{-3} (slika 51.) zapaža se linearan porast brzine nekatalitičke reakcije pa je ona +1 reda u celom intervalu koncentracije dok je katalitička +1 reda do koncentracije od $5{,}60\cdot10^{-2}$ moldm^{-3} a nadalje nultog reda. Za optimalnu koncentraciju je odabrana koncentracija od $6{,}00\cdot10^{-2}$ moldm^{-3}.

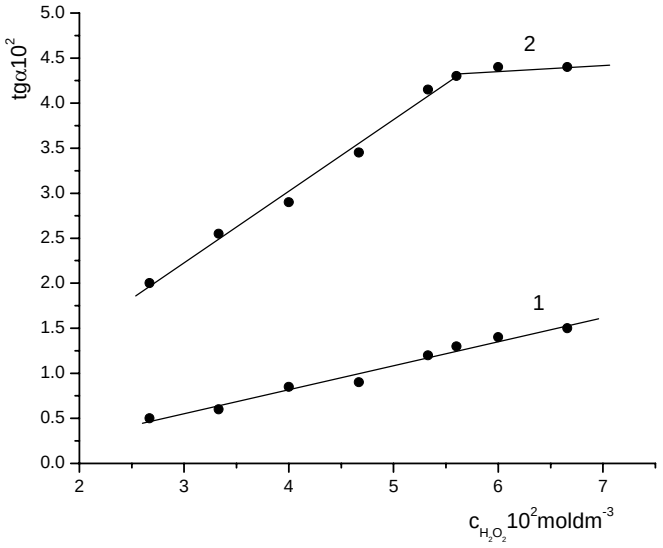
Na slici 52. data je zavisnost brzine obe reakcije od koncentracije indikatorske supstance u intervalu koncentracije od 2,67 do $26{,}7\cdot10^{-4}$ moldm^{-3}. Nekatalitička reakcija je +1 reda u celom ispitivanom intervalu a katalitička do koncentracije od $13{,}30\cdot10^{-4}$ moldm^{-3} +1 reda a nadalje nultog reda. Za optimalnu koncentraciju odabrana je koncentracija od $20{,}00\cdot10^{-4}$ moldm^{-3}.



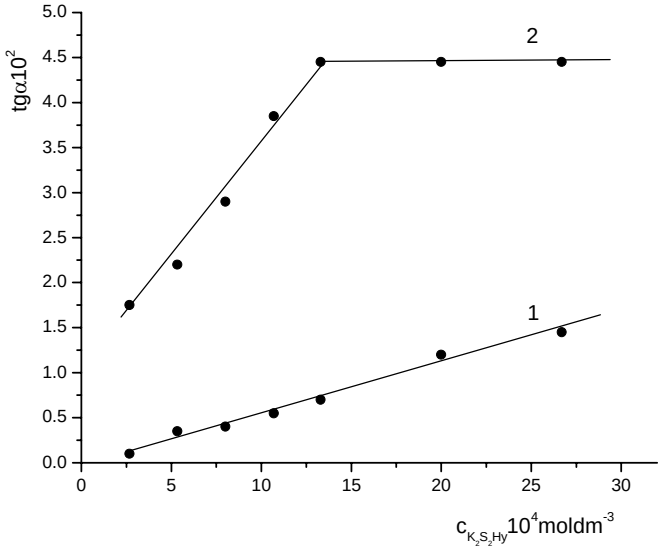
Slika 49. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od pH sredine. Početne koncentracije: K_2S_2Hy-$2{,}67\cdot10^{-3}$ moldm^{-3}; H_2O_2-$2{,}67\cdot10^{-2}$ moldm^{-3}; Fe(III)-18,7 ngcm^{-3}; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.



Slika 50. Zavisnost -logtgα od pH za nekatalitičku (1) i katalitičku (2) reakciju. Početne koncentracije: K_2S_2Hy-2,67·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,67·10^{-2} moldm^{-3}; Fe(III)-18,7 ngcm^{-3}; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.



Slika 51. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije H_2O_2. Početne koncentracije: K_2S_2Hy-2,67·10^{-3} moldm^{-3}; Fe(III)-18,7 ngcm^{-3}; pH=3,39; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.



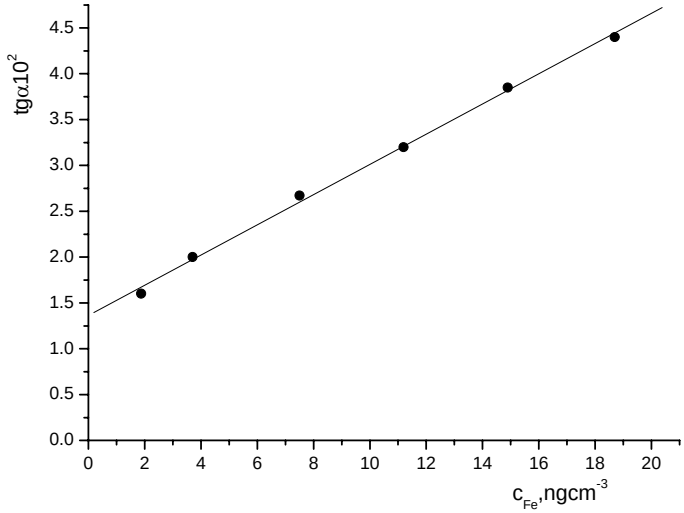
Slika 52. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije K_2S_2Hy. Početne koncentracije: H_2O_2-6,00·10^{-2} moldm^{-3}; Fe(III)-18,7 ngcm^{-3}; pH=3,39; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.

Pri prethodno određenim optimalnim uslovima odigravanja reakcije oksidacije disulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u prisustvu Fe(III) kao katalizatora:

$$c_{K_2S_2Hy} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3};\ c_{H_2O_2} = 6{,}00 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3};\ c_{H_3O^+} = 4{,}07 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3};$$

$$I = 0{,}1;\ t = 20{,}0 \pm 0{,}1^o C$$

praćena je zavisnost brzine reakcije od koncentracije Fe(III) (slika 53.). Dobijena kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Fe(III) od 1,87 do 18,7 ngcm^{-3} i može poslužiti za određivanje Fe(III) u rastvoru.



Slika 53. Zavisnost brzine katalitičke reakcije od koncentracije Fe(III). Početne koncentracije:K_2S_2Hy=2,00·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2=6,00·10^{-2} moldm^{-3}; pH=3,39; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.

Primenom kompjuterskog programa Origin 6.1 dobijena je jednačina kalibracione prave na 20°C za interval koncentracije Fe(III) od 1,87 do 18,7 ngcm^{-3}:

$$tg\alpha = (1{,}36449 \pm 0{,}04586)\cdot 10^{-2} + (0{,}16473 \pm 0{,}00405)\cdot 10^{-2}\, c_{Fe(III)}\left(ngcm^{-3}\right) \qquad (107)$$

R=0,9988; $S_{x/y}$=5,898·10^{-4}; N=6

Granica detekcije metode:[119,122,123]

$$LOD_1 = \frac{3S_b}{m} = 1{,}11 \text{ ngcm}^{-3}; \qquad (108)$$

$$LOD_2 = \frac{3S_{x/y}}{m} = 1{,}07 \text{ ngcm}^{-3}; \qquad (109)$$

gde je:
S_b-standardna devijacija analitičkog signala (tgα) nekatalitičke reakcije, odnosno sistema bez određivane supstance;
$S_{x/y}$-standardna devijacija fitovanja kalibracione prave
m-analitička osetljivost metode (nagib kalibracione prave)

U cilju određivanja tačnosti i preciznosti određivanja Fe(III) predloženom kinetičkom metodom, određivana je brzina reakcije za tri koncentracije Fe(III) u pet ponavljanja. Korišćenjem jednačine kalibracione prave i statističkom obradom rezultata merenja dobijeni su rezultati dati u tabeli 21.

*Tabela 21. Tačnost i preciznost određivanja Fe(III) predloženom kinetičkom metodom**

μ ngcm^{-3}	$\bar{x}$ ngcm^{-3}	S ngcm^{-3}	S($\bar{x}$) ngcm^{-3}	RSD %	E ngcm^{-3}	"Recovery" %
1,87	1,61	0,17	0,07	10,33	0,21	86,1
7,47	7,20	0,30	0,14	4,22	0,38	96,4
18,7	18,4	0,80	0,36	4,36	0,99	98,7

*objašnjenje veličina u Poglavlju 3.3.

Na osnovu prethodno datih zavisnosti brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije oksidacije disulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini, a na osnovu kojih je određen red reakcije u odnosu na svakog učesnika u reakciji, mogu se postaviti kinetičke jednačine:

1. nekatalitička reakcija

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-0,9} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy} \tag{110}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 1,82 - 5,49 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 2,67 - 6,66 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

$K_2S_2Hy = 2,67 - 26,7 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

2. katalitička reakcija

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,6} \cdot c_{Fe_{(III)}} \tag{111}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 1,82 - 5,49 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 5,60 - 6,66 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

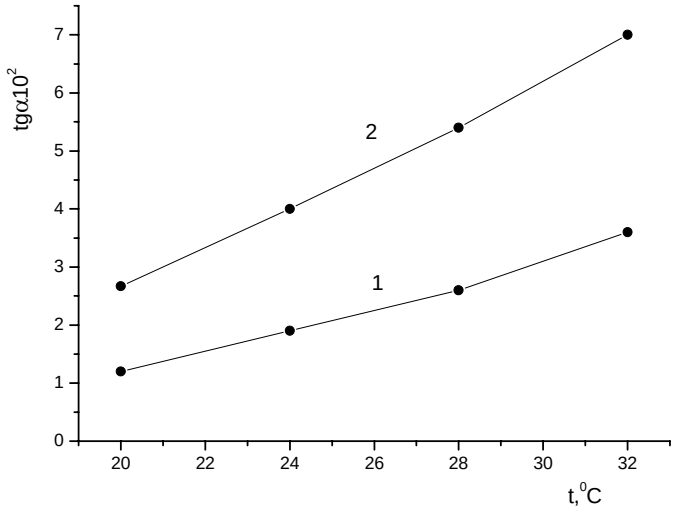
$K_2S_2Hy = 13,3 - 26,7 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

gde je: $\frac{dc}{dt}$ - promena koncentracije nagrađenog oksidacionog proizvoda s vremenom

k_o – uslovna konstanta brzine nekatalitičke reakcije

k - uslovna konstanta brzine katalitičke reakcije

Na slici 54. data je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od temperature u intervalu od 20 do 32°C. Zapaža se da sa povećanjem temperature rastu brzine obe reakcije. Pri višim temperaturama smanjuje se interval linearnosti kinetičke krive katalitičke reakcije.



Slika 54. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od temperature. Početne koncentracije: $K_2S_2Hy=2,00\cdot10^{-3}$ moldm^{-3}; $H_2O_2=6,00\cdot10^{-2}$ moldm^{-3}; pH=3,39; I=0,1; λ=450 nm.

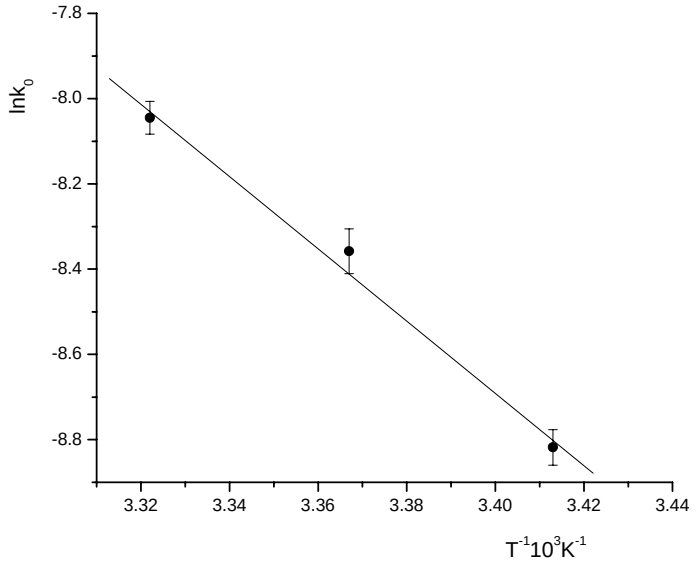
Uslovne konstante brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije u intervalu temperature od 293-301 K, izračunate na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina, jednačine (110) i (111), date su u tabeli 22.

Tabela 22. Uslovne konstante brzina nekatalitičke (k_0) i katalitičke reakcije (k) na 298K

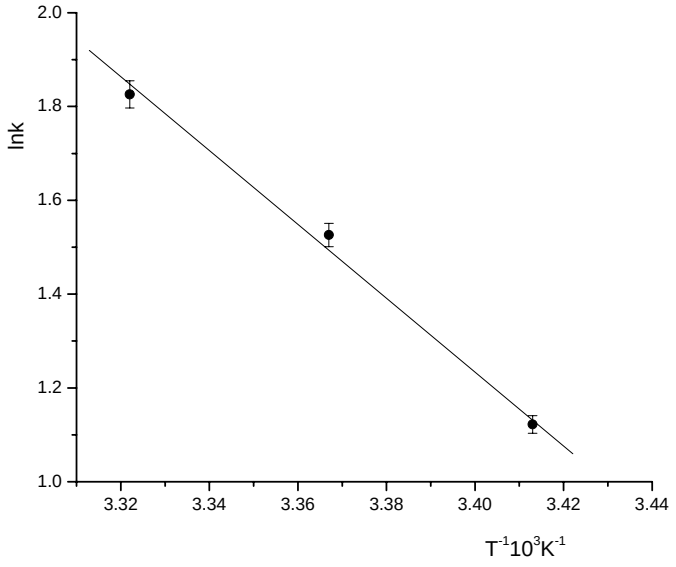
T(K)	$\mathbf{k_0}\cdot10^4$(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}	**k**(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}
293	1,48±0,06	3,07±0,06
297	2,3±0,1	4,6±0,1
301	3,2±0,1	6,2±0,1

gde je n-ukupni red reakcije

Iz grafičke zavisnosti logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije u funkciji od recipročne vrednosti temperature a na osnovu Arrhenius--ove jednačine, integralni oblik jednačine (59) (Poglavlje 1.5.1.) dobijene su prave, prikazane na slikama 55. i 56. iz čijih nagiba se može izračunati energija aktivacije aktiviranog kompleksa Ea*.



Slika 55. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature



Slika 56. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine katalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature

Vrednosti izračunatih termodinamičkih funkcija reakcije građenja aktiviranog kompleksa date su tabeli 23. k_0 i k na 298 K su izračunate iz odgovarajućih jednačina pravih a iz grafičke zavisnosti $\ln k_0$ odnosno $\ln k = f(1/T)$ (slike 55. i 56.).

*Tabela 23. Termodinamičke funkcije reakcije građenja aktiviranog kompleksa na 298K**

Reakcija	Ea^* ($kJmol^{-1}$)	ΔH^* ($kJmol^{-1}$)	ΔS^* ($JK^{-1}mol^{-1}$)	ΔG^* ($kJmol^{-1}$)	pK^*
Nekatalitička	70,67	68,19	-85,19	93,58	16,40
Katalitička	64,35	61,87	-24,17	69,07	12,11

*objašnjenje veličina u Poglavlju 1.5.1.

Tumačenje dobijenih rezultata u Poglavlju 3.5.

U cilju određivanja selektivnosti predložene metode ispitan je uticaj većeg broja stranih jona na brzinu reakcije oksidacije disulfonovanog hidrohinona u prisustvu Fe(III) kao katalizatora pri njegovoj stalnoj koncentraciji od 7,47 $ngcm^{-3}$. Rezultati ispitivanja selektivnosti dati su tabeli 24.

Tabela 24. Uticaj stranih jona na određivanje Fe(III) u rastvoru predloženom kinetičkom metodom

q	**jon**
10^2	$CH_3COO^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Br^-, Mn^{2+}, Li^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, J^-, PO_4^{3-}, Cr_2O_7^{2-},$
10	$HPO_4^{2-}, HCO_3^-, Zn^{2+}, Cu^{2+}, NH_4^+, WO_4^{2-}, SCN^-, Al^{3+}, Cd^{2+}, F^-, Co^{2+}$
1	Ni^{2+}, Hg^{2+}
ometaju	$oksalat, citrat$

q-odnos koncentracije stranog jona i Fe(III) pri kom strani jon ne ometa određivanje Fe(III)

Oksalati i citrati pri odnosu 1:1 usporavaju reakciju oksidacije.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje Fe(III) jona u uzorku soka cеđene bele rotkve. Uzorak je pripremljen po uputstvu datom u Poglavlju 2.6. Gvožđe je određivano direktno metodom kalibracione prave. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 25.

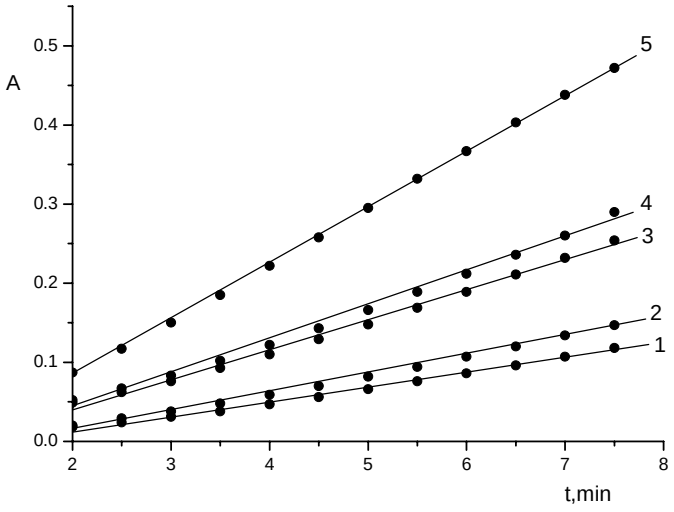
Tabela 25. Određivanje sadržaja Fe(III) u soku bele rotkve predloženom kinetičkom metodom

Određeno kinetičkom metodom, $\bar{x}$ µgcm^{-3}	Određeno AAS metodom, µ* µgcm^{-3}	"Recovery" %
2,74±0,06	2,60	105,4

*referentna vrednost

3.7. KATALITIČKA OKSIDACIJA MONOSULFONOVANOG HIDROHINONA KINETIČKO ODREĐIVANJE Cu(II)

Kao što je rečeno u Poglavlju 3.1. reakciju oksidacije monosulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini, katalizuju i joni bakra (II). Na slici 57. prikazana je zavisnost apsorbance sistema u funkciji od vremena za različite koncentracije Cu(II). Linearna zavisnost u prvih osam minuta odigravanja reakcije omogućuje primenu diferencijalne varijante tangensne metode. Porast brzine reakcije s porastom koncentracije Cu(II) omogućuje razradu nove kinetičke metode za određivanje ovog jona u rastvoru.

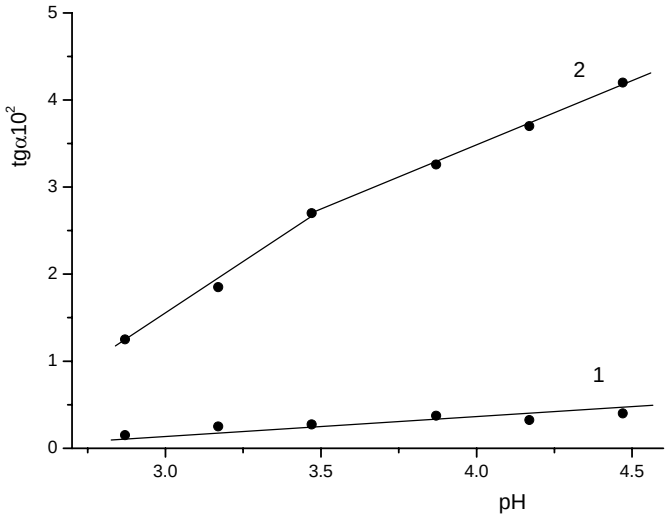


Slika 57. Zavisnost apsorbance rastvora od vremena pri različitim koncentracijama Cu(II). Početne koncentracije: KSHy-2,82·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-5,32·10^{-2} moldm^{-3}; $HClO_4$-4,00·10^{-5} moldm^{-3}; Cu(II) μgcm^{-3} 1)0,80; 2)1,00; 3)2,7; 4)3,3; 5)6,7; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ=440 nm

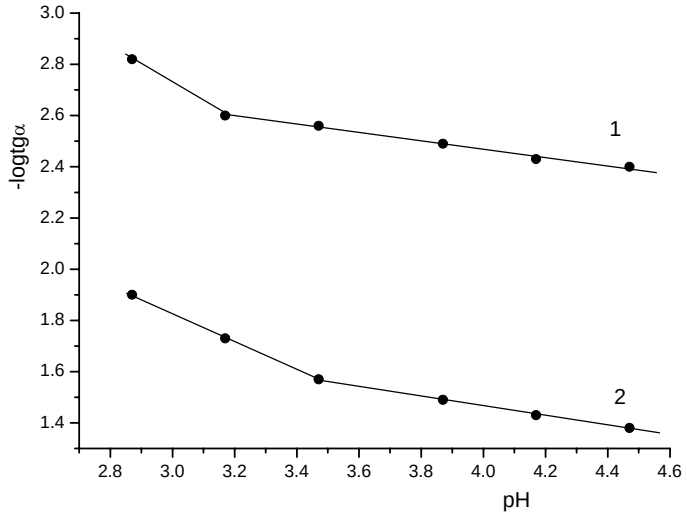
U cilju dobijanja što osetljivije metode za određivanje ovog jona u rastvoru, određeni su optimalni uslovi odigravanja reakcije, odnosno uslovi pri kojima je najveća razlika u brzinama nekatalitičke i katalitičke reakcije. U tu svrhu praćena je zavisnost brzina ove dve reakcije od pH sredine, koncentracije vodonik peroksida i koncentracije kalijumove soli monosulfonovanog hidrohinona.

Na slici 58. prikazan je uticaj pH sredine na brzinu obe reakcije u intervalu pH od 2,87 do 4,47. Zapaža se povećanje brzine s porastom pH sredine a za optimalno pH je izabrana vrednost od 4,17.

Red nekatalitičke i katalitičke reakcije u odnosu na koncentraciju H_3O^+ jona u rastvoru određen je iz zavisnosti -logtgα u funkciji od pH (slika 59.). Nagib prave 1 daje red nekatalitičke reakcije i iznosi -0,2 u intervalu pH od 3,17-4,47 a nagib prave 2 red katalitičke reakcije i iznosi -0,2 u intervalu pH od 3,47-4,47 .

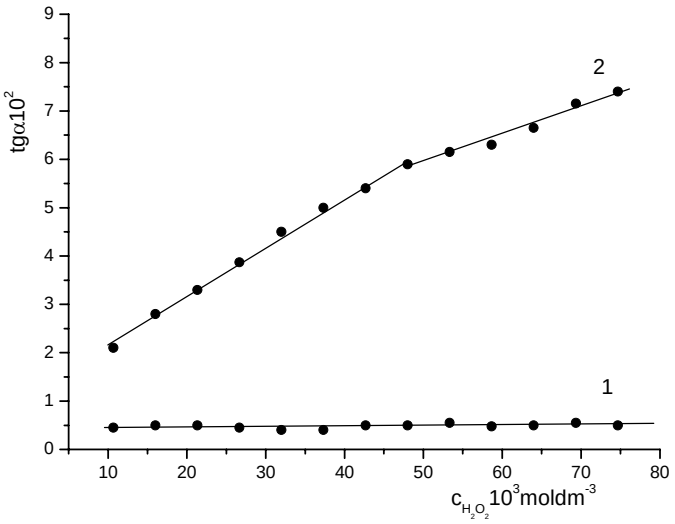


Slika 58. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od pH sredine. Početne koncentracije: KSHy-3,72·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,13·10^{-2} moldm^{-3}; Cu(II)- 6,67 μgcm^{-3}; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ= 440 nm.



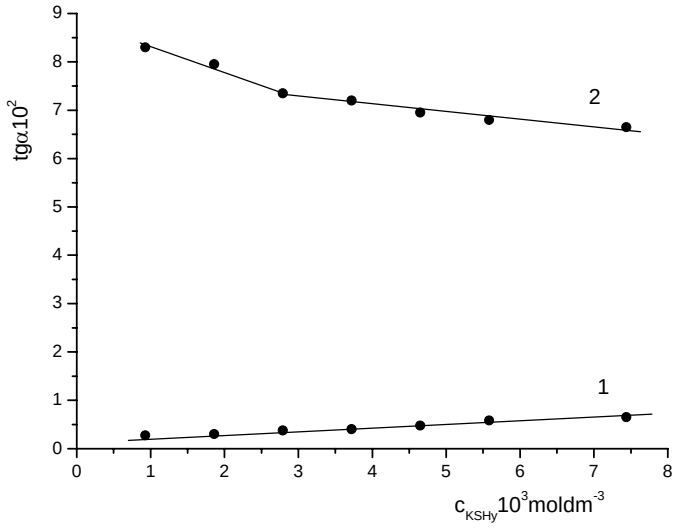
Slika 59. Zavisnost -logtgα od pH za nekatalitičku (1) i katalitičku reakciju (2). Početne koncentracije: KSHy-3,72·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,13·10^{-2} moldm^{-3}; Cu(II)- 6,67 μgcm^{-3}; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ= 440 nm.

U daljem postupku, praćena je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije vodonik peroksida u intervalu koncentracije od 10,7 do $74{,}7\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$ što je prikazano na slici 60. Katalitička reakcija je +1 reda a nekatalitička nultog reda u celom intervalu koncentracije peroksida. Za dalji rad je odabrana koncentracija od $69{,}30\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$.



Slika 60. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije H_2O_2. Početne koncentracije: KSHy-$3{,}72\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$; Cu(II)- 6,67μgcm^{-3}; pH=4,17; I=0,1; t=21,0±0,1^oC; λ= 440 nm.

Na slici 61. je data zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije indikatorske supstance. Zapaža se blagi pad brzine katalitičke reakcije sa porastom koncentracije monosulfonovanog hidrohinona u celom ispitivano intervalu od 0,93 do $7{,}4\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$ za razliku od nekatalitičke reakcije koja pokazuje blag porast brzine. Katalitička reakcija -1 reda a nekatalitička +1 reda u celom ispitivanom intervalu koncentracije. Za optimalnu koncentraciju odabrana je koncentracija od $3{,}72\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$.



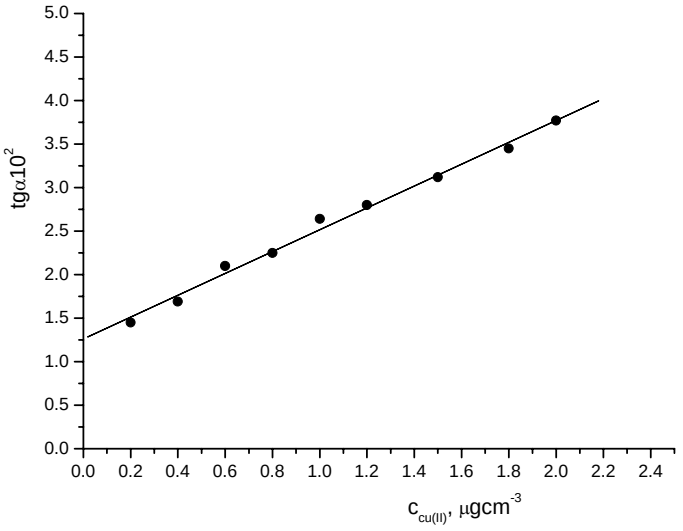
Slika 61. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije KSHy. Početne koncentracije: H_2O_2-6,93·10^{-2} moldm^{-3}; Cu(II)- 6,67 μgcm^{-3}; pH=4,17; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ=440 nm.

Pri prethodno određenim optimalnim uslovima odigravanja reakcije oksidacije monosulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u prisustvu Cu(II) kao katalizatora:

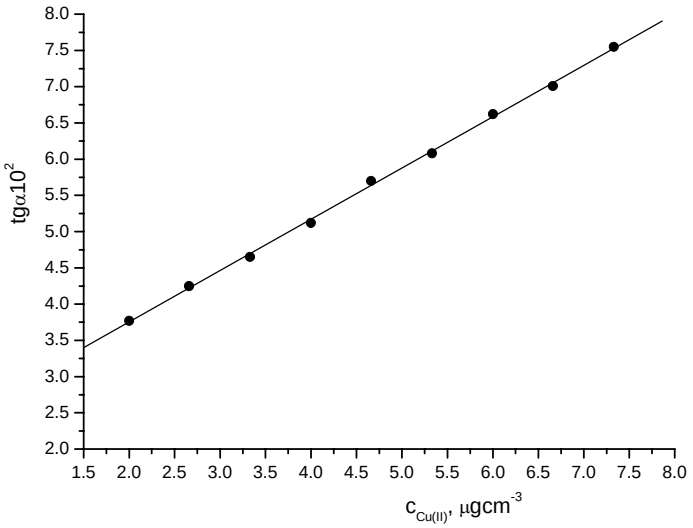
$$c_{KSHy} = 3{,}72 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}\,; c_{H_2O_2} = 6{,}93 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}\,;$$

$$c_{H_3O^+} = 6{,}76 \cdot 10^{-5}\, moldm^{-3}\,;\ I = 0{,}1\,;\ t = 21{,}0 \pm 0{,}1^o C$$

praćena je zavisnost brzine reakcije od koncentracije Cu(II). Na slici 62. data je kalibraciona prava linearna u intervalu koncentracije Cu(II) od 0,20-2,0 μgcm^{-3} a na slici 63. kalibraciona prava za interval koncentracije od 2,0-7,3 μgcm^{-3}.



Slika 62. Zavisnost brzine katalitičke reakcije od koncentracije Cu(II). Početne koncentracije:KSHy=3,72·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2=6,93·10^{-2} moldm^{-3}; pH=4,17; I=0,1; t=21±0,1^{o}C; λ=440 nm.



Slika 63. Zavisnost brzine katalitičke reakcije od koncentracije Cu(II). Početne koncentracije:KSHy=3,72·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2=6,93·10^{-2} moldm^{-3}; pH=4,17; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ=440 nm.

Primenom kompjuterskog programa OriginPro 6.1 dobijene su jednačine kalibracione prave na 21°C.

Za interval koncentracije Cu(II) od 0,20 do 2,0 µgcm^{-3}:

$$tg\alpha = (1{,}26086 \pm 0{,}051)\cdot 10^{-2} + (1{,}25498 \pm 0{,}04222)\cdot 10^{-2}\, c_{Cu(II)}\left(\mu g cm^{-3}\right) \qquad (112)$$

R=0,99606; $S_{x/y}$=7,437·10^{-4}; N=9

Za interval koncentracije Cu(II) od 2,0 do 7,3 µgcm^{-3}:

$$tg\alpha = (2{,}33878 \pm 0{,}04324)\cdot 10^{-2} + (0{,}70767 \pm 0{,}0087)\cdot 10^{-2}\, c_{Cu(II)}\left(\mu g cm^{-3}\right) \qquad (113)$$

R=0,99947; $S_{x/y}$=4,491·10^{-4}; N=9

Granica detekcije metode:[119,122,1123]

$$LOD_1 = \frac{3S_b}{m} = 0{,}04 \text{ µgcm}^{-3}; \qquad (114)$$

$$LOD_2 = \frac{3S_{x/y}}{m} = 0{,}18 \text{ µgcm}^{-3}; \qquad (115)$$

gde je:
S_b-standardna devijacija analitičkog signala (tgα) nekatalitičke reakcije, odnosno sistema bez određivane supstance;
$S_{x/y}$-standardna devijacija fitovanja kalibracione prave
m-analitička osetljivost metode (nagib kalibracione prave)

U cilju određivanja tačnosti i preciznosti određivanja Cu(II) predloženom kinetičkom metodom, određivana je brzina reakcije za šest koncentracija Cu(II) u pet ponavljanja. Korišćenjem jednačina kalibracione prave i statističkom obradom rezultata merenja dobijeni su rezultati dati u tabeli 26. i tabeli 27.

Tabela 26. Tačnost i preciznost određivanja Cu(II) u intervalu koncentracije od 0,20 do 2,0 μgcm^{-3} predloženom kinetičkom metodom[*]

μ μgcm^{-3}	$\bar{x}$ μgcm^{-3}	S μgcm^{-3}	S($\bar{x}$) μgcm^{-3}	RSD %	E μgcm^{-3}	"Recovery" %
0,20	0,19	0,03	0,01	14,88	0,03	95,0
1,00	1,07	0,03	0,01	2,64	0,03	107,0
2,00	1,99	0,05	0,02	2,69	0,07	99,5

[*]objašnjenje veličina u Poglavlju 3.3.

Tabela 27. Tačnost i preciznost određivanja Cu(II) u intervalu koncentracije od 3,33 do 7,33 μgcm^{-3} predloženom kinetičkom metodom[*]

μ μgcm^{-3}	$\bar{x}$ μgcm^{-3}	S μgcm^{-3}	S($\bar{x}$) μgcm^{-3}	RSD %	E μgcm^{-3}	"Recovery" %
3,33	3,25	0,10	0,04	2,96	0,12	97,6
5,33	5,28	0,11	0,05	2,05	0,13	99,1
7,33	7,36	0,09	0,04	1,16	0,11	100,4

[*]objašnjenje veličina u Poglavlju 3.3.

Na osnovu ispitanih zavisnosti brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije oksidacije monosulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini, a na osnovu kojih je određen red reakcije u odnosu na svakog učesnika u reakciji, mogu se postaviti kinetičke jednačine:

1. nekatalitičke reakcije

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-0,2} \cdot c_{KSHy} \qquad (116)$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 3{,}39 \cdot 10^{-5} - 6{,}76 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 10{,}7 - 74{,}7 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$

$KSHy = 0{,}93 - 7{,}4 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$

2. katalitičke reakcije

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,2} \cdot c_{KSHy}^{-1} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{Cu(II)} \tag{117}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 3{,}39 \cdot 10^{-5} - 3{,}39 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 10{,}7 - 74{,}7 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$

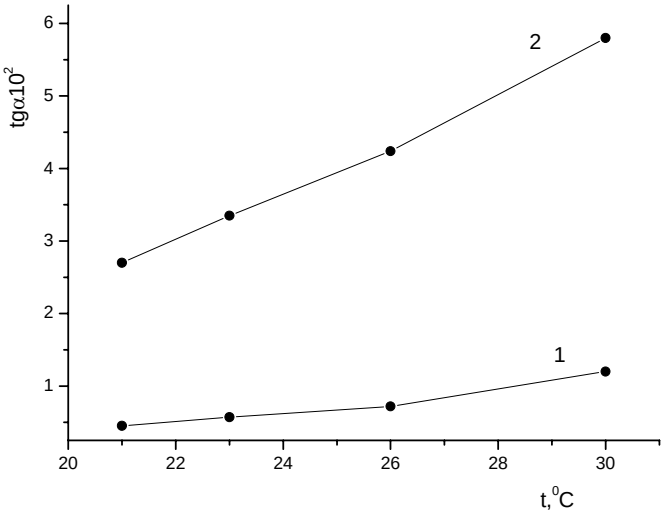
$KSHy = 0{,}93 - 7{,}4 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$

gde je: $\frac{dc}{dt}$ - promena koncentracije nagrađenog oksidacionog proizvoda s vremenom

k_o – uslovna konstanta brzine nekatalitičke reakcije

k - uslovna konstanta brzine katalitičke reakcije

Na slici 64. data je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od temperature u intervalu od 21 do 30°C. Zapaža se da s povećanjem temperature rastu brzine obe reakcije. Pri višim temperaturama smanjuje se interval linearnosti kinetičkih krivih katalitičke reakcije pa su dalji proračuni svedeni na interval temperature od 21 do 26°C.



Slika 64. Zavisnost brzine katalitičke (1) i nekatalitičke reakcije (2) od temperature. Početne koncentracije: KSHy=3,72·10^{-3} moldm $^{-3}$; H_2O_2=6,93·10^{-2} moldm^{-3}; pH=4,17; I=0,1; λ=440 nm.

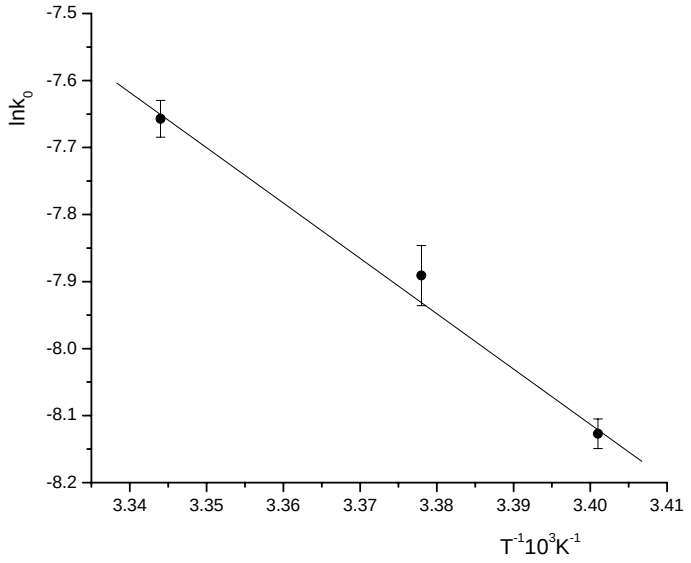
Uslovne konstante brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije u intervalu temperature od 294-299 K, izračunate na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina, jednačine (116) i (117), date su u tabeli 28.

Tabela 28. Uslovne konstante brzina nekatalitičke (k_0) i katalitičke reakcije (k) na različitim temperaturama

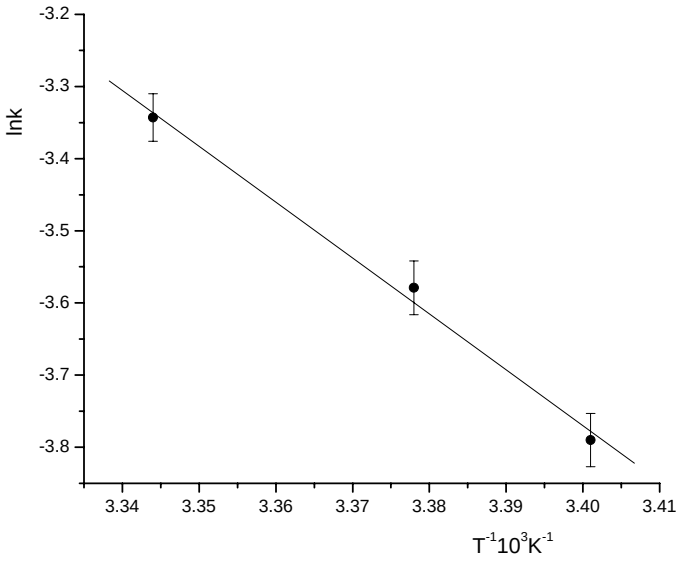
T(K)	$\mathbf{k_o}10^4$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$	**k** $10^2(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$
294	2,96±0,06	2,25±0,08
296	3,7±0,2	2,8±0,3
299	4,7±0,1	3,5±0,1

gde je n-ukupni red reakcije

Iz grafičke zavisnosti logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije u funkciji od recipročne vrednosti temperature a na osnovu Arrhenius--ove jednačine, integralni oblik jednačine (59) (Poglavlje 1.5.1.) dobijene su prave, prikazane na slikama 65. i 66. iz čijih nagiba se može izračunati energija aktivacije aktiviranog kompleksa Ea^*.



Slika 65. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature



Slika 66. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine katalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature

Vrednosti izračunatih termodinamičkih funkcija reakcije građenja aktiviranog kompleksa na 298 K date su tabeli 29. k_0 i k na 298 K su izračunate iz odgovarajućih jednačina pravih a iz grafičke zavisnosti $\ln k_0$ odnosno $\ln k = f(1/T)$ (slike 65. i 66.).

*Tabela 29.Termodinamičke funkcije reakcije građenja aktiviranog kompleksa na 298 K**

Reakcija	Ea^* ($kJmol^{-1)}$	ΔH^* ($kJmol^{-1}$)	ΔS^* ($JK^{-1}mol^{-1}$)	ΔG^* ($kJmol^{-1)}$	pK^*
Nekatalitička	67,70	65,21	-90,45	92,17	16,15
Katalitička	64,63	62,15	-64,88	81,49	14,28

*objašnjenje veličina u Poglavlju 1.5.1.

Tumačenje dobijenih rezultata u Poglavlju 3.5.

U daljem postupku rada a u cilju primene metode na uzorke ispitana je selektivnost metode praćenjem uticaja većeg broja stranih jona na brzinu reakcije oksidacije monosulfonovanog hidrohinona u prisustvu Cu(II) kao katalizatora pri njegovoj stalnoj koncentraciji od 1,0 μgcm^{-3} menjanjem odnosa koncentracija stranog jona prema bakru sve do onog odnosa koji ne ometa određivanje (q). Rezultati ispitivanja selektivnosti dati su tabeli 30.

Tabela 30. Uticaj stranih jona na određivanje Cu(II) u rastvoru predloženom kinetičkom metodom

q	jon
10^2	Na^+, Sr^+, Li^+, Cd^{2+}, NO_3^-, Ca^{2+}, NH_4^+, Zn^{2+}, Br^-
10	Mn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, Al^{3+}
1	CH_3COO^-, WO_4^{2-}, SO_4^{2-}, J^-, F^-
ometaju	Fe^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, oksalati i citrati

q-odnos koncentracije stranog jona i Cu(II) pri kom strani jon ne ometa određivanje Cu(II)

Fe^{3+} i $Cr_2O_7^{2=}$ joni prisutni u odnosu 1:1 ubrzavaju a oksalati i citrati usporavaju reakciju oksidacije.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje Cu(II) jona u uzorku soka jagode. Uzorak je pripremljen po uputstvu datom u Poglavlju 2.6. Primenjena je metoda standardnog dodatka u tri ponavljanja. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 31.

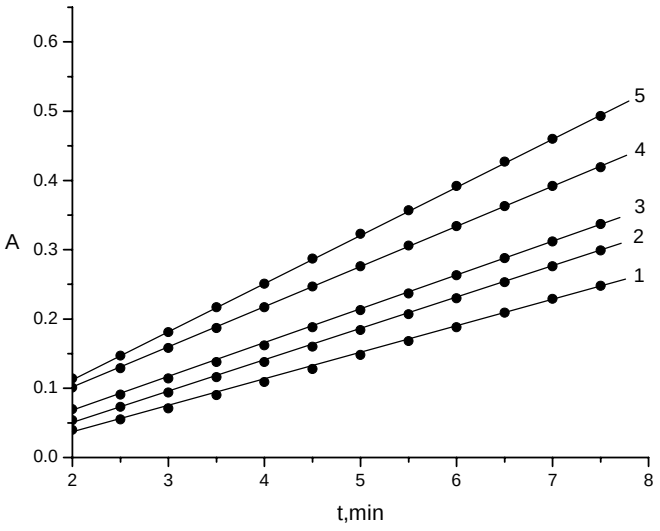
Tabela 31. Određivanje sadržaja Cu(II) u soku jagode predloženom kinetičkom metodom

Standardni dodatak μgcm^{-3}	Određeno kinetičkom metodom, $\bar{x}$ μgcm^{-3}	Određeno AAS metodom, μ^* μgcm^{-3}	"Recovery" %
0,27	0,20±0,03	0,18	111

*referentna vrednost

3.8. KATALITIČKA OKSIDACIJA DISULFONOVANOG HIDROHINONA KINETIČKO ODREĐIVANJE Cu(II)

Reakciju oksidacije disulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini, pored jona gvožđa, katalizuju i joni bakra(II) (Poglavlje 3.2.). Na slici 67. prikazana je zavisnost apsorbance sistema u funkciji od vremena za različite koncentracije Cu(II). Zapaža se linearna zavisnost u prvih osam minuta odigravanja reakcije, pa je u daljem postupku obrade podataka primenjena diferencijalna varijanta tangensne metode. Takođe je očigledan porast brzine reakcije s porastom koncentracije Cu(II) što omogućuje razradu nove kinetičke metode za određivanje ovog jona u rastvoru.

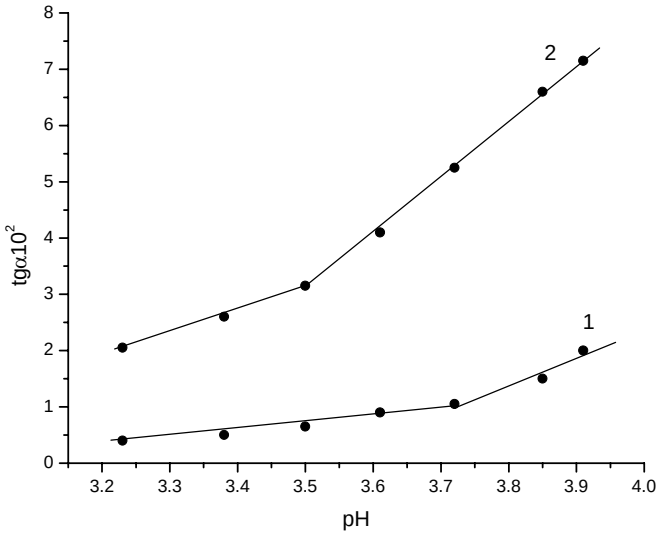


Slika 67. Zavisnost apsorbance rastvora od vremena pri različitim koncentracijama Cu(II). Početne koncentracije: K_2S_2Hy-3,00·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-6,67·10^{-2} moldm^{-3}; $HClO_4$-1,33·10^{-4} moldm^{-3}; Cu(II) μgcm^{-3} 1)0,21; 2)0,42; 3)0,64; 4)1,3; 5)2,1; I=0,1; t=21,0±0,1^{o}C; λ=450 nm

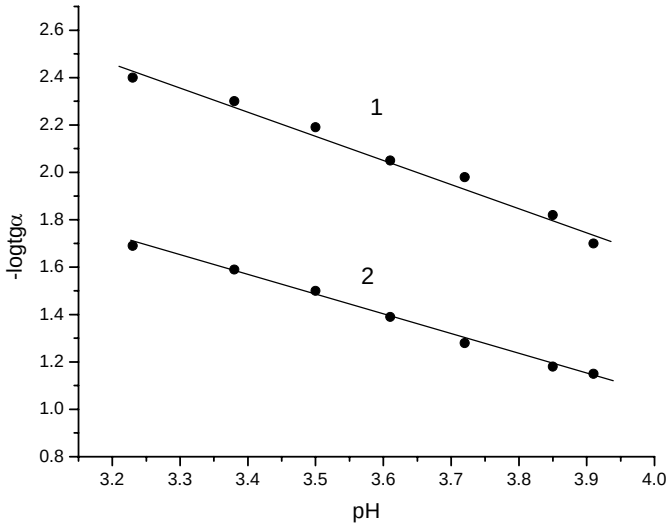
U daljem postupku su određeni optimalni uslovi odigravanja reakcije u cilju dobijanja što osetljivije metode za određivanje ovog jona. U tu svrhu praćena je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od pH sredine, koncentracije vodonik peroksida i koncentracije kalijumove soli disulfonovanog hidrohinona.

Na slici 68. prikazan je uticaj pH sredine na brzinu obe reakcije u intervalu pH od 3,26 do 3,89. Zapaža se povećanje brzine sa porastom pH sredine a za optimalno pH je izabrana vrednost od 3,85.

Red nekatalitičke i katalitičke reakcije u odnosu na koncentraciju H_3O^+ jona određen je iz zavisnosti -logtgα u funkciji od pH (slika 69.). Nagib prave 1 daje red nekatalitičke reakcije i iznosi –1 a nagib prave 2 red katalitičke reakcije i iznosi –0,9 u celom ispitivanom intervalu pH.



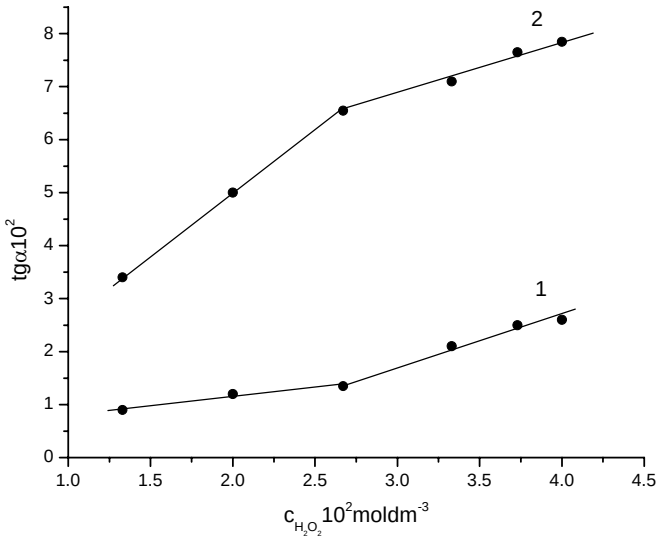
Slika 68. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od pH sredine. Početne koncentracije: K_2S_2Hy-2,67·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,67·10^{-2} moldm^{-3}; Cu(II)-8,47μgcm^{-3}; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.



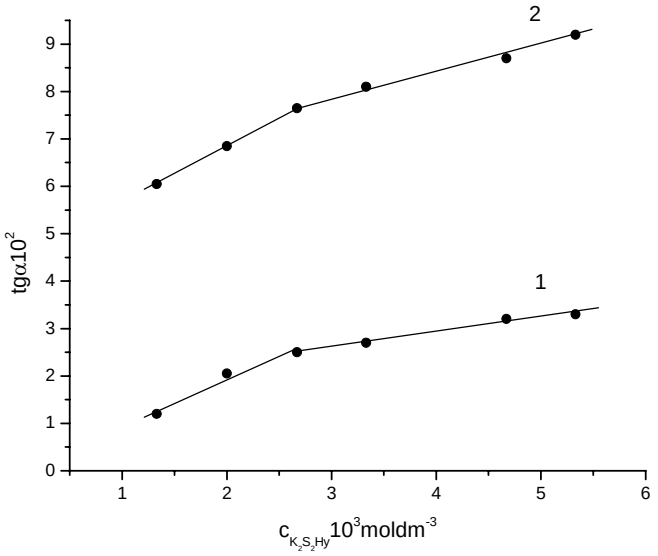
Slika 69. Zavisnost -logtgα od pH za nekatalitičku (1) i katalitičku (2) reakciju. Početne koncentracije: K_2S_2Hy-2,67·10^{-3} moldm^{-3}; H_2O_2-2,67·10^{-2} moldm^{-3}; Cu(II)- 8,47 μgcm^{-3}; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm

Na slici 70. je data zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije vodonik peroksida u intervalu koncentracije od 1,33 do $4{,}00\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$. Obe reakcije su +1 reda u celom ispitivanom intervalu koncentracije peroksida. Za dalji rad je odabrana koncentracija od $3{,}73\cdot10^{-2}$ $moldm^{-3}$.

Zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od koncentracije indikatorske supstance data je na slici 71. Zapaža se porast brzine obe reakcije sa porastom koncentracije disulfonovanog hidrohinona u celom ispitivano intervalu od 1,33 do $5{,}33\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$. Obe reakcije su +1 reda u odnosu na indikatorsku supstancu. Za optimalnu koncentraciju odabrana je koncentracija od $4{,}67\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$.



Slika 70. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije H_2O_2. Početne koncentracije: K_2S_2Hy-$2{,}67\cdot10^{-3}$ $moldm^{-3}$; Cu(II)-8,47μgcm^{-3}; pH=3,85; I=0,1; t=20±0,1^oC; λ=450 nm.



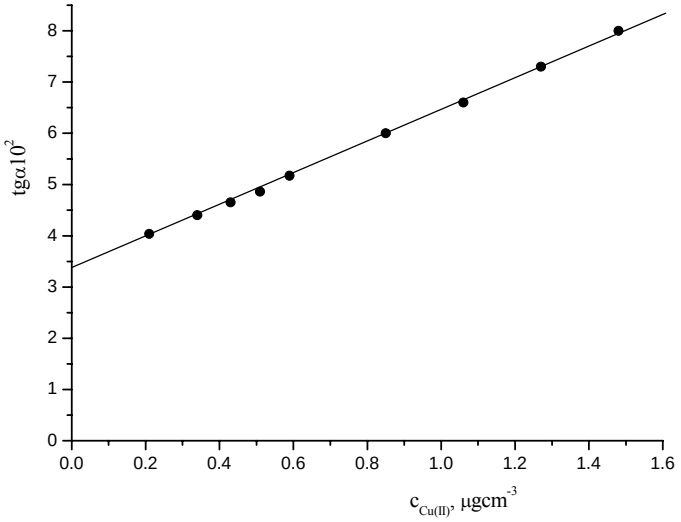
Slika 71. Zavisnost brzine nekatalitičke (1) i katalitičke reakcije (2) od koncentracije K_2S_2Hy. Početne koncentracije: H_2O_2-3,73·10^{-2} moldm^{-3}; Cu(II)-8,47μgcm^{-3}; pH=3,85; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.

Pri prethodno određenim optimalnim uslovima odigravanja reakcije oksidacije disulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u prisustvu Cu(II) kao katalizatora:

$$c_{K_2S_2Hy} = 4{,}67 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3};\, c_{H_2O_2} = 3{,}73 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3};$$

$$c_{H_3O^+} = 1{,}41 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3};\; I = 0{,}1;\; t = 20{,}0 \pm 0{,}1^o C$$

praćena je zavisnost brzine reakcije od koncentracije Cu(II) (slika 72.). Dobijena kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Cu(II) od 0,21 do 1,5 μgcm^{-3} i može poslužiti za određivanje Cu(II) u rastvoru.



Slika 72. Zavisnost brzine katalitičke reakcije od koncentracije Cu(II). Početne koncentracije:$K_2S_2Hy=4,67\cdot10^{-3}$ moldm $^{-3}$; $H_2O_2=3,73\cdot10^{-2}$ moldm^{-3}; pH=3,85; I=0,1; t=20,0±0,1^{o}C; λ=450 nm.

Primenom kompjuterskog programa OriginPro 6.1 dobijena je jednačina kalibracione prave na 20°C za interval koncentracije Cu(II) od 0,21 do 1,5 μgcm^{-3}:

$$tg\alpha = (3{,}32231 \pm 0{,}02782)\cdot 10^{-2} + (3{,}13342 \pm 0{,}03248)\cdot 10^{-2} c_{Cu(II)} (\mu gcm^{-3}) \quad (118)$$

R=0,99962; $S_{x/y}=4,05\cdot10^{-4}$; N=9

Granica detekcije metode:[119,122,123]

$$LOD_1 = \frac{3S_b}{m} = 0{,}06 \text{ μgcm}^{-3}; \quad (119)$$

$$LOD_2 = \frac{3S_{x/y}}{m} = 0{,}04 \text{ μgcm}^{-3}; \quad (120)$$

gde je:
S_b-standardna devijacija analitičkog signala (tgα) nekatalitičke reakcije, odnosno sistema bez određivane supstance;
$S_{x/y}$-standardna devijacija fitovanja kalibracione prave
m-analitička osetljivost metode (nagib kalibracione prave)

U cilju određivanja tačnosti i preciznosti određivanja Cu(II) predloženom kinetičkom metodom, određivana je brzina reakcije za tri koncentracije Cu(II) u pet ponavljanja. Korišćenjem jednačine kalibracione prave i statističkom obradom rezultata merenja dobijeni su rezultati dati u tabeli 32.

Tabela 32.Tačnost i preciznost određivanja Cu(II) *predloženom kinetičkom metodom**

μ μgcm^{-3}	$\bar{x}$ μgcm^{-3}	S μgcm^{-3}	S($\bar{x}$) μgcm^{-3}	RSD %	E μgcm^{-3}	"Recovery" %
0,21	0,23	0,03	0,01	12,52	0,04	109,5
0,85	0,84	0,02	0,01	1,95	0,02	98,8
1,48	1,49	0,02	0,01	1,42	0,03	100,7

*objašnjenje veličina u Poglavlju 3.3.

Na osnovu prethodno datih zavisnosti brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije oksidacije disulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini, a na osnovu kojih je određen red reakcije u odnosu na svakog učesnika u reakciji, mogu se postaviti kinetičke jednačine:

1. nekatalitičke reakcije

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-1} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy} \tag{121}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 1{,}29 - 5{,}50 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 1{,}33 - 4{,}00 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

$K_2S_2Hy = 1{,}33 - 5{,}33 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$

2. katalitičke reakcije

$$\frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,9} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy} \cdot c_{Cu_{(II)}} \tag{122}$$

za interval koncentracija:

$H_3O^+ = 1{,}29 - 5{,}50 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$

$H_2O_2 = 1{,}33 - 4{,}00 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$

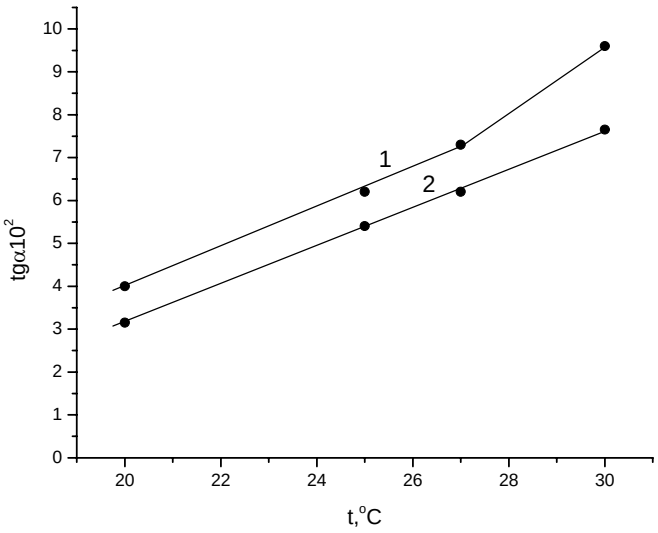
$K_2S_2Hy = 1{,}33 - 5{,}33 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$

gde je: $\frac{dc}{dt}$ - promena koncentracije nagrađenog oksidacionog proizvoda s vremenom

k_o – uslovna konstanta brzine nekatalitičke reakcije

k - uslovna konstanta brzine katalitičke reakcije

Na slici 73. data je zavisnost brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije od temperature u intervalu od 20 do 30°C. Zapaža se da sa povećanjem temperature rastu brzine obe reakcije i da je zavisnost linearna u celom ispitivanom intervalu za nekatalitičku reakciju. Pri višim temperaturama smanjuje se interval linearnosti kinetičke krive katalitičke reakcije pa su dalji proračuni svedeni na interval temperature od 20 do 27°C.



Slika 73. Zavisnost brzine katalitičke (1) i nekatalitičke reakcije (2) od temperature. Početne koncentracije: $K_2S_2Hy=4,67\cdot10^{-3}$ moldm^{-3}; $H_2O_2=3,73\cdot10^{-2}$ moldm^{-3}; pH=3,85; I=0,1; λ=450 nm.

Uslovne konstante brzina nekatalitičke i katalitičke reakcije u intervalu temperature od 293-300K izračunate na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina, jednačine (121) i (122), date su u tabeli 33.

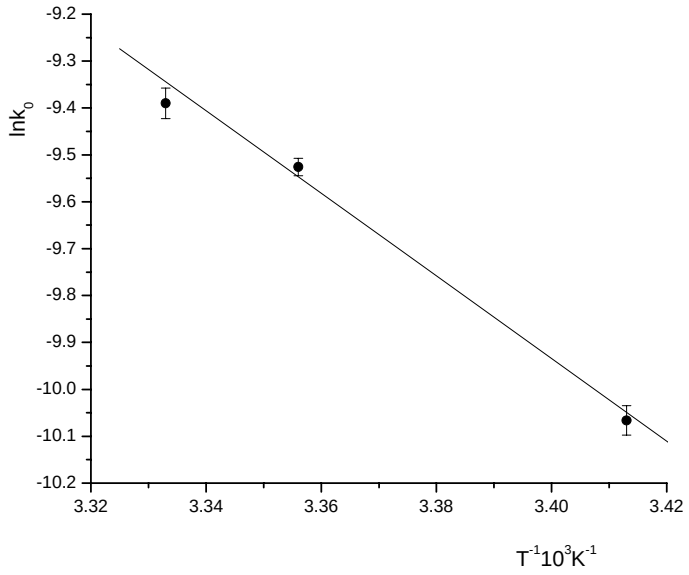
Tabela 33. Uslovne konstante brzina nekatalitičke (k_0) i katalitičke reakcije (k) na različitim temperaturama

T(K)	$\mathbf{k_o}10^5$(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}	**k**(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}
293	4,3±0,1	39±1
298	7,3±0,1	61±1
300	8,4±0,1	72±1

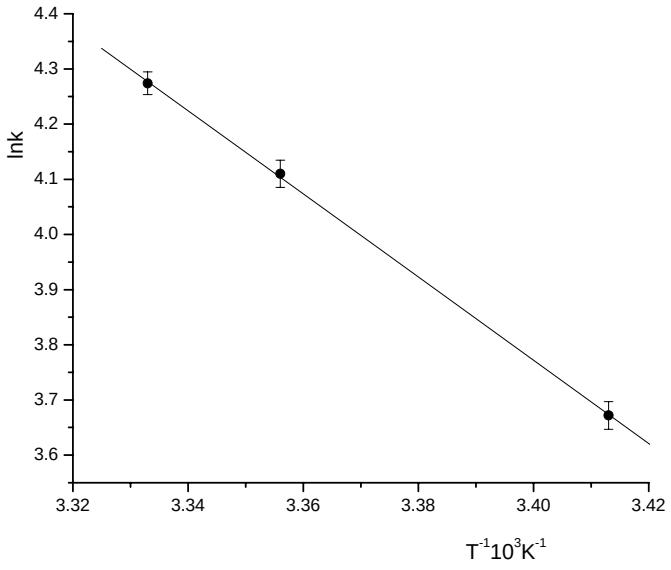
gde je n-ukupni red reakcije

Iz grafičke zavisnosti logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke i katalitičke reakcije u funkciji od recipročne vrednosti temperature a na osnovu Arrhenius--ove jednačine, integralni oblik jednačine (59) (Poglavlje 1.5.1.) dobijene su prave,

prikazane na slikama 74. i 75. iz čijih nagiba se može izračunati energija aktivacije aktiviranog kompleksa Ea^*.



Slika 74. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine nekatalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature



Slika 75. Zavisnost logaritma uslovne konstante brzine katalitičke reakcije od recipročne vrednosti apsolutne temperature

Vrednosti izračunatih termodinamičkih funkcija reakcije građenja aktiviranog kompleksa na 298 K date su tabeli 34. k_0 i k na 298 K su izračunate iz odgovarajućih jednačina pravih a iz grafičke zavisnosti $\ln k_0$ odnosno $\ln k = f(1/T)$ (slike 74. i 75.).

*Tabela 34. Termodinamičke funkcije reakcije građenja aktiviranog kompleksa na 298K**

Reakcija	Ea^* ($kJmol^{-1}$)	ΔH^* ($kJmol^{-1}$)	ΔS^* ($JK^{-1}mol^{-1}$)	ΔG^* ($kJmol^{-1}$)	pK^*
Nekatalitička	71,87	69,40	-91,29	96,60	16,93
Katalitička	62,82	60,34	-8,31	62,81	11,01

*objašnjenje veličina u Poglavlju 1.5.1.

Tumačenje dobijenih rezultata u Poglavlju 3.5.

Selektivnost predložene kinetičke metode ispitana je određivanjem uticaja većeg broja stranih jona na brzinu reakcije oksidacije disulfonovanog hidrohinona u prisustvu Cu(II) kao katalizatora pri njegovoj stalnoj koncentraciji od 1,0 μgcm^{-3} menjanjem odnosa koncentracija stranog jona prema bakru sve do onog odnosa koji ne ometa određivanje (q). Rezultati ispitivanja selektivnosti dati su tabeli 35.

Tabela 35. Uticaj stranih jona na određivanje Cu(II) u rastvoru predloženom kinetičkom metodom

q	**Jon**
10^2	$NO_3^-, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}, Li^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Na^+$
10	$SO_4^{2-}, Br^-, Hg^{2+}, WO_4^{2-}, Pb^{2+}$
1	$CH_3COO^-, PO_4^{3-}, J^-, HPO_4^{2-}, HCO_3^-, CO_3^{2-}, F^-, Al^{3+}$
ometaju	$oksalat, citrat, Cr_2O_7^{2-}, Fe^{3+}$

q-odnos koncentracije stranog jona i Cu(II) pri kom strani jon ne ometa određivanje Cu(II)

Fe^{3+} i $Cr_2O_7^{2=}$ joni prisutni u odnosu 1:1 ubrzavaju a oksalati i citrati usporavaju reakciju oksidacije.

Razvijena metoda je primenjena za određivanje Cu(II) jona u uzorku soka cеđene kupine. Uzorak je pripremljen po uputstvu datom u Poglavlju 2.6. Primenjena je metoda standardnog dodatka u tri ponavljanja. Dobijeni rezultati dati su u tabeli 36.

Tabela 36. Određivanje sadržaja Cu(II) u soku kupine predloženom kinetičkom metodom

Standardni dodatak µgcm^{-3}	Određeno kinetičkom metodom, $\bar{x}$ µgcm^{-3}	Određeno AAS metodom, µ* µgcm^{-3}	"Recovery" %
0,590	0,171±0,007	0,162	105,6

*referentna vrednost

Izvod

✔ *Spektrofotometrijski je proučavan monosulfonovani produkt hidrohinona. Na apsorpcionom spektru vodenog rastvora ove soli (pH=5,76) javljaju se apsorpcione trake na 203, 219 i 300 nm. So je vremenski stabilna. Smanjenjem pH sistema do pH=2,15 dolazi do neznatnog pada intenziteta apsorpcionih maksimuma usled protonovanja a u baznoj sredini na pH=10,29 do pomeranja apsorpcionih maksimuma i pojave novog na ≈430 nm karakterističnog za oksidaciju fenolnih jedinjenja vazdušnim kiseonikom u baznoj sredini. U prisustvu oksidacionog sredstva (H_2O_2) takođe se javlja apsorpcioni maksimum na ≈420 nm. Intenzitet ove trake je znatno veći i brže raste vremenski pri dodatku nanogramskih količina Fe(III) i mikrogramskih količina Cu(II). Pri dodatku mikrogramskih koncentracija Fe(III) vodenom rastvoru ovog produkta javlja se nov apsorpcioni maksimum na ≈600 nm koji potiče od nastalog kompleksa indigo-plave boje. U vodi, kao rastvaraču, kompleks je nestabilan i građenje kompleksa je praćeno oksidacijom produkta sa maksimumom apsorpcije na ≈440 nm. Takođe su potenciometrijski, primenom Hyperguad programa, određene konstante protonovanja ovog proizvoda koje iznose $logK_1$=9,39 i $logK_2$=10,25.*

✔ *Spektrofotometrijski je proučavan disulfonovani produkt hidrohinona. Na apsorpcionom spektru vodenog rastvora ove soli (pH=5,28) zapažaju se apsorpcioni maksimumi na 196, 204, 224 i 309 nm. So je vremenski stabilna. Smanjenjem pH sistema do pH=2,24 dolazi do neznatnog pada intenziteta apsorpcionih maksimuma usled protonovanja a u baznoj sredini (pH=9,95) do pomeranja apsorpcionih maksimuma i pojave novog na ≈430 nm usled oksidacije. U prisustvu H_2O_2 takođe se javlja apsorpcioni maksimum usled oksidacije na ≈450 nm. Ovu reakciju, kao i kod monosulfonovanog hidrohinona, katalizuju nanogramske koncentracije Fe(III) i mikrogramske koncentracije Cu(II). Pri dodatku mikrogramskih koncentracija Fe(III) vodenom rastvoru ovog produkta javlja se indigo-plava boja na ≈600 nm. Kompleks je nestabilan u vodi, odnosno reakcija kompleksiranja je praćena oksidacijom disulfonovanog hidrohinona sa maksimumom apsorpcije na ≈450 nm. Takođe su potenciometrijski, primenom Hyperguad programa, određene konstante protonovanja ovog proizvoda koje iznose $logK_1$=8,90 i $logK_2$=9,60.*

✔ *Spektrofotometrijski je proučavana ravnoteža u kompleksirajućoj sredini Fe(III)-monosulfonovani hidrohinon. Ispitan je uticaj rastvarača na stabilnost kompleksa i zapaženo je da se sa smanjenjem sadržaja vode u vodeno-etanolnim sredinama, smanjuje intenzitet trake koja potiče od oksidacije a raste intenzitet trake koja potiče od kompleksiranja. Za optimalni rastvarač izabran je 80% (zap.) etanol. Ispitan je uticaj pH na reakciju kompleksiranja. Najveća apsorbanca na λ_{max} je pri pH=2,80 što je i pH rastvora bez dodate kiseline ili baze. Primenom metode molskih odnosa i Jobb-ove metode određen je sastav kompleksa koji iznosi 1:1. Rezultati ovih dveju metoda pokazuju da se radi o prilično nestabilnom kompleksu. Jobb-ovom metodom su određene uslovne konstante stabilnosti kompleksa na tri temperature (logβ′(293 K)=3,95; logβ′(298 K)=3,88 i logβ′(303 K)=3,82) a na osnovu čega su određeni termodinamički parametri reakcije ΔH^0=-22,00 $kJmol^{-1}$, ΔS^0=0,49 $JK^{-1}mol^{-1}$ i ΔG^0=-22,13 $kJmol^{-1}$. Reakcija kompleksiranja je iskorišćena za razradu spektrofotometrijske metode određivanja ovog jona u rastvoru. Kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije 6,45-41,2*

μgcm^{-3} (R=0,99927, LOD 1,55 μgcm^{-3}, "Recovery" za najnižu koncentraciju 102,6%). Ispitana je selektivnost metode i metoda primenjena na uzorku cеđenog soka cvekle (referentna vrednost određena AAS metodom-"Recovery" 105,1%).

✔*Spektrofotometrijski je proučavana i ravnoteža u kompleksirajućoj sredini Fe(III)-disulfonovani hidrohinon u 80%(zap.) etanolu. Kompleks najviše apsorbuje pri pH=3,09 (sistem bez dodatka kiseline ili baze). Sastav nagrađenog kompleksa (1:1) određen je metodom molskih odnosa i Jobb-ovom metodom. Rezultati ovih dveju metoda ukazuju na građenje nestabilnog kompleksa. Jobb-ovom metodom su određene konstante stabilnosti kompleksa na tri temperature (logβ′(293K)=5,23; logβ′(298K)=4,96 i logβ′(303 K)=4,68) a na osnovu čega su određeni termodinamički parametri reakcije ΔH^0=-93,21 $kJmol^{-1}$, ΔS^0=-217,84 $JK^{-1}mol^{-1}$ i ΔG^0=-28,29 $kJmol^{-1}$. Reakcija je iskorišćena za razradu spektrofotometrijske metode određivanja Fe(III) u rastvoru. Kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije 0,65-6,5 μgcm^{-3} (R=0,99966, LOD 0,19 μgcm^{-3}, "Recovery" za najnižu koncentraciju 96,9%). Ispitana je selektivnost i metoda primenjena na uzorku cеđenog soka cvekle (referentna vrednost određena AAS metodom-"Recovery" 91,8%).*

Poređenjem vrednosti LOD-a za metode određivanja Fe(III) na bazi reakcije kompleksiranja sa mono i disulfonovanim hidrohinonom zapaža se veća osetljivost metode sa disulfonovanim ligandom.

✔*Primenom diferencijalne varijante tangensne metode praćena je kinetika reakcije oksidacije monosulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini pri konstantnoj jonskoj sili rastvora na 420 nm. Reakciju katalizuju nanogramske količine Fe(III) što omogućava razradu kinetičke spektrofotometrijske metode određivanja ovog jona u rastvoru. U cilju razrade što osetljivije metode određeni su optimalni uslovi reakcije:*

$c_{KSHy} = 2{,}00 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$; $c_{H_2O_2} = 11{,}33 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$; $c_{H_3O^+} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$;

$I = 0{,}1$; $t = 20{,}0 \pm 0{,}1^o C$

i red reakcije u odnosu na svakog učesnika čime su definisane i kinetičke jednačine oba procesa i nekatalitičkog i katalitičkog:

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-1,2} \; ; \; \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,7} \cdot c_{Fe_{(III)}}$$

Na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina izračunate su uslovne konstante brzina:

- $k_0 \cdot 10^9$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 2,4(293K); 3,7(297K) i 5,0(301K)
- $k(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 1,82(293K); 2,54(297K) i 3,51(301K)

i termodinamički parametri reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa:

- nekatalitička reakcija: Ea^*=67,10 kJmol^{-1}; ΔH^*=64,62 kJmol^{-1}; ΔS^*=-189,14 JK^{-1}mol^{-1}; ΔG^*=120,99 kJmol^{-1}.
- katalitička reakcija: Ea^*=59,84 kJmol^{-1}; ΔH^*=57,37 kJmol^{-1}; ΔS^*=-19,70 JK^{-1}mol^{-1}; ΔG^*=63,24 kJmol^{-1}.

Kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Fe(III) od 1,49 do 14,9 ngcm^{-3} (R=0,99861, LOD=1,03 ngcm^{-3} odnosno 0,84 ngcm^{-3}; "Recovery" 110,7% za najnižu koncentraciju). Ispitana je selektivnost na veći broj jona i metoda primenjena na uzorku cеđenog soka bele rotkve (referentna vrednost određena AAS metodom-"Recovery" 104,6%).

✔*Fe(III) joni su takođe katalizatori u nanogramskim količinama i u reakciji oksidacije disulfonovanog produkta hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini pri konstantnoj jonskoj sili rastvora na 450 nm. Takođe, primenom diferencijalne varijante tangensne metode ispitana je zavisnost brzine reakcije od koncentracije svakog od učesnika u cilju određivanja oprtimalnih uslova reakcije:*

$c_{K_2S_2Hy} = 2{,}00 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$; $c_{H_2O_2} = 6{,}00 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$; $c_{H_3O^+} = 4{,}07 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$;

$I = 0{,}1$; $t = 20{,}0 \pm 0{,}1^o C$

i postavljene kinetičke jednačine oba procesa:

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-0,9} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy}; \quad \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,6} \cdot c_{Fe_{(III)}}$$

Na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina izračunate su uslovne konstante brzina:

- $k_0 \cdot 10^4$ (moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}: 1,48(293K); 2,3(297K) i 3,2(301K)
- k(moldm^{-3})$^{1-n}$s^{-1}: 3,07(293K); 4,6(297K) i 6,2(301K)

i termodinamički parametri reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa:

- nekatalitička reakcija: Ea^*=70,67 kJmol^{-1}; ΔH^*=68,19 kJmol^{-1}; ΔS^*=-85,19JK^{-1}mol^{-1}; ΔG^*=93,58 kJmol^{-1}.
- katalitička reakcija: Ea^*=64,35 kJmol^{-1}; ΔH^*=61,87 kJmol^{-1}; ΔS^*=-24,17 JK^{-1}mol^{-1}; ΔG^*=69,07 kJmol^{-1}.

Kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Fe(III) od 1,87 do 18,7 ngcm^{-3} (R=0,9988, LOD=1,11 ngcm^{-3} odnosno 1,07 ngcm^{-3}; "Recovery" 86,1% za najnižu koncentraciju). Ispitana je selektivnost i metoda primenjena na uzorku cеđenog soka bele rotkve (referentna vrednost određena AAS metodom-"Recovery" 105,4%).

✔*Reakciju oksidacije monosulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini katalizuju i mikrogramske količine Cu(II) što je praćeno spektrofotometrijski na*

440 nm. Razrađena je kinetička metoda određivanja ovog jona u rastvoru. U tom cilju određeni su optimalni uslovi nekatalitičke i katalitičke reakcije:

$c_{KSHy} = 3{,}72 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$; $c_{H_2O_2} = 6{,}93 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$; $c_{H_3O^+} = 6{,}76 \cdot 10^{-5}\, moldm^{-3}$;
$I = 0{,}1$; $t = 21{,}0 \pm 0{,}1^o C$

određen red reakcije i postavljene kinetičke jednačine:

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-0,2} \cdot c_{KSHy} \; ; \; \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,2} \cdot c_{KSHy}^{-1} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{Cu(II)}$$

Na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina izračunate su uslovne konstante brzina:

- $k_0 \cdot 10^4$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 2,96(294K); 3,7(296K) i 4,7(299K)
- $k \cdot 10^2 (moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 2,25(294K); 2,8(296K) i 3,5(299K)

i termodinamički parametri reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa:

- *nekatalitička reakcija:* Ea^*=67,70 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=65,21 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-90,45 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=92,17 $kJmol^{-1}$.
- *katalitička reakcija:* Ea^*=64,63 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=62,15 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-64,88 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=81,49 $kJmol^{-1}$.

Kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Cu(II) od 0,20 do 2,0 μgcm^{-3} (R=0,99606, LOD=0,04 odnosno 0,18 μgcm^{-3}; "Recovery" za najnižu koncentraciju 95,0%) i u intervalu koncentracije 2,0 do 7,3 μgcm^{-3} (R=0,99947, "Recovery" za najnižu koncentraciju 97,6%). Ispitana je selektivnost i metoda primenjena na uzorku ceđenog soka jagode (referentna vrednost određena AAS metodom-"Recovery" 111,1%).

✔*Cu(II) joni su takođe katalizatori reakcije oksidacije disulfonovanog hidrohinona vodonik peroksidom u kiseloj sredini. Praćenjem brzine reakcije spektrofotometrijski na 450 nm i obradom dobijenih rezultata diferencijalnom varijantom tangensne metode određeni su optimalni uslovi reakcije:*

$c_{K_2S_2Hy} = 4{,}67 \cdot 10^{-3}\, moldm^{-3}$; $c_{H_2O_2} = 3{,}73 \cdot 10^{-2}\, moldm^{-3}$;
$c_{H_3O^+} = 1{,}41 \cdot 10^{-4}\, moldm^{-3}$ $I = 0{,}1$; $t = 20{,}0 \pm 0{,}1^o C$

Određeni su parcijalni redovi reakcije i postavljene kinetičke jednačine ispitivanih procesa:

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-1} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy}; \quad \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,9} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy} \cdot c_{Cu_{(II)}}$$

Na osnovu postavljenih kinetičkih jednačina izračunate su uslovne konstante brzina:

- $k_0 \cdot 10^5$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 4,3(293K); 7,3(298K) i 8,4(300K)
- $k(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 39(293K); 61(298K) i 72(300K)

i termodinamički parametri reakcije stvaranja aktiviranog kompleksa:

- nekatalitička reakcija: Ea^*=71,87 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=69,40 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-91,29 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=96,60 $kJmol^{-1}$.
- katalitička reakcija: Ea^*=62,82 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=60,34 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-8,31 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=62,81 $kJmol^{-1}$.

Kalibraciona prava je linearna u intervalu koncentracije Cu(II) od 0,21 do 1,5 μgcm^{-3} (R=0,99962, LOD=0,06 odnosno 0,04 μgcm^{-3}; "Recovery" 109,5% za najnižu koncentraciju). Ispitana je selektivnost metode i metoda primenjena na uzorku ceđenog soka kupine (referentna vrednost određena AAS metodom-"Recovery" 105,6%).

Poređenjem vrednosti LOD-a kod kinetičkih metoda zapaža se veća osetljivost metoda gde je katalizator Fe(III).

Summary

✓ *The monosulphonated product of hydroquinone was studied by the spectrophotometry. The absorption spectrum of this salt in water as solvent (pH = 5.76) shows absorption maximums at 203, 219 and 300 nm. The salt is stable in time. Intensity of the absorption maximums decreased insignificantly by the increasing the acidity of the system to pH = 2.15, caused by the protonation, and in the basic medium, pH = 10.29, a new absorption maximum at about 430 nm appeared, which is characteristic for the oxidation of the phenol compounds by the air oxygen in basic media. In the presence of the oxidation agent (H_2O_2), the absorption maximum at about 420 nm was also appeared. This maximum is more intense and increase faster with the time after adding nanogram amounts of Fe(III) and microgram amounts of Cu(II). After adding microgram amounts of Fe(III) to water solution of monosulphonated product of hydroquinone, a new absorption maximum at about 600 nm appeared which indicated the formation of an indigo blue complex. The complex is unstable in water, as a solvent, and formation of the complex is followed by the oxidation of the product which is resulted by appearing a new absorption maximum at about 440 nm. Also, protonation constants of this product were determined by potentiometric method, using the Hyperguad program and found to be $logK_1 = 9.39$ and $logK_2 = 10.25$.*

✓ *The disulphonated product of hydroquinone was studied by the spectrophotometry. The absorption spectrum of water solution of this salt (pH = 5.28) shows absorption maximums at 196, 204, 224 and 309 nm. The salt is stable in time. Intensity of the absorption maximums decreased insignificantly by the increasing the acidity of the system to pH = 2.24, caused by the protonation, and in the basic medium, pH = 9.95, a new absorption maximum at about 430 nm appeared, caused by the oxidation. In the presence of H_2O_2, the absorption maximum at about 450 nm was also appeared. This reaction was also catalyzed by nanogram amounts of Fe(III) and microgram amounts of Cu(II). After adding microgram amounts of Fe(III), a new absorption maximum at about 600 nm appeared which indicated the formation of an indigo blue complex. The complex is unstable in water and formation of the complex is followed by the oxidation of the product which is resulted by appearing a new absorption maximum at about 450 nm. Also, protonation constants of this product were determined by potentiometric method, using the Hyperguad program and found to be $logK_1 = 8.90$ and $logK_2 = 9.60$.*

✓ *The equilibrium of the system Fe(III)-monosulphonated hydroquinone was investigated spectophotometrically. The influence of the solvent on the complex stability was determined. Absorption spectra of the complex were recorded in different water-ethanol media and shown that the intensity of the absorption band of oxidation decreasing while the intensity of the absorption band of complexion increasing when the water portion in water-ethanol medium goes down. The maximum of oxidation product disappeared in 80 % (vol) of ethanol. The dependence of the absorbance of the complex on pH was also investigated. It has a maximum at a pH = 2.80 which was the pH of the basic solution, without adding acid or base. The composition of the complex was determined using Jobb and the mole ratio method, and found to be 1:1. The results of these two methods indicate that the complex of lower stability was formed. The relative stability constants at three temperatures were calculated: $log\beta'$ (293 K) = 3.95; $log\beta'$*

(298 K) = 3.88; $\log\beta'$ (303 K) = 3.82. On the basis of these results, thermodynamics parameters of the reaction were calculated: ΔH° = -22.00 kJ mol^{-1}, ΔS° = 0.49 J K^{-1} mol^{-1} and ΔG° = -22.13 kJ mol^{-1}. A new spectrophotometric method for the determination of iron has been developed using a reaction of the formation of colored complex and the calibration curve is linear in the concentration range from 6.45 to 41.2 μg cm^{-3} (R = 0,99927, LOD 1.55 μg cm^{-3}, "Recovery" for the lowest concentration was found to be 102,6%). The effects of foreign ions on the determination of iron were investigated in order to assess the selectivity of the method. The method was applied for the determination of Fe(III) in the natural juice of beet (the referent value was determined by AAS method-"Recovery" 105,1%).

✓ *The equilibrium of the system Fe(III)-disulphonated hydroquinone was investigated spectophotometrically in 80% (vol.) of ethanol as a solvent. The maximum of absorption of the complex appeared at pH = 3.09 (pH of basic solution without adding acid or base). The composition of the complex was determined using Jobb and the mole ratio method, and found to be 1:1. The results of these two methods indicate that the complex of lower stability was formed. The relative stability constants at three temperatures were calculated: $\log\beta'$ (293 K) = 5.23; $\log\beta'$ (298 K) = 4.96; $\log\beta'$ (303 K) = 4.68. On the basis of these results, thermodynamics parameters of the reaction were calculated: ΔH° = -93.21 kJ mol^{-1}, ΔS° = - 217.84 J K^{-1} mol^{-1}and ΔG° = -28.29 kJ mol^{-1}. A new spectrophotometric method for the determination of iron has been developed using a reaction of the formation of colored complex and the calibration curve is linear in the concentration range from 0.65 to 6.5 μg cm^{-3} (R = 0,99966, LOD 0.19 μg cm^{-3}, "Recovery" for the lowest concentration was found to be 96.9%). The effects of foreign ions on the determination of iron were investigated in order to assess the selectivity of the method. The method was applied for the determination of Fe(III) in the natural juice of beet (the referent value was determined by AAS method-"Recovery" 91,8%).*

On the basis of calculated values of LOD for determination of Fe(III) with mono and disulphonated hydroquinone in complex reactions, it can be notice that more sensitive method is method with disulphonated hydroquinone as ligand.

✓ *A differential variation of the tangent method was used to process the kinetic data. The reaction of oxidation of monosulphonated hydroquinone by hydrogen peroxide in acid medium at constant ionic strength was followed spectrophotometrically at 420 nm. Reaction is catalyzed by the nanogram amounts of Fe(III) which was used for the development of a new method for the determination of Fe(III) ions in solution. In order to achieve the best sensitivity, the working conditions were optimized: c_{KSHy} = 2.00·10^{-2} mol dm^{-3}; $c_{H_2O_2}$ = 11.33·10^{-2} mol dm^{-3}; $c_{H_3O^+}$ = 3.16·10^{-4} mol dm^{-3}; I = 0.1; t = 20.0 ± 0.1°C. Therefore, the dependence of the rate of reactions on the concentration of each of the reactants and temperature was studied.*

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-1,2} \; ; \; \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,7} \cdot c_{Fe_{(III)}}$$

On the basis of the kinetic equations the relative rate constant:

- $k_0 \cdot 10^9$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 2,4(293K); 3,7(297K) i 5,0(301K)
- $k(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 1,82(293K); 2,54(297K) i 3,51(301K)

and the thermodynamic parameters were calculated:

- noncatalytic reaction: Ea^*=67,10 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=64,62 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-189,14 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=120,99 $kJmol^{-1}$.
- catalytic reaction: Ea^*=59,84 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=57,37 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-19,70 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=63,24 $kJmol^{-1}$.

Calibration curve is linear in the concentration range from 1.49 to 14.9 ng cm^{-3}(R = 0,99861, LOD 1.03 and 0.84 $ngcm^{-3}$; "Recovery" for the lowest concentration was found to be 110.7%). The effects of foreign ions on the determination of iron were investigated in order to assess the selectivity of the method. The method was applied for the determination of Fe(III) in the natural juice of radish (the referent value was obtained by the AAS, "Recovery" 104.6%).

✓ *The reaction of oxidation of disulphonated hydroquinone by hydrogen peroxide in acid medium at constant ionic strength was followed spectrophotometrically at 450 nm. Reaction is catalyzed by the nanogram amounts of Fe(III) which was used for the development of a new method for the determination of Fe(III) ions in solution. In order to achieve the best sensitivity, the working conditions were optimized: $c_{K_2S_2Hy}$ = 2.00·10^{-3} mol dm^{-3}; $c_{H_2O_2}$ = 6.00·10^{-2} mol dm^{-3}; $c_{H_3O^+}$ = 4.07·10^{-4} mol dm^{-3}; I = 0.1; t = 20.0 ± 0.1°C. Therefore, the dependence of the rate of reactions on the concentration of each of the reactants and temperature was studied.*

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-0,9} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy}; \quad \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,6} \cdot c_{Fe_{(III)}}$$

On the basis of the kinetic equations the relative rate constant:

- $k_0 \cdot 10^4$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 1,48(293K); 2,3(297K) i 3,2(301K)
- $k(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 3,07(293K); 4,6(297K) i 6,2(301K)

and the thermodynamic parameters were calculated:

- noncatalytic reaction: Ea^*=70,67 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=68,19 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-85,19$JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=93,58 $kJmol^{-1}$.
- catalytic reaction: Ea^*=64,35 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=61,87 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-24,17 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=69,07 $kJmol^{-1}$.

Calibration curve is linear in the concentration range from 1.87 to 18.7 ng cm^{-3} (R = 0,9988, LOD 1.11 and 1.07 ng cm^{-3}; "Recovery" for the lowest concentration was found to be 86.1%). The effects of foreign ions on the determination of iron were investigated in order to assess the selectivity of the method. The method was applied for the determination of Fe(III) in the natural juice of radish (the referent value was obtained by the AAS, "Recovery" 105.4%).

✓ *The reaction of oxidation of monosulphonated hydroquinone by hydrogen peroxide in acid medium at constant ionic strength was catalyzed by the microgram concentration of Cu(II) which was used for the development of a new method for the determination of Cu(II) ions in solution. The reaction rate was followed spectrophotometrically at 440 nm. In order to achieve the best sensitivity, the working conditions were optimized:* $c_{KSHy} = 3.72 \cdot 10^{-3}$ *mol dm^{-3};* $c_{H_2O_2} = 6.93 \cdot 10^{-2}$ *mol dm^{-3};* $c_{H_3O^+} = 6.76 \cdot 10^{-5}$ *mol dm^{-3}; I = 0.1; t = 21.0 ± 0.1°C. Therefore, the dependence of the rate of reactions on the concentration of each of the reactants and temperature was studied.*

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-0,2} \cdot c_{KSHy} \; ; \; \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,2} \cdot c_{KSHy}^{-1} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{Cu(II)}$$

On the basis of the kinetic equations the relative rate constant:

- $k_0 \cdot 10^4$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 2,96(294K); 3,7(296K) i 4,7(299K)
- $k \cdot 10^2 (moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 2,25(294K); 2,8(296K) i 3,5(299K)

and the thermodynamic parameters were calculated:

- *noncatalytic reaction:* Ea^*=67,70 kJmol^{-1}; ΔH^*=65,21 kJmol^{-1}; ΔS^*=-90,45 JK^{-1}mol^{-1}; ΔG^*=92,17 kJmol^{-1}.
- *catalytic reaction:* Ea^*=64,63 kJmol^{-1}; ΔH^*=62,15 kJmol^{-1}; ΔS^*=-64,88 JK^{-1}mol^{-1}; ΔG^*=81,49 kJmol^{-1}.

Calibration curve is linear in the concentration range from 0.20 to 2,0 μg cm^{-3} (R = 0,99606, LOD 0.04 and 0.18 μg cm^{-3}; for the lowest concentration was found to be 95,0%) and from 2.0 to 7.3 μg cm^{-3} (R = 0,99947, "Recovery" for the lowest concentration was found to be 97.6%). The effects of foreign ions on the determination of copper were investigated in order to assess the selectivity of the method. The method was applied for the determination of Cu(II) in the natural juice of strawberry (the referent value was obtained by the AAS, "Recovery" 111,1%).

✓ *Cu(II) ions also catalyze reaction of oxidation of disulphonated hydroquinone by hydrogen peroxide in acid medium. The reaction rate was followed spectrophotometrically at 450 nm. A differential variation of the tangent method was used to process the kinetic data and optimize working conditions which found to be:* $c_{K_2S_2Hy} = 4.67 \cdot 10^{-3}$ *mol dm^{-3};* $c_{H_2O_2} = 3.73 \cdot 10^{-2}$ *mol dm^{-3};* $c_{H_3O^+} = 1.41 \cdot 10^{-4}$ *mol dm^{-3}; I =*

0.1; t = 20.0 ± 0.1°C. Therefore, the dependence of the rate of reactions on the concentration of each of the reactants and temperature was studied.

$$\frac{dc}{dt} = k_o \cdot c_{H_3O^+}^{-1} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy}; \quad \frac{dc}{dt} = k \cdot c_{H_3O^+}^{-0,9} \cdot c_{H_2O_2} \cdot c_{K_2S_2Hy} \cdot c_{Cu_{(II)}}$$

On the basis of the kinetic equations the relative rate constant:

- $k_0 \cdot 10^5$ $(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 4,3(293K); 7,3(298K) i 8,4(300K)
- $k(moldm^{-3})^{1-n}s^{-1}$: 39(293K); 61(298K) i 72(300K)

and the thermodynamic parameters were calculated:

- noncatalytic reaction: Ea^*=71,87 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=69,40 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-91,29 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=96,60 $kJmol^{-1}$.
- catalytic reaction: Ea^*=62,82 $kJmol^{-1}$; ΔH^*=60,34 $kJmol^{-1}$; ΔS^*=-8,31 $JK^{-1}mol^{-1}$; ΔG^*=62,81 $kJmol^{-1}$.

Calibration curve is linear in the concentration range from 0.21 to 1.5 μg cm^{-3} (R = 0,99962, LOD 0.06 and 0.04 μg cm^{-3}; "Recovery" for the lowest concentration was found to be 109.5%) The effects of foreign ions on the determination of copper were investigated in order to assess the selectivity of the method. The method was applied for the determination of Cu(II) in the natural juice of blackberry (the referent value was obtained by the AAS, "Recovery" 105.6%).

On the basis of calculated values of LOD for determination of Fe(III) and Cu(II) with mono and disulphonated hydroquinone in catalytic reactions, it can be notice that more sensitive methods are methods for determination of Fe(III).

Istraživanja u okviru ove disertacije su deo istraživanja u okviru projekata:

″Razvoj novih i poboljšanje postojećih analitičkih metoda za praćenje kvaliteta industrijskih proizvoda i životne sredine″ (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 2001. do 2005. godine)

"Razvoj i primena metoda za praćenje kvaliteta industrijskih proizvoda i životne sredine" (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 2006. do 2010. godine)

Prilog

Tabela 1. Uticaj pH rastvora na reakciju formiranja kompleksa Fe(III):KSHy

pH rastvora	**λ_{max}, nm**	**A**
2,40	632,0	0,710
2,50	631,8	0,852
2,60	632,8	0,981
2,66	632,0	1,049
2,80	632,4	1,059
3,00	632,2	1,035

Tabela 2. Podaci dobijeni pri određivanju sastava kompleksa Fe(III):KSHy metodom molskih odnosa

C_L/C_M	**λ_{max}, nm**	**A**	**A na 642,4 nm**
0,5	662,8	0,321	0,315
0,63	653,2	0,544	0,542
0,75	650,4	0,768	0,765
0,88	647,2	0,898	0,897
1	642,2	1,041	1,041
1,25	644,8	1,224	1,224
1,5	642,8	1,362	1,360
1,75	642,8	1,577	1,578
2	642,8	1,735	1,734
2,25	640,4	1,877	1,879
2,5	641,6	1,950	1,928
3,13	638,8	2,260	2,230

Tabela 3. Podaci dobijeni pri određivanju sastava kompleksa Fe(III):KSHy Jobb-ovom metodom na 20^0C

X_L	λ_{max}, nm	A	A na 642,4 nm
0,25	674,0	0,065	0,056
0,31	656,4	0,327	0,327
0,38	648,0	0,715	0,714
0,44	645,6	0,874	0,873
0,5	645,2	0,968	0,958
0,56	644,8	0,941	0,941
0,63	647,2	0,801	0,800
0,69	648,8	0,688	0,685
0,81	658,0	0,355	0,355
0,94	669,6	0,110	0,083

Tabela 4. Podaci dobijeni pri određivanju sastava kompleksa Fe(III):KSHy Jobb-ovom metodom na 25^0C i 30^0C

X_L	A na 642,4 nm na 25^0C	A na 642,4 nm na 30^0C
0,25	0,060	0,058
0,31	0,320	0,310
0,38	0,660	0,605
0,44	0,805	0,726
0,5	0,861	0,779
0,56	0,845	0,760
0,63	0,752	0,673
0,69	0,639	0,582
0,81	0,351	0,320
0,94	0,058	0,050

Tabela 5. Uticaj pH rastvora na reakciju formiranja kompleksa Fe(III):K_2S_2Hy

pH rastvora	λ_{max}, nm	A
2,08	616,4	0,661
2,31	615,6	0,694
2,66	616,0	0,704
2,80	615,6	0,743
2,94	616,0	0,767
3,09	613,2	0,775
3,14	616,0	0,728
3,41	613,6	0,678

Tabela 6. Podaci dobijeni pri određivanju sastava kompleksa Fe(III): K_2S_2Hy metodom molskih odnosa

C_L/C_M	λ_{max}, nm	A	A na 600,0 nm
0,5	612,8	0,264	0,255
0,63	610,0	0,461	0,455
0,75	614,0	0,555	0,548
0,88	614,4	0,743	0,731
1	612,8	0,814	0,802
1,25	612,4	0,948	0,941
1,5	613,2	1,068	1,068
1,75	612,8	1,145	1,136
2	614,0	1,257	1,246
2,25	615,6	1,360	1,341
2,5	614,0	1,425	1,413

Tabela 7. Podaci dobijeni pri određivanju sastava kompleksa Fe(III): K_2S_2Hy Jobb-ovom metodom na 20^0C

X_L	λ_{max}, nm	A	A na 600,0 nm
0,2	-	-	0,064
0,3	606,0	0,468	0,460
0,4	614,4	0,833	0,825
0,45	614,0	1,033	1,021
0,5	615,6	1,125	1,115
0,55	614,0	1,097	1,086
0,6	612,0	0,985	0,977
0,7	613,6	0,804	0,806
0,8	614,4	0,514	0,510
0,9	614,0	0,285	0,285

Tabela 8. Podaci dobijeni pri određivanju sastava kompleksa Fe(III): K_2S_2Hy Jobb-ovom metodom na 25^0C i 30^0C

X_L	A na 600,0 nm na 25^0C	A na 600,0 nm na 30^0C
0,2	0,050	0,045
0,3	0,445	0,415
0,4	0,808	0,760
0,45	0,942	0,835
0,5	1,011	0,895
0,55	0,993	0,878
0,6	0,940	0,841
0,7	0,762	0,719
0,8	0,483	0,450
0,9	0,265	0,238

Reference

1. Vollhardt, K.; Peter C.; Schore, N. E., *Organska hemija*, prevod drugog izdanja-Šolaja A. Bogdan, Hajdigraf, Beograd, 1996.

2. Čeković, Ž., *Principi organske sinteze*, Naučna knjiga, Beograd, 1982.

3. Pine, H. S.; Hendrickson, B. J.; Cram, J. D.; Hammond, S. G., *Organska kemija*, prevod-Ranogajec Irena, Školska knjiga Zagreb, 1984.

4. Filipović, I.; Lipanović, S., *Opća i anorganska kemija,* Školska knjiga Zagreb, 1984.

5. Đurđević, P., *Transition Metal Chemistry*, 1990, 15, 345.

6. Đurđević, P., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 1991, 56, 601.

7. Obradović, M.; Veselinović, D.; Đurđević, P., *Fizičkohemijske metode ispitivanja ravnoteža u kompleksirajućim sredinama,* Univerzitet u Nišu, Univerzitet u Beogradu, 1996.

8. Grdenić, D., *Molekule i kristali*, Školska knjiga Zagreb, 1987.

9. Jelić, R., *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet Kragujevac, 1998.

10. Inczedy, J., *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood limited, Sussex, 1976.

11. Joksović, Lj., *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet Kragujevac, 2008.

12. Đorđević S.; Dražić, V., *Fizička hemija,* Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, 2000.

13. Petranović, N., *Hemijska termodinamika*, Univerzitet u Beogradu, 1992.

14. Atkins, P.W.; Clugston, M. J., *Načela fizikalne kemije*, Školska knjiga Zagreb, 1996.

15. Đurđević, P.; Đuran, M.; Obradović, M., *Opšta i neorganska hemija sa primenama u biologiji i medicini*, Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac, 1997.

166. Šepa, D., *Osnovi hemijske kinetike*, Akademska misao, Beograd, 2001.

17. Perez-Bendito, D.; Silva, M., *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Limited, 1988.

18. Mottola, H. A., *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*, Jone Wiley and Sons, New York, 1988.

19. Veselinović, D.S.; Obradović, M. V.; Mitić, S. S.; Đorđević, S. B.; Zakrzewska, J. S., *Journal of Applied Spectroscopy,* 1995, 65, 71.

20. Mitić, S. S., Miletić, G. Ž.; Kostić, D. A., *Analytical Sciences*, 2003, 19, 913.

21. Mitić, S. S., Miletić, G. Ž.; Obradović, M. V., *Talanta*, 1995, 42, 1273.

22. Mitić, S. S., Miletić, G. Ž.; Obradović, M. V., *Spectroscopy Letters*, 2004, 37, 43.

23. Mitić, S. S., Miletić, G. Ž.; Pavlović, A. N.; Tošić, S. B., *Chemical Monthly*, 2004, 135, 927.

24. Mitić, S. S., Živanović, V. V.; Obradović, M. V., *Journal of the Serbian Chemical Society,* 1997, 62, 1011.

25. Živanović, V. V., *Magistarska teza*, Filozofski fakultet Niš, 1996.

26. Mitić, S. S., Živanović, V. V.; Obradović, M. V., *Latvijas Kimijas Žurnals*, 2002, 2, 186.

27. Mitić, S.; Živanović, V.; Obradović, M.; Tošić, S.; Pavlović, A., Chinese *Journal of Chemistry*, 2007, 25, 531

28. Themelis, D. G.; Vasilikiotis, G. S., *Analyst*, 1987, 112, 791.

29. Otto, M.; Rentsch, J.; Werner, G., *Analytica Chimica Acta*, 1983, 147, 267.

30. Yamane, T.; Suzuki, T.; Mukoyama, T., *Analytica Chimica Acta*, 1974, 70, 77.

31. Themelis, D. G.; Vasilikiotis, G. S., *Analyst*, 1987, 112, 797.

32. Obradović, M. V.; Mitić, S. S.; Veselinović, D. S.; Nasković, D. Č., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 1998, 63 , 869.

33. Mitić, S. S.; Obradović, M. V.; Veselinović, D. S.; Nasković, D. Č., *Latvijas Kimijas Žurnals,* 1998, 2, 55.

34. Pješčić, M. G.; Veselinović, D. S.; Komnenić, V. P.; Drašković, I. V., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2000, 65, 225.

35. Miladinović, N. D., *Magistarski rad*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1997.

36. Nasković, D. Č., *Magistarska teza*, Filozofski fakultet, Niš, 1997.

37. Mulaudzi, L. V.; Jacobus, F. V.; Raluca, I. S.,*Analytica Chimica Acta,* 2002, 467, 35.

388. Kass, M.; Naska, A., *Talanta*, 2002, 58, 1131.

39. Harvey, A. E.; Manning, D. L., *Journal of the American Chemical Society,* 1950, 72, 4488.

40. Masatoshi, E.; Shigeki Abe, S., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry,*1997, 358, 546.

41. Khobragade, B. G.,; Narwade, M. L., *Acta Ciencia Indica*, Chemistry , 1983, 1.

42. Yoe John H., A. Letche Jones, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1944, 16,

43. Ogawa, K.; Nobuko, T., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1966, 39, 223.

44. Lifang, S.; Dongyuan, W.; Yibing, Z., *Fenxi Huaxue,* 2004, 32, 335.

45. Kim, H.S.; Choi, H.S., *Talanta*, 2001, 55, 163.

44. Kim, H. S.; Choi, H. S., *Journal of the Korean Chemical Society,* 1999, 43, 423.

47. Yuluan, C.; Zhanwen, W.; Xiangyang, Z., *Nanjing Huagong Xueyuan Xuebao*, 1994, 16, 22.

48. Yuhong, G.; Weimin, C., *Ziran Kexueban*, 1993, 16, 78.

49. Zuluan, C.; Zhanwen, W.; Zhou, Xiangyang, *Nanjing Huagong Xueyuan Xuebao* 1992, 14, 39.

50. Jenik, J., *Czech*. *Sbornik Vedeckych Praci*-Vysoka Skola Chemickotechnologica Pardubice, 1991, 55, 95.

51. Achlar, B. N.; Basavaiah, K; Krishnaswamz, M. V.; Keshavazza, J., *Journal of the Institution of Chemists* (India), 1988, 60, 142.

52. Krzeszowska, E.; Jablonski, Z., *Polish Journal of Chemistry,* 1984, 54, 355.

53. Bashir, W. A., *Microchemical Journal,* 1981, 26, 477.

54. Bhuyan, B. C.; Dubey, S. N., *Journal of the Indian Chemical Society,* 1980, 57, 560.

55. Bhuyan, B. C.; Dubey, S. N., *Journal of the Indian Chemical Society,* 1980, 57, 289.

56. Dubey, S. N., *Acta Ciencia Indica,* 1976, 2, 321.

57. Gambarov, D. G., *Seriya Khimicheskikh Nauk,* 1975, 1, 21.

58. Lajunen, Lauri H. J., *Finnish Chemical Letters,* 1976, 2, 31.

59. Bhaskare, C. K.; Deshmukh, S. K., *Fresenius Zeitschrift fuer Analytische Chemie* 1975, 277, 127.

60. Reksc, W., *Poznanskie Towarzystwo Przyjaciol Nauk,* 1972, 3, 33.

61. Clark, L. J., *Analytical Chemistry* , 1970, 42(7), 694.

62. Yoshinaga, O.; Moritaka, M.; Hikaru, H., *Nippon Kagaku Zasshi*, 1968, 89, 171.

63. Iyer, R. K.; Bhat, T. R., *Indian Journal of Chemistry,* 1966, 4, 452.

64. Tserkovnitskaya, I. A.; Grigorieva, M. F., *Vestnik leningradskogo Universiteta*, Seria Fiziki i Khimii, 1966, 21, 130.

65. Das, R. C., *Indian Journal of Chemistry,* 1965, 3, 179.

66. Hiiro, K., *Bulletin of the Chemical Society of Japan,* 1962, 35, 1097.

67. Sarma, B., *Journal of Scientific and Industrial Research,* 1956, 15B, 696.

68. Sarma, B.; Savariar, C. P., *Journal of Scientific and Industrial Research,* 1957, 16B, 80.

69. Sommer, L.; Zemcikova, M., *Spisy Prirodovedecke Fakulty University J. E. Purkyne* v Brne, 1970, 7, 235.

70. Ensafi, A. A.; Khaloo, S. S., *Talanta*, 2005, 65, 781.

71. Elbanovski, M,; Hnatejko, Z.; Makowska, B.; Lis, S., *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1991, 28, 287.

72. Majamuder, A. K.; Savariar, C. P., *Analytica Chimica Acta*, 1959, 21, 53.

73. Das, A., *Transition Metal Chemistry*, 200, 14, 1989.

74. Bartusek, M.; Stankova, O., *Collection of Czechoslovak Chemical Commun*ications, 1965, 30, 3415.

75. Murakami, Y.; Nakamura, K.; Tokunaga, M., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1963, 36, 669.

76. Farkas, E.; Csoka, H., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2002, 89, 219.

77. Farkas, E.; Enyedy, E.; Micera, G.; Garribba, E., *Polyhedron*, 2000, 19, 1727.

78. Manjula, V.; Bhattacharya, P., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1991, 41,63.

79. Chakraborty, D.; Bhattacharya, P., *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions,* 1990, 3325.

80. Miladinović, N. D.; Obradović, M. V.; Veselinović, D. S., *Latvian Journal of Chemistry*, 2000, 2, 56.

81. Merck, E., *Complexometric Assay Methods with Titriplex*, Darmstadt, 1980.

82. *British Pharmacopeia*, 98/34/EEC, The Stationary Office, London, 2005.

83. Mader, P.; Szakova, J.; Miholova, D., *Analysis*, 1998,26,121.

84. Mitić S. S., *Magistarski rad*, Niš, 1991.

85. Juri Ju. Ju., *Sprovočnik po analitičeskoj himii*, *"Himija",* 1989.

86. Mitić S. S., *Doktorska disertacija*, Niš, 1995.

87. Hammett, L. P., *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, New York, 1976.

88. Haralempovič, G. D.; Čurkin, J., *Mir*, Moskva, 1972.

89. Abrash, H. I.; Shin, D.; Elias, W; Malekmehr, F., *International Journal of Chemical Kinetics*, 1989, 21, 465.

90. Nasehzadeh, A.; Resa, S. H.; Khosravan, A., *Chinese Journal of Chemistry*, 2000, 18, 275.

91. Palaniappan, An.; Vellaisamy, M.; Sekar, K. G., *Oxidation Communications*, 1997, 20, 253.

92. Reinschmiedt, k.; Sullivan, J. C.; Woods, M., *InorganicChemistry*, 1973, 12, 1639.

93. Meng, X. G.; Guo, Y.; Hu, C. W., Zeng, X. C., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2004, 98, 2107.

94. Cao, S. A.; Zhong, J. C.; Hasebe, K.; Hu, W., *Analytica Chimica Acta* 1996, 331, 257.

95. Obradović, M. V.; Veselinović, D. S.; Mitić, S. S., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 1994, 59, 581.

96. Dolmanova, I. F.; Poddubienko, V. P.; Peshkova, V. M., *Zhurnal Analiticheskoj Khimii,* 1973, 28, 592.

97. Dolmanova, I. F.; Meljnikova, O. I.; Cizin, G. I.; Šehovcova, T. N., *Zhurnal Analiticheskoj Khimii,* 1980, 35, 728.

98. Dolmanova, I. F.; Meljnikova, O. I.; Cizin, Šehovcova, T. N., *Zhurnal Analiticheskoj Khimii*, 1978, 33, 2096.

99. Erdey, L., *Kem. Lapja*, 1942, 3, 45.

100. Mortazavi, S. B.; Sabzali, A.; Rezaee, A., *Iranian Journal of Enviromental and Health Sci Eng*, 2005, 2, 62.

1011. Cross, J. B.; Currier, R. P.; Torraco, D. J.; Vanderberg, L. A.; Wagner, G. L.; Gladen, P. D., *Applied and Environmental Microbiology*, 2003, 69, 2245.

102. Costas,M.; Chen,K.; QueJr. L., *Coordination Chemistry Reviews,* 2000, *200*, 517.

103. Bedia, E., *Chimica Acta Turcica*, 1990, 18, 267.

104. Veselinović, D. S.; Malešev, D., *Glasnik Hemijskog Društva Beograd*, 1978,43,545.

105. Milburn, R., *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77, 2064.

106. Jabalpurwala, K.; Milburn, K. E., *Journal of the American Chemical Society*, 1966, 88, 3224.

107. Desai, A. G.; Milburn, R. M., *Journal of the American Chemical Society*, 1969, 91, 1958.

108. Milburn, R., *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89,1967.

109. Ackermann, G.; Hesse, D.; *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1969, 368, 25.

110. Pajdowski, L.; Karwecka, Z., *Roczniki Chemii*, 1973, 47, 1113.

111. Veselinović, D. S.; El Inany, G., *Glasnik Hemijskog Društva Beograd*, 1971, 36, 165.

112. Ahmed, S. M., *Bulletin of the Faculty of Science, Assiut University, B: Chemistry*, 2003, 32, 29.

113. Obradović. M. V.; Veselinović, D. S.; Grahovac, Z. M., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 1995, 60, 681.

114. Obradović, M. V.; Veselinović, D. S.; Marković, D. A., *Glasnik Hemijskog Društva Beograd,* 1984, 49, 453.

115. Marković, D. A.; Veselinović, D. S., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 1988, 53, 197.

116. Shnaiderman, S. Ya.; Chernaya, N. V.; Kudra, O. K., *Zhurnal neorganicheskoi khimii,* 1967, 12, 2720.

117. Kuidao, L.; Weidong, C.; Qitao, L., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao,* 1993, 14, 71.

118. Yuhong, G.; Chunyu, L.; Qitao, L., *Chinese Journal of Chemistry*, 1992, 10, 122.

119. Ermer, J., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Anaysis*, 2001, 24, 755.

120. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F.J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, New York, 1996. (превод Школска књига , Загреб, 1999.)

121. Savić, J.; Savić, M., *Osnovi analitičke hemije*, Svjetlost, Sarajevo, 1981.

122. Thomsen, V.; Schatzlein, D.; Mercuro, D., *Spectroscopy, 2003,* 18, 112.

123. MacDougall, D.; Crummett, W. B., *Analytical Chemistry*, 1980, 52, 2242.

124. Milić, N.; Sovilj, S., *Kinetičko-termodinamički principi i mehanizam hemijskih reakcija,* NIK Beograd, 2000.

125. Krasnov, K. S., *Fiz. Him.,* V. Škola, Moskva, 1982.

Biografija s bibliografijom

Mr Snežana B. Tošić rođena je 17.09.1965.god. u Kraljevu. Od 1981. god. živi u Nišu.

Godine 1984. upisala je Filozofski fakultet u Nišu, Grupu za Hemiju i 1988. godine diplomirala sa prosečnom ocenom 9,28.

Poslediplomske studije je upisala školske 1990/91. na fakultetu za Fizičku hemiju u Beogradu i 1995. godine odbranila magistarski rad pod naslovom "Uticaj vrste kiseline na protonaciju hidroksibenzena".

1990. godine je izabrana za asistenta-pripravnika za predmet Fizička hemija I, a februara 1991. god. zasnovala radni odnos na Filozofskom fakultetu u Nišu, Grupa za Hemiju.

Februara 1996. godine je izabrana za asistenta za predmete Fizička hemija I i Fizička hemija II na studijskoj grupi za Hemiju Filozofskog fakulteta. Godine 2008. je izabrana u isto zvanje za užu naučnu oblast fizička hemija.

Učešće na projektima:

"Brza kinetika, termodinamika i struktura koloidnih i višekomponentnih sistema (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 1990. do 1995. godine)

"Ispitivanje sistema joni metala-aktivni fenolni ligandi" (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 1995. do 2000. godine)

"Razvoj novih metoda za određivanje niskih koncentracija supstanci u realnim uzorcima" (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 1995. do 2000. godine)

″Razvoj novih i poboljšanje postojećih analitičkih metoda za praćenje kvaliteta industrijskih proizvoda i životne sredine″ (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 2001. do 2005. godine)

"Razvoj i primena metoda za praćenje kvaliteta industrijskih proizvoda i životne sredine" (finansiran od strane Republike Srbije u periodu od 2006. do 2010. godine)

Publikacije:

Mirjana Obradović, Dragan Veselinović, Snežana Mitić, Zora Grahovac, Snežana Tošić:"Zbirka zadataka iz fizičke hemije", Niš, 1995.

Radovi objavljeni u vodećim časopisima međunarodnog značaja

1. Snežana S. Mitić, Gordana Ž. Miletić, Aleksandra N. Pavlović and Snežana B. Tošić, Kinetic spectrophotometric determination of chromium(VI) by oxidation of sodium pyrogallol-5-sulphonate by hydrogen peroxide, *Monatshefte fur Chemie (Chem. Month.)*, 135(8), 927-936, 2004.

2. Snežana S. Mitić, Slavica M. Sunarić, Snežana B. Tošić, Determination of streptomycin in a pharmaceutical sample based on its degradation by hydrogen peroxide in the presence of copper (II), *Anal. Sci*. 22 , 753-756, 2006.

3. Snežana Mitić, Gordana Miletić, Aleksandra Pavlović, Snežana Tošić, Emilija Pecev, Determination of Diclofenac Sodium in Commercial Pharmaceutical Formulations and Human Control Serum Using a Kinetic-Spectrophotometric Method, *Chem. Pharm. Bull.*, 55(10), 1423-1426, 2007.

4. Mitić Snežana S., Miletić Gordana Ž., Pavlović Aleksandra N., Tošić Snežana B., Sunarić Slavica M., Quantitative Analysis of Acetylsalicylic Acid in Commercial Pharmaceutical Formulations and Human Control Serum Using Kinetic Spectrophotometry, Acta Chimica Slovenica, 55(3), 508-515, 2008.

Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja

1. N. D. Miladinović, M. V. Obradović, D. S. Veselinović and S. B. Tošić, Sulphonational of monohydroxybenzene and determinatin of the acidity constans of 2-monosulohohydroxybenzene, *Spectroscopy Letters* 32 (3), 333, 1998.

2. D. S. Veselinović, M. V. Obradović and S. B. Tošić, Protonation constants of hydroxybenzenes in hydrochloric acid, *J. Serb. Chem. Soc.* 64 (9) 533-538 ,1999.

3. S. S. Mitić, G. Ž. Miletić, A. N. Petrović and S. B. Tošić, A kinetic determination of lysine in pharmaceutical sample, *J. Serb. Chem. Soc.*67(11) 783-792, 2002.

4. S. S. Mitić, G. Ž. Miletić, A. N. Petrović, S. B. Tošić, Kinetic determination of histidine in pharmaceutical sample, *Oxidation Comunications*, 27(2), 453-462, 2004.

5. S. B. Tošić, S.S. Mitić, M.V. Obradović, S. M. Sunarić, Kinetic determination of copper (II) using its catalytic effect on the oxidation of monosulphonic hydroquinone by hydrogen peroxide, *Oxidation Comunications* 27(3), 728-735, 2004. *(iz doktorske disertacije)*

6. M. V. Obradović, S. S. Mitić, S. B. Tošić and A. N. Pavlović, Spectrophotometric investigation of the Fe(III)-disulphonated hydroquinone complex, *J. Serb. Chem. Soc.*, 70(4), 651-659, 2005. *(iz doktorske disertacije)*

7. S. S. Mitić, S. M. Sunarić, S. B. Tošić, Kinetic determination of doxycycline in pharmaceutical sample, *Pharmacia* Vol.52, Issue 1-2, 24-26, 2005.

8. Zora M. Grahovac, Snežana S. Mitić, Emilija T. Pecev, Snežana B. Tošić, Kinetic Spectrophotometric determination of Co(II) ion by the oxidation of PONCEAU 4R by hydrogen peroxide, *J. Serb. Chem. Soc.* 71(2), 189-196, 2006.

9. Snežana S. Mitić, Gordana Ž. Miletić, Aleksandra N. Pavlović, Snežana B. Tošić and Dragan S. Velimirović, Development and evaluation of a kinetic-spectrophotometric method for determination of arginine, *J. Chin. Chem. Soc*., 54(1), 47-54, 2007.

10. Mitić Snežana, Živanović Valentina, Obradović Mirjana, Tošić Snežana, Pavlović Aleksandra, Catalytic kinetic spectrophotometric method for determination of phosphate ion, *Chin. J. Chem.*, 25(4), 531-534, 2007.

11. Snežana S. Mitić, Aleksandra N. Pavlović, Snežana B. Tošić, Biljana B. Arsić, Slavica M. Sunarić, Quantitative Determination of Glycine in Commercial Dosage Forms by Kinetic Spectrophotometry, *J. Anal. Chem.*, 64(7), 683-689, 2009.

Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja

1. D. S. Veselinović, M.V. Obradović, S. S. Mitić, S. B. Đorđević and J. S. Zakrzewska, Sulphonation of 1,2,3-trihydroxybenzene in concentrated sulphuric acid, *Journal of Applied Spectroscopy*, 62(6), 71-75, 1995.

2. S. S. Mitić, G. Ž. Miletić, Z. M. Grahovac, S. B. Tošić, A. N. Petrović, Determination of benzoate in solution by kinetic method, *Ukrain. Chem. J*., 69(7-8), 39-42, 2003.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini

1. S. Mitić, N. Miladinović, S. Đorđević, L. Marjanović, Određivanje sadržaja Cu(II) I Cr(VI) u povrću primenom kinetičke metode, Međunarodna konferencija ″Preventive engineering and living environment″, Niš, 1995., H6-1.

2. M. V. Obradović, S. S. Mitić, D. Č. Nasković, S. B. Djordjević, Ispitivanje sistema Fe(III)-sulfonisani produkt pirogalola, 3. Savetovanje društva fizikohemičara Srbije "Fizička hemija '96" sa medjunarodnim učešćem, Beograd, 1996., KJ-4, 329-330.

3. Snežana Tošić, Zora Grahovac, Natalija Miladinovic, Determination of Cd(II) in water, grass and cow milk, Risk technological systems and the environment, Risk 97, Niš, 1997., 231-232.

4. Mirjana Obradović, Natalija Miladinović, Snežana Tošić,Spectrophotometric Investigation of Fe(III) ion and Disulfo-1,3-dihydroxybenzene Complex, 4th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry "Physical Chemistry '98", Beograd, 1998., 5LP, 579-581.

5. M. V. Obradović, S. S. Mitić, S. B. Tošić, Spectrophotometric investigation of Fe(III)-sulphonated hydroquinone complex, 6th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry "Physical Chemistry 2002", Beograd, 2002., 720-722. *(iz doktorske disertacije)*

6. S. S. Mitić, M. V. Obradović and S. B. Tošić, A new kinetic method for determination of iron (III), 7th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry "Physical Chemistry 2004", Beograd, 2004., Proceedings, Volume I, C-25-P, 264-266. *(iz doktorske disertacije)*

7. S. S. Mitić, G. Ž. Miletić, A. N. Pavlović, S. B. Tošić, The new kinetic method for the determination of histidine, II Regional Symposium ″Chemistry and the enviroment″ Kruševac, 2003., I-30, 105-106.

8. T. Pecev, V. Stankov-Jovanović, V. Mitić and S. Tošić, Adsorption of textile dye blue CA-GW (bezema) on clinoptilolite and bentonite, II Regional Symposium ″Chemistry and the enviroment″ Kruševac, 2003., IV-31, 305-306.

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u celini

1. D. Veselinović, M. Obradović, Z. Grahovac, S. Đorđević, Spektri hidroksibenzena (fenola) i metoksibenzena (anisola) u mineralnim kiselinama iste vrednosti Hammett-ove funkcije, 1. Savetovanje Društva fizikohemičara Srbije ″Fizička hemija 92″, Beograd, 1992., SP-23p, 158-159.

2. D. Veselinović, Z. Grahovac, M. Obradović, S. Đorđević, Krive neutralizacije produkta A i B u puferskim smešama, 1. Savetovanje Društva fizikohemičara Srbije ″Fizička hemija 92″, Beograd, 1992., OP-21p, 287-288.

3. Dragan Veselinović, Mirjana Obradović, Snežana Đorđević, Natalija Miladinović, Spektrofotometrijsko ispitivanje sistema Fe(III)-sulfonisani produkt fenola, 2. Savetovanje Društva fizikohemičara Srbije ″Fizička hemija 94″, Beograd, 1994., KM-7, 363-364.

4. Dragan Veselinović, Mirjana Obradović, Snežana Đorđević, Natalija Miladinović, Spektrofotometrijsko ispitivanje sulfonisanog produkta monohidroksibenzena, 11. Jugoslovensko savetovanje o opštoj i primenjenoj spektroskopiji, Novi Sad, 1995., EL 6, 111-112.

5. D. Veselinović, M. Obradović, S. Đorđević, N. Miladinović, Determination of microelements in goat milk, I regional Symposium ″Chemistry and Environment″, V. Banja, 1995., I_p-20, 179-182.

6. S. S. Mitić, G. Ž. Miletić, M. V. Obradović and S. B. Đorđević, Kinetic determination of I^- in natural waters and in soil, I regional Symposium ″Chemistry and Environment″, V. Banja, 1995., I_p-15, 159-162.

7. M. Obradović, D. Veselinović, S. Mitić, S. Đorđević, Kinetičko određivanje fosfata u vodi, II Simpozijum ″Hemija i zaštita životne sredine″, V. Banja,1993., I-48, 139-140

8. Snežana Tošić, Zora Grahovac, Snežana Mitić, Odredjivanje sadržaja Cu(II) u kravljem mleku kinetičkom metodom, III Jugoslovenski simpozijum "Hemija i zaštita životne sredine" V. Banja, 1998., 1-40 (N), 133-134.

9. Zora Grahovac, Snežana Tošić, Natalija Miladinović, Određivanje sadržaja ukupnog gvožđa u kravljem mleku, travi i vodi, III Jugoslovenski simpozijum "Hemija i zaštita životne sredine" V. Banja, 1998., 2-24 (N), 197-198.

10. Snežana S. Mitić, Mirjana V. Obradović i Snežana B. Tošić, Kinetička metoda određivanja gvožđa, IV Jugoslovenski simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, Zrenjanin, 2001.,148-150. *(iz doktorske disertacije)*

11. Obradović V. M., Mitić S. S., Tošić B. S., Određivanje konstante protonovanja sulfonovanog produkta hidrohinona, Savetovanje ″Stanje i perspektive istraživanja i razvoja hemijske i mašinske industrije″, Kruševac, 2001., 205-208. *(iz doktorske disertacije)*

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu

1.Grahovac Z., Mitić S., Tošić S., N. Miladinović, Kinetic determination of manganese (II) in different natural samples,1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries "Chemical Science and Industry", Halkidiki, Greece, 1998., PO 473.

2. Obradović V. M., Tošić B. S., Grahovac M. Z., Spectrophotometric investigation of sulphonated phloroglucinol and Fe(III) ion complex, 2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries on Chemical Sciences for Sustainable Development, Halkidiki, Greece, 2000., PO211, 260.

3. S.S. Mitić, M. V. Obradović and S. B. Tošić, Kinetic determination of copper (II), 3nd International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Romania, 2002., OP011. *(iz doktorske disertacije)*

4. M. Obradović, S. Tošić, D. Velimirović, Iron (III)-monosulphonated hydroquinone complex. Analytical application, 5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Macedonia, 2006., Book of Abstracts, Vol.I, ACH-30, 76. *(iz doktorske disertacije)*

Radovi saopšteni na skupovima nacionalnog značaja štampani u izvodu

1. M. Obradović, D. Veselinović, S. Mitić, S. Đorđević: Kinetičko određivanje mikrokoličina As(III), VI Jugoslovenski simpozijum analitičke hemije, Sinopsisi radova, Sarajevo, 1991., 1.61.

2. M. Obradović, D. Veselinović, S. Đorđević i D. Stevanović, Kompleksi titana(IV) sa 1-naftolom u koncentrovanim rastvorima sumporne kiseline, XXXIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvod radova, Beograd, 1992., FH-20, 129.

3. D. Veselinović, M. Obradović, Z. Grahovac i S. Đorđević, Kiseli oblici sulfonisanih proizvoda 1-naftola i 1,2,3-trihidroksibenzena, IX Jugoslovenski kongres hemije i hemijske tehnologije, Izvod radova, Herceg Novi, 1992., II-37.

4. D. Veselinović, Z. Grahovac, M. Obradović, S. Đorđević, Ispitivanje kiselinsko-baznih osobina sistema produkta 1,3-dihidroksibenzena u 70% perhlornoj kiselini, IX Jugoslovenski kongres hemije i hemijske tehnologije, Izvod radova, Herceg Novi, 1992., II-112.

5. D. Veselinović, M. Obradović, Z. Grahovac i S. Đorđević, Spektri hidroksibenzena i metoksibenzena u H_3PO_4 i HNO_3, XXXV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvod radova, Beograd, (1993.), FH-13.

6. D. Veselinović, Z. Grahovac, M. Obradović, S. Đorđević, Kiseli oblici produkta B nastalog u interakciji 1,3-dihidroksibenzena i perhlorne kiseline, XXXV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvod radova, Beograd, 1993., FH-17.

7. D. Veselinović, M. Obradović, S. Đorđević, N. Miladinović, Sinteza i karakterizacija sulfonisanog produkta 1,3-dihidroksibenzena, XXXVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvod radova, Beograd, 1994., FH-22.

8. D. Veselinović, M. Obradović, Z. Grahovac i S. Đorđević, Ponašanje hidroksibenzena u rastvorima hlorovodonične kiseline, XXXVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvod radova, Beograd, 1994., FH-21, 165.

9. Z. Grahovac, D. Veselinović, M. Obradović, S. Đorđević, Karakterizacija čvrstih produkata (A i B) 1,3-dihidroksibenzena i 70% perhlorne kiseline, XXXVI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Izvod radova, Beograd, 1994., FH-25, 169.

10.S. S. Mitić, S. M. Sunarić, S. B. Tošić, Kinetic investigation of glycine oxidation by hydrogen peroxide in presence of cooper (II), XVIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Republic of Macedonia, 2004., Book of Abstracts, SSC-13, 266.

11. Mirjana V. Obradović, Snežana S. Mitić, Snežana B. Tošić, Fe(III)-disulphonated hydroquinone complex, XVIII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Republic of Macedonia, 2004., Book of Abstracts, ACE-19, 221. *(iz doktorske disertacije)*

12. Snežana B. Tošić, Snežana S. Mitić, Aleksandra N. Pavlović, Determination of diazepam by kinetic spectrophotometry, XX Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Republic of Macedonia, 2008., Book of Abstracts, ACE-29-E,99.

13. Snežana Mitić, Mirjana Obradović, Snežana Tošić, Aleksandra Pavlović, Određivanje olova u prirodnim vodama ICP-OES tehnikom, 5. Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine sa međunarodnim učešćem, Tara 2008., Knjiga izvoda p.36-7.